



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS  
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL  
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA

ANÁLISE MULTIOBJETIVO APLICADA AO TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE  
ATERRO SANITÁRIO POR PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO

YARA LUIZA BRASIL

BELO HORIZONTE

2018

YARA LUIZA BRASIL

ANÁLISE MULTI OBJETIVO APLICADA AO TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE  
ATERRO SANITÁRIO POR PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO.

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas  
Gerais como requisito parcial para obtenção do  
título de Engenheiro Ambiental e Sanitarista.

Orientador: Prof. DSc Wagner Guadagnin Moravia

BELO HORIZONTE

2018

BRASIL, Yara Luiza.

S---

Análise Multiobjetivo aplicada ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processos oxidativos avançados / Yara Luiza Brasil, - Registro: 2018.

86 f.; -- cm.

Orientdor: DSc Wagner Guadagnin Moravia.

Trabalho de conclusão de curso (graduação) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Engenharia Ambiental e Sanitária, 2018.

1. Análise Multiobjetivo. 2. Lixiviado de Aterro Sanitário. 3. Processos Oxidativos Avançados. I. Brasil, Yara Luiza. II. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. III. Análise Multiobjetivo aplicada ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processos oxidativos avançados.

CDD -----

YARA LUIZA BRASIL

ANÁLISE MULTIOBJETIVO APLICADA AO TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE  
ATERRO SANITÁRIO POR PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO.

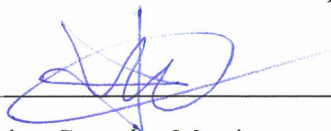
Trabalho de conclusão de curso apresentado ao  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas  
Gerais como requisito parcial para obtenção do  
título de Engenheiro Ambiental e Sanitarista.

Data da aprovação: 27/11/2018

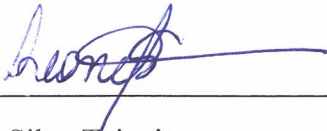
Banca Examinadora:



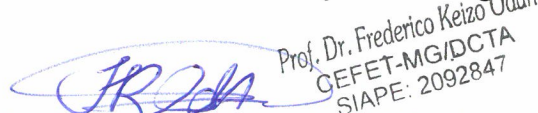
Wagner Guadagnin Moravia – Presidente da Banca Examinadora  
Prof. DSc – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais



Flávio Vinícius Cruzeiro Martins  
Prof. DSc – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais



Leonel da Silva Teixeira  
Prof. DSc – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais



Prof. Dr. Frederico Keizo Odan  
GEFET-MG/DCTA  
SIAPE: 2092847

Frederico Keizo Odan  
Prof. DSc – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

À Deus.

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, primeiramente, por todo amor, força e apoio durante essa jornada. Sem a sua presença e amor na minha vida nada disso teria acontecido.

Às mulheres da minha vida, Eva, Mônica e Yula pelo amor e força que vocês me proporcionam constantemente. Vocês são tudo para mim.

Ao meu companheiro Luiz pelo apoio e amor me dado diariamente, além de me servir como exemplo.

À minha amiga Camila, por todo carinho, companheirismo e parceria. Sua amizade foi imprescindível para que essa trajetória se tornasse especial.

Aos meus amigos de faculdade, principalmente Vera, Natália, Yuri e Amanda, pela força, risadas e carinho, os quais foram fundamentais para tornar essa jornada mais leve.

À minha Ana Flávia, pelo amor, carinho e apoio. Sua amizade é de extrema importância em minha vida.

Ao meu orientador, Wagner, pelas oportunidades, pela confiança depositada em mim para realização deste trabalho, e por todo apoio.

Aos professores Flávio e Fred, por terem se disponibilizado em me ajudar na realização deste trabalho, pela atenção e apoio. Saibam que isso foi importante para mim.

Aos meus professores, colegas de trabalho e todos os outros que de alguma forma estiveram comigo nesse caminho, agradeço por fazerem parte do meu crescimento profissional e pessoal.

## RESUMO

BRASIL, Yara Luiza, *Análise multiobjetivo aplicada ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processos oxidativos avançados*. 2018. 86f. Monografia (Engenharia Ambiental e Sanitária) – Departamento de Ciência e Tecnologia Ambiental, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018.

Lixiviado de aterro sanitário possui na sua composição compostos orgânicos de baixa biodegradabilidade, caracterizando-o como um efluente de característica recalcitrante. Uma alternativa de tratamento para este efluente é a utilização de técnicas avançadas, como os processos oxidativos avançados (POA). No que tange ao reagente de Fenton, ele está dentre as técnicas do POA que possuem maior remoção de matéria orgânica devido à utilização de catalisadores, apesar do processo ser limitado pela formação de lodo na etapa de coagulação, em detrimento da sua utilização. Desta forma, é relevante a aplicação da análise multiobjetivo, a qual possibilita a otimização simultânea de vários objetivos, pois é visto que além da eficiência do POA, no que diz respeito à remoção de matéria orgânica, existem outros fatores como a geração de sólidos que devem ser analisados, concomitantemente, para promover a eficácia no tratamento. Essa análise multiobjetivo pode ser feita através da superposição de superfícies de respostas geradas a partir de um planejamento fatorial; ou pelo método da ponderação, onde as funções objetivos são combinadas em uma única função escalar com a adoção de pesos para cada função. Neste contexto, o objetivo do trabalho consistiu em aplicar técnicas de análise multiobjetivo para os resultados obtidos no tratamento de lixiviado bruto por POA, com base nos objetivos: maximização da remoção matéria orgânica em termos de Demanda Química de Oxigênio (DQO), e minimização da geração de lodo em termos de Sólidos Totais (ST). A superposição das superfícies de resposta demonstrou que é possível atingir, simultaneamente, esses objetivos com as mesmas condições dos fatores operacionais do processo, sendo  $H_2O_2 = 15,84$  g/L,  $Fe = 3,0$ , e  $pH = 3,8$ . Além disso, a aplicação do método da ponderação permitiu observar que os objetivos são conflitantes, ou seja, a melhoria de um decorre em função da degradação do outro. A aplicação da análise multiobjetivo demonstrou que essa ferramenta pode contribuir para o tratamento do lixiviado de aterro sanitário, no que concerne à escolha dos fatores operacionais a serem empregados considerando múltiplos objetivos.

**Palavras-chave:** Lixiviado de aterro sanitário. Processos oxidativos avançados.  
Análise multiobjetivo.



## ABSTRACT

BRASIL, Yara Luiza, *Multiobjective analysis applied to the treatment of landfill leachate by advanced oxidative processes*. 2018. 86f. Undergraduate dissertation (Sanitation and Environmental Engineering degree) – Departamento de Ciência e Tecnologia Ambiental, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018.

Landfill leachate has in its composition low biodegradability elements, characterizing it as a refractory effluent. An alternative treatment for this effluent is the use of advanced techniques such as advanced oxidative processes (POA). Regarding the Fenton reagent, it is among the POA techniques that have greater organic matter removal due to the catalysts use, although the process is limited by the sludge formation in the coagulation stage, to the detriment of its use. In this way, it is relevant to apply the multiobjective analysis, which allows the simultaneous several objectives optimization, since it is seen that besides the POA efficiency, with respect to the organic matter removal, there are other factors such as the solids generation that should be analyzed concomitantly to promote treatment efficacy. This multiobjective analysis can be done by superposing responses surfaces generated from a factorial planning; or by the weighting method, where the objective functions are combined into a single scalar function with the weights adoption for each function. In this context, this work aims to apply multiobjective analysis techniques to the results obtained in the raw leachate treatment by POA, based on the objectives: organic matter removal maximization in Chemical Oxygen Demand (COD) terms, and generation Total Solids (ST) minimization. The response surfaces overlapping has shown that it is possible to achieve these objectives simultaneously with the same operating process conditions, with  $H_2O_2 = 15,84$  g/L,  $Fe = 3,0$ , e  $pH = 3,8$ . In addition, the weighting method application allowed to observe that the objectives are conflicting, that is, the improvement of one results on degradation of other. The multiobjective analysis application showed that this tool can contribute to the landfill leachate treatment, as regards the operational factors choice to be employed considering multiple objectives.

Keywords: Landfill leachate. Advanced oxidative processes. Multiobjective analysis.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação gráfica para um problema de minimização.....	32
Figura 2 - Representação codificada dos ensaios experimentais no Planejamento Composto Central.....	35
Figura 3- Conjunto de Pareto.....	37
Figura 4- Representação do espaço de busca e o correspondente espaço de soluções...	38
Figura 5- Fluxograma das etapas metodológicas do estudo.....	43
Figura 6 – Diagrama esquemático do POA/Fenton.....	44
Figura 7 - Fluxograma das etapas da análise multiobjetivo do estudo.....	47
Figura 8 - (a) Efeitos dos fatores operacionais para remoção de DQO (%) e (b) geração de ST (%)......	56
Figura 9 - Gráfico de Cubo para (a) remoção de DQO (%) e (b) geração de ST (%). ...	58
Figura 10 - (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de contorno para eficiência de remoção de DQO em função das concentrações de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e Fe. ....	62
Figura 11 - (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de contorno para eficiência de remoção de DQO em função da concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e pH. ....	63
Figura 12 - (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de contorno para eficiência de remoção de DQO em função da concentração de Fe e pH.....	64
Figura 13 - (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de contorno para geração de lodo em termos de ST em função das concentrações de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e Fe.....	66
Figura 14 - (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de contorno para geração de lodo em termos de ST em função da concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e pH. ....	67
Figura 15 - (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de contorno para geração de lodo em termos de ST em função da concentração de Fe e pH.....	68
Figura 16 - (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de contorno para os escores da eficiência de remoção de DQO e geração de ST em função das concentrações de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e Fe. ....	71
Figura 17 - (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de contorno para os escores da eficiência de remoção de DQO e geração de ST em função da concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e pH. ....	72
Figura 18 - (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de contorno para os escores da eficiência de remoção de DQO e geração de ST em função da concentração de Fe e pH. ....	73

Figura 19 – Frente Pareto obtido pelo método da ponderação.....	75
Figura 20 - Custo do tratamento em relação a remoção de DQO (%)......	76

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Variação das características de lixiviados gerados em aterros sanitários brasileiros. ....	24
Tabela 2 – Biodegradabilidade do lixiviado de aterro sanitário. ....	26
Tabela 3 - Níveis de variação dos fatores do PF 2 <sup>3</sup> para a determinação dos efeitos no POA. ....	44
Tabela 4 – Condições do PF 2 <sup>3</sup> empregadas nos ensaios de POA para determinação dos efeitos dos fatores operacionais. ....	45
Tabela 5- Níveis de variação dos fatores do DCCR 2 <sup>3</sup> para os ensaios de POA. ....	46
Tabela 6 – Condições operacionais do DCCR 2 <sup>3</sup> empregadas nos ensaios de POA. ....	46
Tabela 7 - Escores para os intervalos das variáveis respostas. ....	49
Tabela 8 - Escores dos intervalos do escore final. ....	50
Tabela 9 - Caracterização físico-química do lixiviado bruto. ....	54
Tabela 10 – Condições operacionais e valores das respostas analíticas obtidas no PF 2 <sup>3</sup> empregado nos ensaios de POA. ....	55
Tabela 11- Condições operacionais e valores das respostas analíticas obtidas pelo DCCR 2 <sup>3</sup> empregado nos ensaios de POA. ....	60
Tabela 12 - Escores para a remoção de DQO, geração de ST e DQO+ST. ....	70
Tabela 13 – Resultados das funções objetivos para os métodos analisados. ....	77

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Definições e exemplos dos subgrupos de métodos de resolução de problemas MOO.....	40
--	----

## LISTA DE SIGLAS

CE – Condutividade Elétrica

CERH – Conselho Estadual de Recursos Hídricos

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COPAM – Conselho de Política Ambiental

COT – Carbono Orgânico Total

CTRS-BR-040 – Central de Tratamento de Resíduos Sólidos da BR-040

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DCCR – Delineamento Central Composto Rotacional

DN – Deliberação Normativa

DQO – Demanda Química de Oxigênio

MOO – *Multi-objective Optimization*

MSR – Metodologia de Superfície de Resposta

NBR – Norma Brasileira

NMP – Número Mais Provável

PD – Programação Dinâmica

PF – Planejamento Fatorial

PL – Programação Linear

PNL – Programação Não Linear

POA – Processos Oxidativos Avançados

PSM – Processos de Separação por Membranas

PTFE – Politetrafluoretileno

RSU – Resíduos Sólidos Urbanos

SOO - *Single Objective Optimization*

SST – Sólidos Suspensos Totais

ST – Sólidos Totais

TDH – Tempo de Detenção Hidráulica

UV – Radiação Ultravioleta

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$  – Reagente de Fenton

$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}/\text{UV}$  – Foto-Fenton

$\text{N-NH}_3$  – Nitrogênio Amiacal

$\cdot\text{OH}$  – Radical Hidroxila

$\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  – Fotodegradação Assistida por Peróxido de Hidrogênio



## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	19
2	OBJETIVOS.....	21
2.1	Objetivo geral .....	21
2.2	Objetivos específicos .....	21
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	22
3.1	Lixiviado de aterro sanitário .....	22
3.2	Definição e características do lixiviado de aterro sanitário .....	23
3.3	Tratamento do lixiviado de aterro sanitário .....	24
3.3.1	Alternativas de tratamento .....	26
3.3.2	Processos Oxidativos Avançados (POA) .....	28
3.4	Otimização .....	30
3.4.1	Planejamento de experimentos.....	33
3.4.2	Otimização multiobjetivo .....	36
3.4.1.2	Método da ponderação.....	41
4	METODOLOGIA .....	43
4.1	Amostragem.....	43
4.2	Origem dos dados da pesquisa.....	43
4.3	POA/Fenton ( $H_2O_2/Fe$ ) .....	44
4.3.1	Efeitos dos fatores operacionais no processo - Planejamento Fatorial .....	44
4.3.2	Delineamento Central Composto Rotacional.....	45
4.4	Análise Multiobjetivo .....	46
4.4.1	Objetivos de interesse.....	47
4.4.2	Modelagem das funções objetivo .....	48
4.4.3	Análise multiobjetivo – superposição de superfícies de resposta .....	49
4.4.3.1	Superfícies de resposta para as respostas de interesse.....	49

4.4.3.2 Superposição das superfícies de resposta .....	49
4.4.4 Análise multiobjetivo – Método da ponderação .....	51
4.5 Custos operacionais do processo .....	52
4.6 Comparativo entre superposição de superfície de resposta e método da ponderação .....	53
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	54
5.1 Caracterização físico-química do lixiviado bruto .....	54
5.2 Avaliação do POA .....	55
5.2.1 Análise dos efeitos dos fatores operacionais no processo.....	55
5.2.2 Delineamento Central Composto Rotacional (DCCR) .....	59
5.2.3 Análise das respostas consideradas no processo .....	61
5.2.3.1 Remoção de DQO.....	61
5.2.3.2 Geração de ST .....	65
5.3 Análise multiobjetivo – superposição de superfícies de resposta.....	69
5.4 Otimização multiobjetivo – Método da ponderação.....	75
5.5 Comparativo entre superposição de superfície de resposta e método da ponderação .....	77
6 CONCLUSÃO .....	79
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	80
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	81
APÊNDICE .....	86

## 1 INTRODUÇÃO

Lixiviado de aterro sanitário possui na sua composição compostos orgânicos de baixa biodegradabilidade, caracterizando-o como um efluente de característica refratária. O seu descarte inadequado sem tratamento prévio pode causar problemas ambientais como eutrofização dos corpos d'água nos corpos receptores; toxicidade para biota presente no solo e comunidades aquáticas atingidas; e diminuição do oxigênio dissolvido. Dessa forma, é de suma importância a implementação de sistemas de tratamento para promover a proteção ambiental e condições sanitárias adequadas para a população. Uma alternativa de tratamento para este efluente é a utilização de técnicas avançadas, como os processos oxidativos avançados (POA).

Segundo Moravia, Lange e Amaral (2011) o POA consiste na produção de radicais hidroxilas ( $\cdot\text{OH}$ ) a partir de um oxidante forte altamente reativo para a mineralização completa, produzindo gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ) e água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), ou degradação parcial aumentando a biodegradabilidade de vários poluentes orgânicos.

No que tange ao reagente de Fenton, ele está dentre as técnicas do POA que possuem maior remoção de matéria orgânica devido à utilização de catalisadores, substâncias que aumentam a velocidade da reação para se atingir o equilíbrio químico sem sofrerem alteração química. Óxidos de ferro são catalisadores efetivos na oxidação catalítica com peróxido de hidrogênio (DANTAS *et al.*, 2006).

Além disso, o ferro e peróxido de hidrogênio são as duas substâncias químicas principais que determinam as condições de operação do processo e também sua eficiência (DOMÈNECH *et al.*, 2001; ZHANG *et al.*, 2005 *apud* MORAIS 2005). Apesar da elevada eficiência apresentada pelo processo, ele é limitado pela faixa de pH requerida, e principalmente pela formação de lodo na etapa de coagulação, em detrimento da utilização do catalisador (AMORIM, 2007).

Diante o exposto, é visto que além da eficiência do processo, no que diz respeito à remoção de matéria orgânica, existem outros fatores como a geração de sólidos, que devem ser analisados, concomitantemente, para promover a eficácia no tratamento de lixiviado de aterro sanitário.

A otimização multiobjetivo possibilita a otimização simultânea de vários objetivos, os quais não podem ser facilmente comparados entre si. Ressalta-se que a aplicabilidade de métodos e modelos que levem em consideração múltiplos objetivos justifica-se uma vez que os problemas reais são intrinsecamente multidimensionais, sendo adequada a consideração de múltiplos eixos de avaliação na obtenção de soluções (GASPAR-CUNHA, TAKAHASHI e ANTUNES, 2012).

Existem várias técnicas de otimização multiobjetivo, tendo como exemplo o método da ponderação. Neste método são atribuídos pesos para as funções objetivo visando a geração de um conjunto de soluções não-dominadas.

Diferente da otimização multiobjetivo, uma análise multiobjetivo pode ser feita através da superposição de superfícies de resposta obtidas por um planejamento experimental, em que são atribuídos escores para cada objetivo considerado, e posteriormente, é feito um novo escore considerando os objetivos de forma simultânea.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Aplicar técnicas de análise multiobjetivo para os resultados obtidos no tratamento de lixiviado por POA, com base nos objetivos de interesse considerados.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Discutir os dados obtidos no processo de caracterização do lixiviado bruto;
- Apontar e justificar os objetivos de interesse a serem avaliados nas técnicas de análises multiobjetivo a partir dos dados gerados após o tratamento do lixiviado por POA/Fenton;
- Selecionar e aplicar técnicas de análise multiobjetivo no contexto da pesquisa; e
- Confrontar e avaliar os resultados provenientes das técnicas utilizadas.

### **3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

#### **3.1 Lixiviado de aterro sanitário**

Segundo a norma brasileira NBR-10004/2004 resíduos sólidos são resíduos nos estados sólido e semissólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Também são resíduos, de acordo com essa definição, os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água ou gerados em equipamentos de controle de poluição, qualquer líquido que seja inviável seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou que as tecnologias disponíveis são técnica e economicamente inviáveis.

Os resíduos sólidos urbanos (RSU) são aqueles advindos de atividades domésticas residenciais (urbanas ou rurais), comércios, órgãos públicos equiparados aos resíduos domésticos e aqueles gerados em serviços públicos de limpeza urbana, originários da varrição, limpeza de logradouros, vias públicas e outros serviços de limpeza urbana (FUNASA, 2014). Esses RSU têm um elevado potencial poluidor das cidades, e conseqüentemente, devem ser promovidas técnicas de gerenciamento no que tange ao tratamento e a destinação final dos mesmos, visando a preservação do meio ambiente e a segurança da saúde pública.

Conforme a norma brasileira NBR-8419/1992, o aterro sanitário é uma técnica de disposição de resíduos no solo, sem causar danos à saúde pública e à sua segurança, minimizando os impactos ambientais, utilizando princípios de engenharia para confinar os resíduos sólidos à menor área possível e reduzi-los ao menor volume permissível.

Apesar dos RSU serem acondicionados em aterros sanitários, isso não assegura que estejam inativos, uma vez que eles sofrem influências dos agentes naturais (chuva e microrganismos) e das condições de confinamento. Isso faz com que sejam ativados os processos bioquímicos de transformação, sendo que a digestão da matéria orgânica pode ocorrer tanto por processos anaeróbios quanto por aeróbios. A bioconversão da matéria orgânica em formas solúveis e gasosas é o principal fator da degradação dos resíduos, levando assim à formação de biogás e lixiviado (CASTILHOS JR *et al.*, 2003; MARQUES, 2001).

Embora o aterro sanitário seja considerado uma técnica adequada sob o aspecto ambiental, os subprodutos gerados precisam ser drenados, coletados e tratados de maneira eficaz para que não sejam dispostos no meio ambiente acarretando prejuízos ao ar, solo e corpos d'água.

### 3.2 Definição e características do lixiviado de aterro sanitário

Lixiviado de aterro sanitário pode ser definido como o líquido proveniente da umidade dos resíduos; da água presente na matéria orgânica dos resíduos; da água de infiltração na camada de cobertura; dos produtos resultantes da degradação biológica da matéria orgânica presente; e dos materiais dissolvidos na massa de resíduos (MORAVIA, LANGE e AMARAL, 2011).

O lixiviado, também conhecido como chorume ou percolado, possui na sua composição elementos de baixa biodegradabilidade, caracterizando-o como um efluente de característica refratária. Seu descarte inadequado sem tratamento prévio pode causar problemas ambientais como eutrofização dos corpos d'água nos corpos receptores, toxicidade para biota presente no solo e comunidades aquáticas atingidas, além da diminuição do oxigênio dissolvido.

Esse líquido possui na sua composição uma mistura de substâncias orgânicas e inorgânicas, variadas espécies de microrganismos e compostos na forma dissolvida ou coloidal (ANDRADE, 2002 *apud* MORAVIA, 2010). Por ser proveniente da degradação de uma gama de resíduos, sua composição líquida se divide em quatro grupos distintos de poluentes: (a) material orgânico dissolvido (ácidos graxos voláteis e compostos orgânicos refratários como ácidos húmicos e fúlvicos), (b) macro componentes inorgânicos ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ), (c) metais pesados ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ), e (d) compostos orgânicos xenobióticos originários de resíduos domésticos e químicos presentes em baixas concentrações (hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, pesticidas, entre outros) (CHRISTENSEN *et al.*, 1994 *apud* KJELDSEN *et al.*, 2002 *apud* REIS, 2014).

Segundo Reinhart e Grosh (1998), as características do lixiviado são variáveis, as quais dependem da composição dos resíduos sólidos, da taxa de precipitação, hidrologia do local, compactação, design da cobertura, idade dos resíduos, procedimentos de amostragem, interação do lixiviado com o meio ambiente e projeto e

operação do aterro sanitário. Na Tabela 1 é apresentada a composição do lixiviado para os principais aterros brasileiros, os quais é um indicativo das possíveis variações encontradas nesse efluente para diferentes aterros no Brasil.

Tabela 1 - Variação das características de lixiviados gerados em aterros sanitários brasileiros.

Parâmetros	Faixa Máxima	Faixa Mais Provável	FVMP (%)
DBO (mg L <sup>-1</sup> )	< 20 - 30.000	< 20 - 8.600	75
DQO (mg L <sup>-1</sup> )	190 - 80.000	190 - 22.300	83
pH	5,7 - 8,6	7,2 - 8,6	78
Nitrogênio Total (mg L <sup>-1</sup> )	80 - 3.100	Não há	-
Nitrogênio Amoniacal (mg L <sup>-1</sup> )	0,4 - 3.000	0,4 - 1.800	72
Nitrito (mg L <sup>-1</sup> )	0 - 50	0 - 15	69
Nitrato (mg L <sup>-1</sup> )	0 - 11	0 - 3,5	69
Condutividade (µS/cm <sup>2</sup> )	2.950 - 2.500	2.950 - 17.660	77
Cloreto (mg L <sup>-1</sup> )	500 - 5.200	500 - 3.000	72
Sulfato (mg L <sup>-1</sup> )	0 - 5.400	0 - 1.800	77
Sólidos Totais (mg L <sup>-1</sup> )	3.200 - 21.900	3.200 - 14.400	79
Sólidos Totais Voláteis (mg L <sup>-1</sup> )	2.100 - 14.500	2.100 - 8.300	74

Legenda: FVMP: Frequência de ocorrências dos valores mais prováveis.

Fonte: Adaptado de Souto e Povinelli, 2007.

A característica de lixiviado antigo deve-se à sua elevada composição recalcitrante, a qual dificulta ou impossibilita a sua degradação por microrganismos. A recalcitrância de chorume de aterro sanitário está inerente à presença de substâncias húmicas, que são compostos de elevada massa molecular e estrutura complexa.

### 3.3 Tratamento do lixiviado de aterro sanitário

O lixiviado de aterro sanitário possui alto potencial poluidor em detrimento dos altos valores de matéria orgânica e presença de substâncias tóxicas, prejudicando a fauna, flora e a saúde humana (TCHOBANOGLIOUS *et al.* 1993 *apud* MANNARINO, 2013). Dessa forma, é de suma importância a implementação de sistemas de tratamento para promover a proteção ambiental e condições sanitárias adequadas para a população.

O tratamento do lixiviado é um dos principais desafios dos projetos de aterro sanitário, devido à variação das suas características físico-químicas. Além disso, a maioria dos aterros brasileiros não possui nenhum tipo de tratamento para o lixiviado ou o trata de maneira ineficiente (MANNARINO *et al.*, 2006).

Se comparado com o tratamento de água e esgoto, o tratamento de lixiviado é algo novo já que o primeiro é estudado cientificamente desde o século XIX. Os



engenheiros sanitaristas não só no Brasil, mas no mundo todo, optaram pelo uso das mesmas técnicas e parâmetros de projeto de esgoto doméstico para tratar o lixiviado, apesar de suas características serem distintas (GOMES *et al.*, 2009).

No que tange ao lançamento de efluentes em corpos d'água e manutenção da qualidade em corpos hídricos, a legislação brasileira é restritiva. Tendo em vista as características do lixiviado de aterro sanitário, dificilmente um tratamento simplificado irá enquadrá-lo na legislação, sendo necessária a utilização de técnicas mais avançadas.

A Resolução n° 430, de 13 de maio de 2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) que dispõe sobre as “condições e padrões de lançamento de efluentes”, complementa e altera a Resolução CONAMA n° 357, de 17 de março de 2005. O artigo 16 desta resolução descreve as condições e padrões de lançamento de efluentes (exceto efluente sanitário), as quais o lixiviado de aterros sanitários municipais devem atender.

Em Minas Gerais, a legislação que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes é a Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG n° 01, de 05 de maio de 2008, a qual foi definida pelo Conselho Estadual de Política Ambiental (COPAM) e o Conselho Estadual de Recursos Hídricos de Minas Gerais (CERH-MG). No artigo 29, parágrafo 4°, inciso VIII encontra-se o padrão para lançamento de Demanda Química de Oxigênio (DQO). Já no artigo. 29, parágrafo 5°, encontra-se o padrão de lançamento para nitrogênio amoniacal (N-NH<sub>3</sub>) total. O lixiviado de aterros sanitários municipais devem apresentar DQO até 180 mg L<sup>-1</sup> ou tratamento com eficiência de redução em no mínimo 55% e média anual igual ou superior a 65%, além de concentração máxima de N-NH<sub>3</sub> de 20 mg L<sup>-1</sup>.

Um dos parâmetros que influenciam na escolha do tipo de tratamento para o lixiviado é a relação da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e a DQO (DBO/DQO), que mostra o seu grau de biodegradabilidade (Tabela 2). Caso a relação seja alta, há a predominância de matéria orgânica biodegradável, sendo então indicados tratamentos biológicos. Porém, quando a relação é baixa, a presença de matéria orgânica refratária é predominante, sendo mais adequados os tratamentos fundamentados em processos físico-químicos.

Tabela 2 – Biodegradabilidade do lixiviado de aterro sanitário.

Relação DBO/DQO	
> 0,5	Lixiviado biodegradável
< 0,1	Lixiviado pouco biodegradável

Fonte: Adaptado de Fernandez-Vinã, 2000 *apud* Lins, 2003.

Os sistemas de tratamento biológico convencionais são os mais utilizados no Brasil. Entretanto, esses sistemas apresentam baixo desempenho, visto que os parâmetros utilizados para o dimensionamento desses sistemas foram baseados em parâmetros definidos para tratamento de esgoto sanitário (FERNANDES *et al.*, 2006).

### 3.3.1 Alternativas de tratamento

De acordo com Renou *et al.* (2008), os tratamentos de lixiviado de aterros sanitários podem ser divididos em três principais grupos: (a) transferência de lixiviados: reciclagem e tratamento com esgoto doméstico, (b) biodegradação: processos anaeróbios e aeróbios e (c) físico-químico: oxidação química, adsorção, precipitação química, coagulação/floculação, sedimentação/flotação e remoção de ar.

Uma solução para o tratamento do lixiviado é misturá-lo com o esgoto doméstico, devido à fácil manutenção e baixo custo operacional. Contudo, essa forma de tratamento tem sido questionada, pois a presença de compostos inibidores orgânicos com baixa biodegradabilidade e metais pesados no lixiviado fazem com que a eficiência do tratamento do esgoto seja reduzida (CEÇEN e AKTAS, 2004; AHN *et al.*, 2002 *apud* RENOUE *et al.*, 2008).

Segundo Moravia (2010), os tratamentos biológicos são utilizados não apenas para tratar efluentes sanitários, mas também efluentes em geral. Esses processos são baseados na nutrição dos microrganismos com substrato poluente, os quais podem ser aeróbios ou anaeróbios, dependendo do acceptor de elétrons disponível no meio.

Em processos aeróbios os microrganismos consomem a matéria orgânica como fonte de energia, na presença de oxigênio. Além disso, há a oxidação do nitrogênio amoniacal em nitrato ou biomassa. Já nos processos anaeróbios os microrganismos são cultivados na ausência de oxigênio, enquanto os compostos orgânicos são convertidos em CO<sub>2</sub> e gás metano (CH<sub>4</sub>) e outros produtos metabólicos como produtos finais.

O tratamento biológico pode ser indicado para lixiviados com as seguintes características: elevada DQO (acima de 10.000 mg L<sup>-1</sup>), baixas concentrações de nitrogênio amoniacal, relação DBO<sub>5</sub>/DQO entre 0,4 e 0,8 e elevada concentrações de ácidos graxos voláteis de baixa massa molar (FORGIE, 1988 *apud* BRITO, 2013).

Os tratamentos físico-químicos revelaram-se adequados não apenas para a remoção de substâncias recalcitrantes de lixiviados estabilizados, mas também como refinamento para lixiviados tratados biologicamente (KURNIAWAN, LO e CHANG, 2006). Em contrapartida, os tratamentos físico-químicos convencionais requerem, geralmente, a adição de mais compostos químicos em um meio que já se encontra agressivo, além de apresentar alto custo operacional quando comparados a tratamentos biológicos (MORAVIA, 2010).

As técnicas físico-químicas são indicadas para lixiviados antigos, os quais apresentam as seguintes características: DQO variando de 1.500 a 3.000 mg L<sup>-1</sup>, relação DBO<sub>5</sub>/DQO menor que 0,1, elevada concentração de nitrogênio amoniacal e baixa concentração de ácidos graxos voláteis (FORGIE, 1988 *apud* BRITO, 2013).

Os processos físico-químicos mais utilizados no Brasil são: coagulação-floculação; precipitação química; adsorção; evaporação; e remoção por arraste. No que tange ao tratamento biológico de lixiviados, os processos mais usuais no Brasil são os sistemas de lodos ativados; variações de lagoas de estabilização; filtros biológicos; reatores anaeróbios; e processo de recirculação realizado no próprio aterro (JUCÁ, 2002; CASTILHOS JR. *et al.*, 2006 *apud* MORAVIA, 2010).

Os tratamentos biológicos convencionais e os tratamentos físico-químicos clássicos têm sido considerados durante muitos anos tecnologias adequadas para o tratamento de lixiviados de aterro sanitário. Entretanto, com o endurecimento dos padrões de lançamento presente nas legislações da maioria dos países e o envelhecimento dos aterros com lixiviados cada vez mais estabilizados, os tratamentos convencionais (biológico e físico-químico) não são suficientes para reduzir completamente o impacto negativo dos lixiviados no meio ambiente (RENOU *et al.*, 2008). Uma alternativa para este tipo de efluente é a utilização de técnicas avançadas, como exemplo, os processos oxidativos avançados (POA).

### 3.3.2 Processos Oxidativos Avançados (POA)

O POA surgiu como alternativa para o tratamento de efluentes industriais. Alguns processos são conhecidos há muito tempo, contudo, só na década de 90 foram realizados estudos específicos para tratamento de resíduos.

Essa técnica de tratamento consiste na produção de radicais hidroxilas ( $\cdot\text{OH}$ ) a partir de um oxidante forte altamente reativo, para a mineralização completa produzindo  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , ou degradação parcial aumentando a biodegradabilidade, de vários poluentes orgânicos (MORAVIA, LANGE e AMARAL, 2011). O tratamento de lixiviado por POA se justifica pela presença de compostos recalcitrantes, tóxicos e baixa biodegradabilidade desse efluente, o que torna dificultoso a aplicação de tratamento biológico (REIS, 2014).

Esse processo pode ser usado como um pré ou pós-tratamento, podendo ser conjugado com sistemas convencionais de tratamento. Existem variações de POA no que concerne a utilização de raios UV, produção do radical hidroxila a partir do peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), ou a combinação entre eles. Os mais usuais são: fotodegradação direta, fotodegradação assistida por peróxido de hidrogênio ( $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ), reagente de Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$ ) e foto-Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}/\text{UV}$ ).

O peróxido de hidrogênio é um oxidante versátil, superior a outros compostos como dióxido de cloro ( $\text{Cl}_2$ ) e permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ), por exemplo, podendo ser convertido em radicais hidroxilas através da catálise, na presença ou ausência de irradiação (MORAVIA, 2010).

Segundo Moravia, Brasil e Amaral (2017), os POAs dependem de fatores condicionantes para a geração do radical hidroxila e são fortemente influenciados pelo pH do meio e concentração de peróxido de hidrogênio no processo, sendo que os processos de reagente de Fenton e foto-Fenton destaca-se, além dos fatores condicionantes descritos, a relação entre a massa molar de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e catalisador presente.

A concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  vai depender da quantidade de matéria orgânica presente no sistema para a formação do radical hidroxila e, conseqüentemente, oxidação da matéria orgânica. Com relação à dosagem de ferro (Fe), ela não deve ser muito elevada para evitar a formação excessiva de lodo e à necessidade de uma etapa adicional no processo para a remoção dos íons ferrosos. Além disso, o pH é importante devido

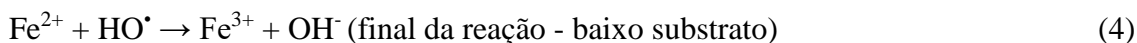
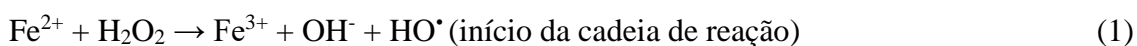
principalmente a estabilidade dos reagentes empregados, pois tanto o  $\text{H}_2\text{O}_2$  quanto os íons ferrosos são mais estáveis em pH ácido (MOREIRA, 2009; KIM *et al.*, 1997; KUO, 1992).

Rocha *et al.* (2010) aplicou o POA do tipo UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  para tratamento de lixiviado do Aterro Sanitário Metropolitano Oeste de Caucaia em Fortaleza, pós tratamento por duas lagoas anaeróbias em série e uma facultativa. Foram utilizados dois fotorreatores: o fotorreator A de 64 mL com uma lâmpada germicida de 8 W localizada no seu interior; e o fotorreator B com volume útil de 453 mL, com 7 lâmpadas germicidas (UV) de 15 W. O fotorreator B apresentou melhores resultados com remoção de DQO superior a 90% no tempo de 60 minutos com vazão de 1500 mL/h.

A utilização de processos oxidativos avançados, principalmente aqueles baseados no reagente de Fenton, são eficientes e potencialmente viáveis economicamente já que os equipamentos e reagentes necessários não requerem altos investimentos. Estes processos apresentam completa descoloração e mineralização parcial ou total dos compostos orgânicos presentes no lixiviado em um curto tempo de reação (MORAVIA, 2010).

Além disso, o reagente de Fenton está dentre as técnicas do POA que possuem maior remoção de matéria orgânica devido à utilização de catalisadores, substâncias que aumentam a velocidade da reação para se atingir o equilíbrio químico sem sofrerem alteração química. Óxidos de ferro são catalisadores efetivos na oxidação catalítica com peróxido de hidrogênio (DANTAS *et al.*, 2006).

As reações 1 a 4 mostram de forma simplificada o mecanismo de reação da decomposição catalítica do  $\text{H}_2\text{O}_2$  por sais de ferro, em meio ácido (DENG e ENGLEHARDT, 2006 *apud* MORAVIA, LANGE e AMARAL, 2011).



Segundo Lucas e Peres (2006), o íon  $\text{Fe}^{2+}$  inicia e catalisa a decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  resultado na geração de radicais hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ). Em seguida, esses radicais são capazes de atacar rapidamente os substratos orgânicos (RH) e promover a decomposição química.

Hermosilla, Cortijo e Huang (2009) realizou um estudo comparativo entre o reagente de Fenton e o foto-Fenton, e observaram que o processo de Fenton foi capaz de remover 70% da DQO para lixiviados mais antigos e 80% para lixiviado de aterro mais jovem. Nas condições ideais do processo de fenton convencional, a aplicação de luz UV não aumentou significativamente a remoção de DQO e Carbono Orgânico Total (COT).

### 3.4 Otimização

Otimização significa encontrar valores das variáveis de decisão que corresponde ao máximo ou o mínimo de um ou mais variáveis resposta. É visto que a otimização, de forma qualitativa, está presente na vida diária das pessoas como exemplos, em tomada de decisões importantes, viajar de um lugar para outro e o gerenciamento do tempo, além encontrar a melhor combinação entre estudo e trabalho (RANGAIAH, 2008).

Segundo Edgar, Himmelblau e Ladson (2001), um exemplo de problema de otimização aplicado à engenharia pode ser descrito em um processo, o qual pode ser representado por equações ou por dados experimentais. Em um problema de objetivo único, como exemplo minimizar o custo, deseja-se encontrar os valores das variáveis no processo que forneça o melhor valor do objetivo proposto.

Um problema típico de otimização pode ser representado da seguinte forma:

$$\text{Min ou Máx } f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (5)$$

satisfazendo

$$g_1(x_1) \{ \leq \equiv \geq \} b_1$$

$$g_2(x_2) \{ \leq \equiv \geq \} b_2$$

.

.

.

$$g_m(x_n) \{ \leq \equiv \geq \} b_n \quad (6)$$

em que  $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$  é a função objetivo a ser minimizada ou maximizada,  $x_1, x_2, \dots, x_n$  são as variáveis de decisão, e  $g_1, g_2, \dots, g_m$  são as restrições de igualdade ou desigualdade.

O conjunto de equações de restrição é formado por todos os processos físicos e condições de contorno do problema, como exemplo, limites para vazões efluentes, limite de concentração de matéria orgânica, limite de custo operacional do processo, obrigações ambientais, etc.

De acordo com Simões (2013), é inexistente um procedimento de otimização padrão que resolva qualquer tipo de problema. A escolha da técnica a ser usada depende da forma e propriedades matemáticas da função objetivo e restrições (MATEUS e LUNA, 1986; DAHLQUIST e BJORCK, 1974 *apud* SANTOS, 2007).

No que concerne aos modelos de otimização, a maioria é baseada em algum tipo de programação matemática, sendo que as mais utilizadas são:

- a) Programação Linear (PL);
- b) Programação Não Linear (PNL); e
- c) Programação Dinâmica (PD).

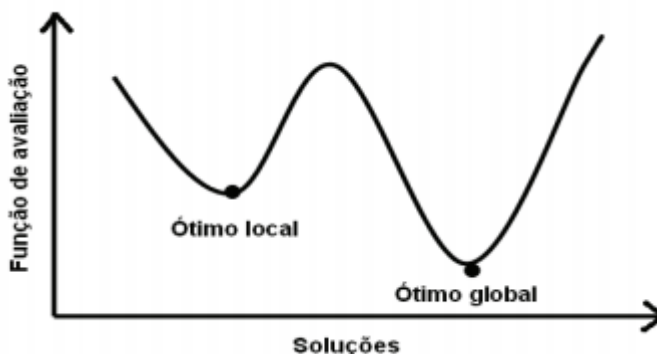
Na PL as variáveis são contínuas e apresentam comportamento linear, tanto em relação às restrições quanto na função objetivo (GOLDBARG e LUNA, 2005). Atualmente, existem várias ferramentas computacionais capazes de resolver problemas de PL, como o *Solver* do Excel, Linus, Matlab etc. (FARIAS, 2009). Um modelo de otimização é caracterizado como PNL se exibir qualquer tipo de não-linearidade, seja na função objetivo ou em qualquer de suas restrições. Já a PD é uma técnica utilizada para a otimização de processos de decisão multiestágios, em que cada estágio inclui a tomada de uma decisão que pode ou não alterar o estado do processo (GOLDBARG e LUNA, 2005).

O *Solver* é uma ferramenta do Excel que pode ser utilizada para a resolução de problemas lineares e não-lineares. Ela tem a capacidade de variar diversas células simultaneamente; e ao mesmo tempo em que conduz uma célula-alvo para um valor, o *Solver* pode maximizar ou minimizá-lo.

As soluções encontradas pelo *Solver* são viáveis para o sistema e apresentam os valores das variáveis de decisão. Pelo fato do *Solver* ter encontrado uma solução viável não quer dizer, necessariamente, que ela é a mais adequada. Vale ressaltar que esta ferramenta matemática do Excel busca pela solução ótima global, a qual é encontrada quando não há a possibilidade de outra solução viável apresentar melhor resultado. Contudo, nem sempre isso é possível, uma vez que existem casos em que uma solução ótima local é oferecida, sendo o melhor resultado naquela vizinhança (SILVEIRA, LAVRATTI e BENITO, 2004).

Salienta-se que solução ótima global é a melhor solução (podendo ser o maior ou menor valor) encontrada para uma função objetivo sem haver a violação das restrições do problema de otimização. Em contrapartida, solução ótima local é aquela que não é um ótimo global, mas que fornece um valor ótimo em uma dada vizinhança. A Figura 1 contém uma representação gráfica de um problema de minimização que contém ótimo global e local.

Figura 1 – Representação gráfica para um problema de minimização.



Fonte: Splinder, 2010.

Os modelos de otimização apresentados acima podem ser solucionados de forma determinística ou estocástica (ou probabilístico). A otimização determinística tem como característica um conjunto conhecido de entradas, por exemplo, dados experimentais, os quais irão resultar em um único conjunto de saídas. Um exemplo de método determinístico é o Delineamento Central Composto Rotacional (DCCR).

Em contrapartida, a otimização estocástica possui uma ou mais variáveis aleatórias como entrada que levam a saídas aleatórias. Dessa forma, as saídas devem ser tratadas como estimativas estatísticas das características reais de um sistema. O método



de Monte Carlo, o algoritmo genético e o enxame de partículas são exemplos de métodos estocásticos (FOUSKAKIS e DRAPER, 2002 *apud* COSTA, 2009).

Na literatura são apresentados trabalhos sobre a aplicação de técnicas de otimização para tratamento de efluentes. Chang e Wang (1995) empregaram a técnica de programação não-linear para avaliar sistemas costeiros de tratamento e disposição de esgoto sanitário em Guishuic, Taiwan. O modelo proposto é composto por uma função objetivo de minimização de custo com três restrições: máxima DBO aceitável do efluente, máximo número mais provável (NMP) de *E.Coli* e maior eficiência de remoção de matéria orgânica. Os autores utilizaram variáveis financeiras, disponibilidade de terreno e fatores gerenciais, associados às normas de qualidade ambiental.

Grande parte dos processos químicos do mundo real exigem a otimização simultânea de vários objetivos (otimização multiobjetivo) que não podem ser facilmente comparados entre si. Como exemplos, tem-se confiabilidade, segurança, qualidade ambiental, além de alcançar a eficiência econômica (BHASKAR, GUPTA e RAY, 2000). No que tange à análise do tratamento de lixiviado de aterro sanitário, é incipiente o uso de técnicas de otimização multiobjetivo na literatura.

#### 3.4.1 Planejamento de experimentos

A aplicação do POA/Fenton para tratamento de efluentes necessita de uma fase de otimização do processo através de seus fatores condicionantes. O Planejamento Experimental é uma técnica de idealização de blocos de experimentos que possibilitam a observação do comportamento de uma determinada variável resposta em função dos fatores condicionantes do processo e suas interações. A sua aplicação deve desenvolver um estudo de otimização para os diferentes fatores que interferem no processo, tendo em vista a obtenção do melhor resultado analítico possível. Segundo Neto, Scarminio e Bruns (2003), a otimização multivariada é o estudo simultâneo do comportamento dos fatores que afetam o processo, além de investigar a interação entre eles.

O tipo de planejamento a ser aplicado depende do objetivo pretendido (NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2003). O planejamento fatorial deve ser utilizado quando existem vários fatores de interesse em um experimento, em que todas as combinações possíveis dos níveis desses fatores são investigadas. Desta forma, se houver dois fatores

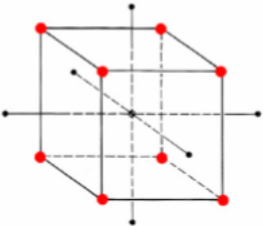
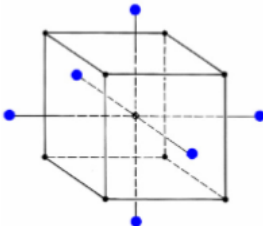
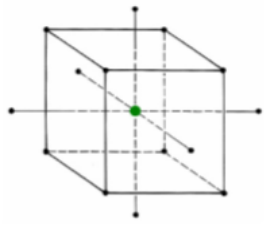
A e B, com  $a$  níveis do fator A e  $b$  níveis do fator B, cada réplica conterá todas as  $ab$  combinações de tratamento. O planejamento fatorial completo pode ser representado por  $2^k$ , sendo que  $k$  representa a quantidade de fatores ou variáveis do processo, e 2 corresponde o número de níveis de cada fator (MONTGOMERY, RUNGER e CALADO, 2009).

É de suma relevância a análise do efeito de cada fator operacional para avaliar a sua importância no processo. O efeito de um fator é definido como a variação na resposta produzida pela mudança no nível do fator, o qual é chamado de efeito principal, por se referir de fatores primários do estudo (MONTGOMERY, RUNGER e CALADO, 2009).

A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) pode ser utilizada no desenvolvimento de planejamentos de experimentos, baseada em planejamentos fatoriais, abrangendo um conjunto de procedimentos estatísticos usados na modelagem matemática das variáveis respostas. A MSR é utilizada quando o interesse é realizar a otimização de uma resposta influenciada por diversos fatores. Além disso, essa técnica utiliza planejamentos fatoriais ampliados de segunda ordem onde se destaca, por exemplo, o modelo DCCR (NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2003). Este modelo baseia-se em um planejamento fatorial completo ou fracionário de dois níveis com pontos adicionais (pontos de estrela) e pelo menos um ponto no centro da região experimental, selecionado para obter propriedades como rotação ou ortogonalidade (FERREIRA *et al.*, 2004).

Segundo Montgomery, Runger e Calado (2009), para a rotabilidade,  $\alpha = F^{1/4}$ , sendo  $F$  o número de pontos na porção fatorial do planejamento (geralmente,  $F = 2^k$ ). Para o caso de  $k = 3$  fatores,  $\alpha = (2^3)^{1/4} = 1,682$ . A Figura 2 demonstra os pontos considerados em um delineamento composto central rotacional.

Figura 2 - Representação codificada dos ensaios experimentais no Planejamento Composto Central.

Pontos fatoriais	Pontos axiais	Ponto central
 <p>Os pontos fatoriais do experimento são codificados como: -1 e +1</p>	 <p>Os pontos axiais do experimento são: <math>(+\alpha, 0)</math>, <math>(-\alpha, 0)</math>, <math>(0, +\alpha)</math>, <math>(0, -\alpha)</math></p>	 <p>O ponto central do experimento está em <math>(0,0)</math>.</p>

Fonte: Moravia (2010).

A função  $y(x)$  que correlaciona a resposta obtida e os fatores de interesse é um polinômio de segunda ordem, e se apresenta na forma geral de acordo com a Equação 7.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum \sum \beta_{ij} x_i x_j \quad (7)$$

em que  $y$  é a resposta de interesse,  $x_i$  são os parâmetros de entrada,  $\beta_0, \beta_i, \beta_{ii}$  e  $\beta_{ij}$  são os coeficientes a serem estimados e  $k$  o número de parâmetros a serem considerados.

Moravia, Brasil e Amaral (2017) utilizaram a ferramenta matemática MSR junto com a técnica DCCR para tratamento de lixiviado de aterro sanitário, utilizando o POA/Fenton. O objetivo foi obter a maior remoção de DQO levando em consideração três fatores operacionais: pH, concentração de peróxido de hidrogênio e concentração de sulfato ferroso heptahidratado.

Lange *et al.* (2006) empregaram POA para avaliação da influência das variáveis pH,  $H_2O_2$  e tempo de reação, dos processos Fenton e foto-Fenton, utilizando planejamento fatorial. O pH e a concentração de  $H_2O_2$  foram mais significativos para ambos os processos.

É possível realizar uma análise multiobjetivo através da superposição das superfícies geradas pela MSR para os objetivos de interesse considerados. Maciel *et al.* (2012) aplicou a técnica de MSR para estudo da desidratação osmótica de filés de pirarucu, utilizando o planejamento fatorial completo  $2^3$ . Os fatores considerados foram temperatura, concentração de NaCl e tempo de imersão. As variáveis dependentes foram perda de peso, perda de água e ganho de sólidos. A sobreposição das superfícies de respostas considerando minimização do ganho de sólidos e maximização da perda de água permitiu a realização de uma análise simultânea de dois objetivos, em que os

valores críticos das variáveis independentes foram 49°C e concentração de 28% de NaCl.

Ressalta-se que não foi encontrado na literatura um estudo que realizou o método da superposição de superfícies a partir da MSR para lixiviado de aterro sanitário.

### 3.4.2 Otimização multiobjetivo

A otimização multiobjetivo (MOO, do inglês *multi-objective optimization*) possibilita a otimização simultânea de vários objetivos, os quais não podem ser facilmente comparados entre si. O argumento mais forte para a utilização de métodos e modelos que levem em consideração múltiplos objetivos são devido aos problemas reais serem intrinsecamente multidimensionais, sendo adequada a consideração de múltiplos eixos de avaliação na obtenção de soluções (GASPAR-CUNHA, TAKAHASHI e ANTUNES, 2012).

Exemplos de aplicação de métodos multiobjetivo na área ambiental são nos processos decisórios em planejamento e gestão de recursos hídricos; metodologias de seleção de alternativas para tratamento de esgotos; gestão e disposição de resíduos sólidos; planejamento e uso do solo; gestão de recursos naturais; auditorias ambientais, etc (GOICOCHEA *et al.*, 1982 *apud* PAULA, 2013).

Um problema típico de MOO pode ser representado da seguinte forma:

$$\text{Min } I(X) = [I_1(X), I_2(X)] \quad (8)$$

sujeito à

$$\begin{aligned} g_j(x) &\leq 0 & j = 1, 2, \dots, J; \\ h_k(x) &= 0 & k = 1, 2, \dots, K; \end{aligned} \quad (9)$$

em que X representa um vetor de variáveis de decisão,  $I_1(x), I_2(x)$  são as funções objetivo que irão ser minimizadas ao mesmo tempo que satisfazer as restrições  $g_j(x)$  e  $h_k(x)$ , as quais limitam os valores das variáveis de decisão.

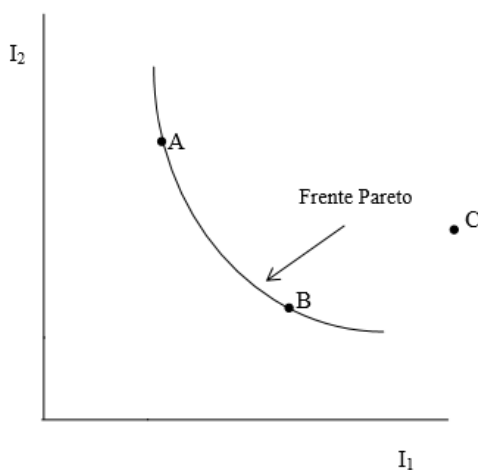
No que tange à resolução do problema em questão, eles consistem de duas fases: uma fase objetiva com caráter mais objetivo e matemático, seguido de uma fase

subjetiva, com caráter estatístico, além de envolver a intuição e interação com seres humanos chamados tomadores de decisão (BHASKAR, GUPTA e RAY, 2000). Ressalta-se que a resolução de um problema MOO consiste na obtenção da frente Pareto, conceito o qual será explicado em seguida. Já a participação de um tomador de decisão se resume em outro problema a ser solucionado.

Na primeira fase é gerado um conjunto de várias soluções ótimas, podendo ser chamadas de conjunto de Pareto, soluções não dominadas ou simplesmente Pareto. Geralmente os objetivos de um problema MOO são muitas vezes conflitantes, ou seja, as soluções pertencentes ao conjunto de Pareto são igualmente boas no sentido de que cada uma delas é melhor que o resto em pelo menos um objetivo. Isso implica que um objetivo melhora enquanto pelo menos outro objetivo fica pior quando se passa de uma solução ótima para outra (RANGAIAH, 2008).

A Figura 3 ilustra um Pareto, em que o objetivo é minimizar duas funções objetivos conflitantes. Observa-se que a solução C é dominada por B, pois B é melhor no que tange às funções objetivas  $I_1$  e  $I_2$ .

Figura 3- Conjunto de Pareto.



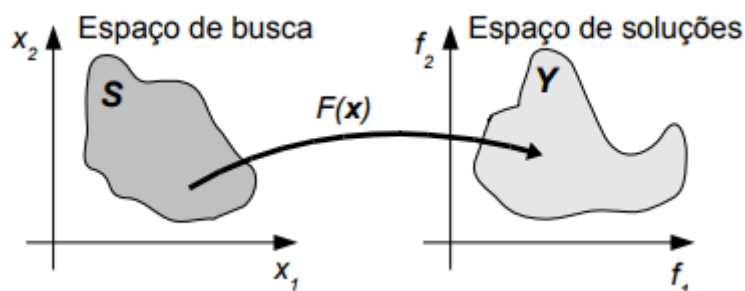
Fonte: Adaptado de BHASKAR, GUPTA e RAY, 2000.

Observa-se que o conjunto de Pareto reduz as escolhas disponíveis para o tomador de decisão, o qual deve considerar apenas as soluções contidas no conjunto para uma avaliação posterior.

Os conjuntos de Pareto podem ser representados em dois espaços distintos, sendo espaço objetivo e espaço variável de decisão. Segundo Junior (2008), o espaço objetivo, também chamado de espaço de soluções, é a região que contém uma imagem

formada pelo conjunto de valores obtidos das funções objetivo, e representa uma avaliação ou qualidade de cada possível solução. Já o espaço variável de decisão, também conhecido como espaço de busca, pode ser definido como um espaço formado pelas soluções possíveis ou candidatas para a resolução do problema, ou seja, são soluções que correspondem a valores admissíveis ou permitidos de acordo com o problema. Na Figura 4 estão representados os espaços descritos anteriormente, sendo que S caracteriza o espaço de busca e Y o espaço de soluções.

Figura 4- Representação do espaço de busca e o correspondente espaço de soluções.



Fonte: Junior (2008).

É relevante destacar que  $x$  em  $F(x)$  é um vetor, sendo  $x = [x_1 \ x_2]$ . Além disso, esse vetor representa um ponto no espaço objetivo, pois  $x$  é avaliado nas funções objetivo.

Rangaiah (2008) afirma que definições, técnicas e discussões sobre problema MOO concentram-se principalmente no espaço objetivo. Contudo, é relevante levar em consideração os valores das variáveis de decisão para implementação da solução selecionada no conjunto de Pareto.

Segundo Gaspar-Cunha, Takahashi e Antunes (2012), em um contexto multiobjetivo, a noção de solução ótima cede lugar ao conceito de solução eficiente. Em um problema multiobjetivo, uma solução é considerada eficiente se e só se (sse) não existir outra solução admissível que melhore o valor de uma função objetivo, sem piorar o valor de, pelo menos, outra função objetivo. Já uma solução fracamente eficiente é considerada quando não existir outra solução admissível que melhore estritamente o valor de todas as funções objetivo. Ressalta-se que o conceito de não dominância se refere ao espaço das funções objetivo, enquanto o conceito de eficiência refere-se ao espaço das variáveis de decisão. A imagem de uma solução eficiente é uma solução não dominada.

A segunda fase consiste na participação do tomador de decisão. Tendo gerado um conjunto de soluções igualmente ótimas, é pertinente haver o envolvimento das preferências do decisor que enriqueçam o conceito de solução não dominada e permita a discriminação entre elas. A estrutura de preferências do decisor representa um conjunto de opiniões, valores, convicções e perspectivas da realidade em causa, que configuram um modelo pessoal da realidade. É impossível classificar uma solução como boa ou má tendo como referência apenas ao modelo matemático e às técnicas de resolução: a qualidade de uma decisão é influenciada pelos aspectos organizacionais, políticos, culturais, etc., subjacentes ao processo de decisão (ROY, 1990 *apud* GASPAR-CUNHA, TAKAHASHI e ANTUNES, 2012).

A análise multicritério consiste em um conjunto de técnicas para auxiliar o agente decisor a tomar uma decisão acerca de um problema complexo, levando em consideração seus interesses, onde é possível gerar soluções de compromisso e uma hierarquização de alternativas de acordo com a importância considerada (PARREIRAS, 2006; GOMES, 2002 *apud* MELLO, GOMES e LINS, 2001).

Existem muitos métodos para resolução de problemas MOO, sendo que a maioria deles transformam o problema MOO em problema de otimização objetiva única (SOO, do inglês *single objective optimization*). Segundo Rangaiah (2008) existe uma classificação particular desses métodos, a qual foi adotada por Miettinen (1999) e Diwekar (2003), que são caracterizados por gerarem inúmeros conjuntos de Pareto ou considerar o papel do tomador de decisão em qualquer fase da resolução do problema.

A priori, esses métodos são classificados em dois grupos principais: métodos geradores e métodos baseados em preferências. Os métodos geradores geram um ou mais conjuntos ótimos de Pareto sem qualquer interferência do tomador de decisão durante a resolução do problema, sendo que ela ocorre somente após a geração de todo o conjunto de soluções não dominadas. O segundo grupo utiliza as preferências especificadas pelo tomador de decisão em algum estágio na resolução do problema MOO.

Os métodos geradores e os métodos baseados em preferência ainda são divididos em três e dois subgrupos, respectivamente. No Quadro 1 estão representados esses subgrupos com suas respectivas definições.

Quadro 1 - Definições e exemplos dos subgrupos de métodos de resolução de problemas MOO.

Métodos	Subgrupo dos métodos	Definição	Exemplos
Métodos geradores	Métodos sem preferência	Não exige a prioridade de objetivos	Método de critério global, Método do feixe proximal multi-objetivo.
	Métodos a posteriori que utilizam abordagem de escalarização	Convertem um problema MOO em SOO, o qual pode ser resolvido por um método adequado para encontrar o conjunto de Pareto.	Método da ponderação e restrição $\epsilon$ .
	Métodos a posteriori usando a abordagem multiobjetiva	Abordam soluções com base em valores objetivos e assim encontram inúmeros conjuntos de Pareto.	Métodos baseados na população como o algoritmo genético de triagem não classificado.
Métodos baseados em preferências	Métodos a priori	As preferências do tomador de decisão são registradas e incluídas na formulação inicial de um problema SOO.	Métodos de função de valor e programação de metas
	Métodos interativos	Requer interação com o tomador de decisão durante a resolução do problema MOO. Feito uma iteração destes métodos, o tomador analisa o conjunto de Pareto e realiza, se necessário, mudanças para a próxima iteração.	Método do tradeoff de substituição interativa e método NIMBUS.

Fonte: Rangaiah (2008).

A utilização de métodos geradores em problemas complexos da realidade revela-se proibitiva, devido ao esforço computacional para calcular as soluções não dominadas, além da quantidade enorme de informações geradas não ser refletida na qualidade (não há qualquer intervenção do decisor no processo) (GASPAR-CUNHA, TAKAHASHI e ANTUNES, 2012).

No que tange à aplicação de problemas MOO para tratamento de efluentes, nota-se a predominância de estudos relacionados à eficiência ou a escolha do tratamento de efluente doméstico, como exemplos, Valory (2013), Paula (2013) e Hakanen, Sahlstedt e Miettinen (2011).

Observa-se que é incipiente o número de pesquisas desenvolvidas aplicadas ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário e otimização multiobjetivo. Videla *et al.* (1990) utilizou a abordagem multiobjetivo, com o método de restrição  $\epsilon$  modificado, para a otimização de um digestor anaeróbico que tratava lixiviado de aterro sanitário. Foram considerados três objetivos,

- a) a maximização da produção líquida de energia a partir de biogás;



- b) maximização da porcentagem de remoção da demanda química de oxigênio (DQO); e
- c) minimização da despesa de capital.

As restrições consideradas no problema MOO foram:

- a) a porcentagem de remoção de DQO deve ser de pelo menos 50%;
- b) o digestor deve tratar uma taxa de fluxo especificada de lixiviação por dia; e
- c) todas as funções objetivo individuais devem ser positivas.

#### 3.4.1.2 Método da ponderação

O método da ponderação é considerado clássico para a geração de soluções não dominadas, os quais se encaixam em uma abordagem de escalarização. Este método, também chamado de soma ponderada ou abordagem paramétrica, foi definido por Miettinen (1999) o qual consiste na utilização de um parâmetro (peso) para combinar todas as funções objetivos em uma única, fazendo com que o problema seja transformado em uma função objetivo única com a manutenção das restrições originais (GONÇALVES, 2015).

Um problema MOO utilizando o método em questão pode ser descrito da seguinte forma (Equação 10):

$$f(x) = \sum_{i=1}^k w_i f_i(x) \quad (10)$$

em que  $w_i \geq 0$  são os coeficientes de ponderação para todo  $i = 1, \dots, k$ , e  $\sum_{i=1}^k w_i = 1$ . Vale ressaltar que os coeficientes de ponderação não refletem proporcionalmente a importância relativa dos objetivos. Na verdade, são fatores que quando variados localizam pontos no conjunto de Pareto.

O Conjunto de Pareto é formado alterando os pesos relativos  $w$ , sendo que o menor conflito entre os objetivos é possível quando os pesos utilizados são os mesmos para todos os objetivos.

Apesar de esse método ser considerado simples no que concerne à sua resolução, ele apresenta deficiências. Das e Dennis (1997) apontam dois problemas para o método da ponderação:

- a) Se a curva de Pareto não for convexa, não existe nenhuma  $w$  (peso) para a qual a solução do problema reside na parte não convexa; e
- b) Mesmo que a curva de Pareto seja convexa, uma distribuição uniforme de pesos  $w$  não produz uma distribuição uniforme de pontos na curva de Pareto.

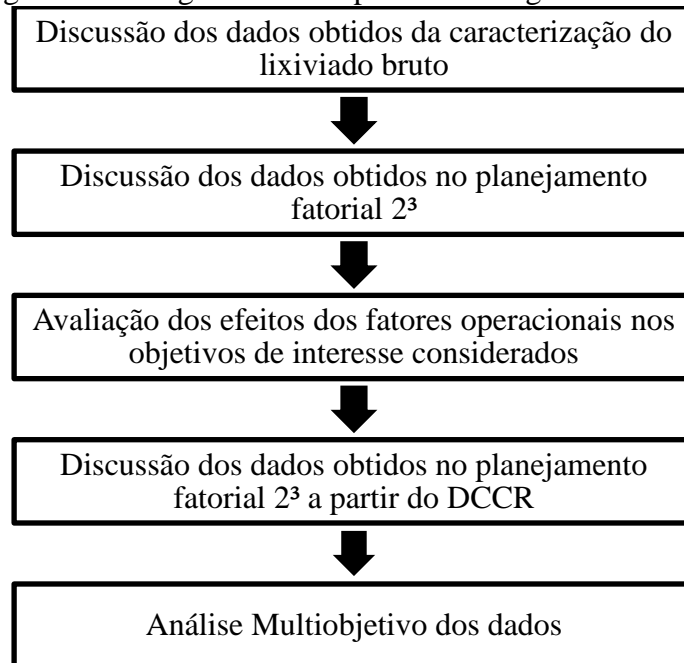
No método da ponderação é possível obter soluções eficientes considerando algum  $w$  igual a 0 (em particular, as soluções que otimizam individualmente cada uma das funções objetivo). Entretanto, nesta situação, e caso existam ótimos alternativos, podem existir soluções ótimas (10) que são apenas soluções fracamente eficientes do problema multiobjetivo (GASPAR-CUNHA, TAKAHASHI e ANTUNES, 2012).

Este método pode ser usado como um método *a posteriori*, para que diferentes pesos estejam configurados para gerar diferentes soluções ótimas de Pareto, e em seguida, o tomador de decisão deve selecionar o conjunto de Pareto mais satisfatório. Em contrapartida, esse método também pode ser usado como um método *a priori*, em que o tomado de decisão especifica os pesos refletindo suas preferências (RANGAIAH, 2008).

## 4 METODOLOGIA

A Figura 5 apresenta as etapas metodológicas do trabalho, que serão, posteriormente descritas nos tópicos a seguir.

Figura 5- Fluxograma das etapas metodológicas do estudo.



Fonte: própria autora.

### 4.1 Amostragem

As amostras de lixiviado bruto foram coletadas na Central de Tratamento de Resíduos Sólidos da BR-040 (CTRS-BR-040). Este aterro operou durante 33 anos desde sua implantação em 1975, quando recebia aproximadamente 250 t/dia de resíduos, até o seu encerramento em 2008, comportando 4.200 t/dia. As células de aterramento possuíam diferentes idades e características.

### 4.2 Origem dos dados da pesquisa

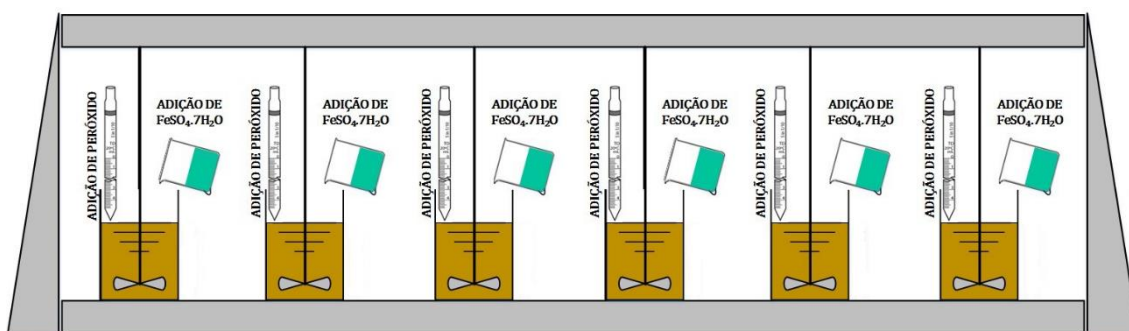
Para a realização da pesquisa foi utilizado dados indiretos da caracterização do lixiviado e no tratamento por POA/Fenton, os quais são provenientes do trabalho desenvolvido por Moravia (2010).

### 4.3 POA/Fenton ( $H_2O_2/Fe$ )

#### 4.3.1 Efeitos dos fatores operacionais no processo - Planejamento Fatorial

Para a análise dos efeitos dos fatores operacionais no processo foi empregado o planejamento fatorial  $2^3$  (PF  $2^3$ ), com 8 ensaios. A etapa de oxidação consistiu, para cada ensaio, no ajuste do pH de reação com ácido sulfúrico (adição lenta) de 1 litro de lixiviado bruto seguido pela adição de sulfato ferroso heptahidratado sólido ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) e adição de solução de peróxido hidrogênio 30% (v/v) de acordo com o PF  $2^3$  considerando os seguintes fatores operacionais: dosagem de  $H_2O_2$ , proporção  $FeSO_4 \cdot 7H_2O:H_2O_2$  e pH (Figura 6).

Figura 6 – Diagrama esquemático do POA/Fenton.



Fonte: própria autora.

Na Tabela 3 são apresentados os níveis fatoriais mínimo (-1) e máximo (+1) das condições operacionais dos testes realizados. As condições adotadas em cada ensaio estão resumidas na Tabela 4.

Tabela 3 - Níveis de variação dos fatores do PF  $2^3$  para a determinação dos efeitos no POA.

Condição	$H_2O_2$		Fe: $H_2O_2$ **		pH
	Fator*	Valor (g/L)	Proporção	Valor (g/L)	
+1	1,3	26	1:2	3,0	4,6
-1	0,7	14	1:8	0,8	3,4

\* Fator de multiplicação x 2,125 g de  $H_2O_2$  para cada g de DQO do lixiviado bruto;

\*\* Proporção  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ :Concentração de solução  $H_2O_2$  30% (v/v) em relação à quantidade estequiométrica de  $O_2$  necessária para a estabilização total da DQO.

(DQOlixiviado = 2.834 mg/L)

Tabela 4 – Condições do PF 2<sup>3</sup> empregadas nos ensaios de POA para determinação dos efeitos dos fatores operacionais.

Ensaio	Fatores/Códigos		
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	pH
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1

A duração dos ensaios para a determinação da condição operacional ótima foi de 28 min sob agitação de 115 rpm, os quais foram definidos por Moravia (2010). Durante a reação o sistema foi mantido sob agitação. Alíquotas da amostra antes e após o tratamento foram coletadas e analisadas quanto aos parâmetros DQO e Sólidos Totais (ST). Os ensaios foram realizados em equipamento Jar-Test. Ressalta-se que as análises de DQO foram corrigidas quanto à interferência da presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual na análise pelo método iodométrico (KOLTHOFF, 1920).

Os níveis de variação dos fatores foram definidos a partir de uma análise univariada. Esta etapa consistiu, para cada fator, a fixação dos demais fatores avaliados em um certo nível, sendo que o fator estudado foi testado em um intervalo de valores próximos a valores ótimos citados na literatura relativos à efluentes industriais.

#### 4.3.2 Delineamento Central Composto Rotacional

A otimização dos fatores operacionais através da MSR foi realizada de acordo com o Delineamento Central Composto Rotacional (DCCR) 2<sup>3</sup> considerando os seguintes fatores condicionantes: dosagem de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, proporção FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e pH. Na Tabela 5 são apresentados os níveis fatoriais mínimo (-1) e máximo (+1), níveis axiais mínimo (-1,681) e máximo (+1,681), e ponto central das condições operacionais dos testes realizados. As condições adotadas em cada ensaio estão resumidas na Tabela 6. Os resultados também foram corrigidos quanto à interferência da presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual na análise de DQO.

Tabela 5- Níveis de variação dos fatores do DCCR 2<sup>3</sup> para os ensaios de POA.

Condição	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		Fe:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> **		pH
	Fator*	Valor (g/L)	Proporção	Valor (g/L)	
+1,682	1,5	30	1:1	6,0	5
+1	1,3	26	1:2	3,0	4,6
0	1,0	20	1:5	1,2	4
-1	0,7	14	1:8	0,8	3,4
-1,682	0,5	10	1:10	0,6	3

\* Fator de multiplicação x 2,125 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para cada g de DQO do lixiviado bruto;

\*\* Proporção FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O:Concentração de solução H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (v/v) em relação à quantidade estequiométrica de O<sub>2</sub> necessária para a estabilização total da DQO.

(DQOlixiviado = 2.834 mg/L)

Tabela 6 – Condições operacionais do DCCR 2<sup>3</sup> empregadas nos ensaios de POA.

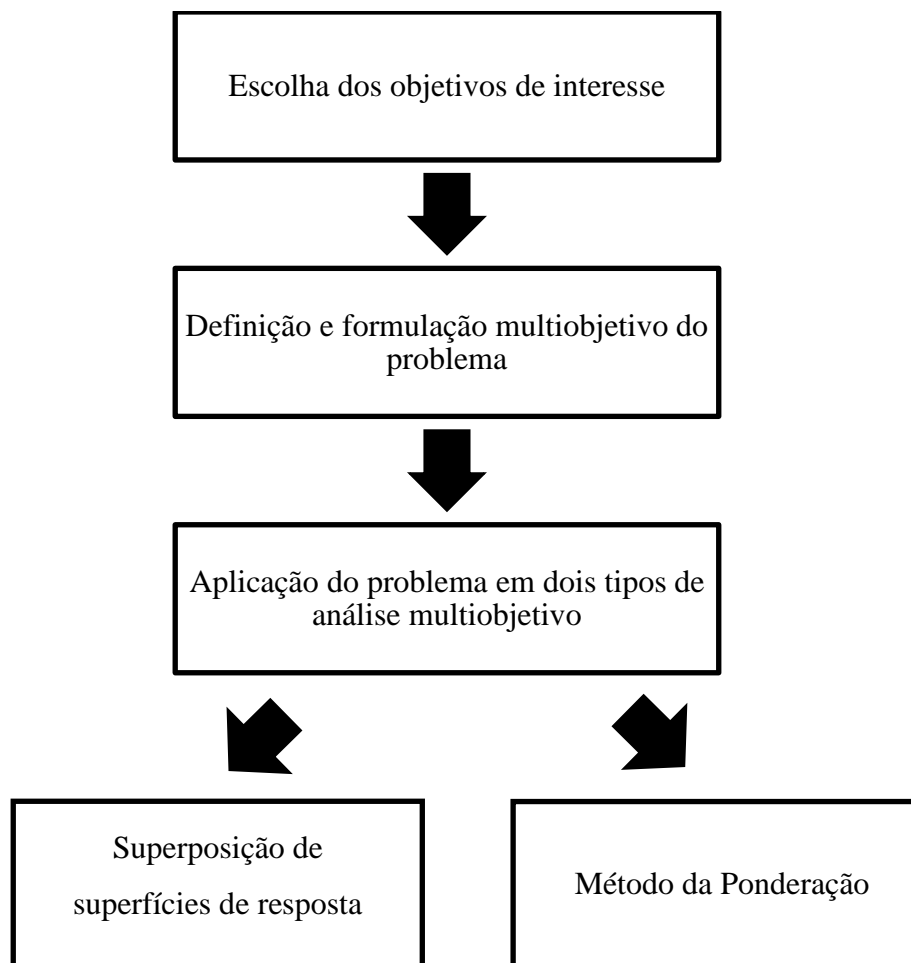
Ensaio	Fatores/Códigos		
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	pH
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	-1,682	0	0
10	1,682	0	0
11	0	-1,682	0
12	0	1,682	0
13	0	0	-1,682
14	0	0	1,682
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0
18	0	0	0
19	0	0	0
20	0	0	0

Salienta-se que não existe diferença entre os Ensaios 15 a 20. As réplicas do ponto central foram realizadas para obtenção de maior confiabilidade do modelo.

#### 4.4 Análise Multiobjetivo

A Figura 7 apresenta as etapas referentes à aplicação da análise multiobjetivo no presente trabalho.

Figura 7 - Fluxograma das etapas da análise multiobjetivo do estudo.



Fonte: própria autora.

#### 4.4.1 Objetivos de interesse

Os objetivos de interesse selecionados para a análise multiobjetivo foram:

- a) Maximizar a remoção de matéria orgânica ( $f_1$ ); e
- b) Minimizar a geração de lodo ( $f_2$ ).

A eficiência de remoção de matéria orgânica em termos de DQO e a geração de lodo aferido em g/L de ST após o processo POA são dados pelas Equações 11 e 12, respectivamente:

$$\% \text{ remoção de DQO} = 100 - \left( \frac{DQO_{final}}{DQO_{inicial}} \times 100 \right) \quad (11)$$

$$\% \text{ geração de lodo} = 100 - \left( \frac{ST_{Lixiviado \ tratado}}{ST_{Lixiviado \ bruto}} \times 100 \right) \quad (12)$$

A escolha de  $f_1$  fundamenta-se na principal finalidade do tratamento de lixiviado, que é a remoção de matéria orgânica. Já a escolha de  $f_2$  deu-se pelo propósito de menor geração do subproduto do POA/Fenton, que é o lodo, e conseqüentemente, fazer com que o processo seja menos oneroso. Ademais, a seleção dos objetivos apresentados acima foi realizada considerando aspectos ambientais, ou seja, enquadramento do efluente a ser lançado no corpo receptor de forma a não causar impactos negativos no ecossistema aquático, nem alteração da classe de enquadramento do rio.

#### 4.4.2 Modelagem das funções objetivo

Segundo Montgomery (2005) o polinômio de segunda ordem desenvolvido para uma superfície de resposta que relaciona uma dada resposta  $y$  com  $k$  variáveis de entrada apresenta o seguinte formato descrito pela Equação 13:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum \sum \beta_{ij} x_i x_j \quad (13)$$

em que  $y$  é a resposta de interesse,  $x_i$  são os parâmetros de entrada,  $\beta_0, \beta_i, \beta_{ii}$  e  $\beta_{ij}$  são os coeficientes a serem estimados e  $k$  o número de parâmetros a serem considerados.

Desta forma, escrevendo a função da superfície de resposta indicada na Equação 8 para 3 parâmetros, obtêm-se a Equação 14:

$$F(x, y, z) = \beta_0 + \beta_1 x + \beta_2 y + \beta_3 z + \beta_{11} x^2 + \beta_{22} y^2 + \beta_{33} z^2 + \beta_{12} xy + \beta_{13} xz + \beta_{23} xz \quad (14)$$

sendo:

$x$  = quantidade de  $H_2O_2$  (g/L);

$y$  = quantidade de  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  (g/L); e

$z$  = pH.

Para estimar os coeficientes definidos na Equação 14 foi empregado o *software* estatístico *Minitab*®. Assim, as funções objetivo  $f_1$  e  $f_2$  foram definidas.



#### 4.4.3 Análise multiobjetivo – superposição de superfícies de resposta

##### 4.4.3.1 *Superfícies de resposta para as respostas de interesse*

Para a otimização dos fatores operacionais do POA para cada resposta de interesse (maior remoção de DQO e menor geração de ST) foi utilizada a técnica matemática MSR, em que foram geradas superfícies de resposta relacionando as condições operacionais. Para geração das superfícies de resposta foi utilizado o *software* estatístico *Minitab*®.

##### 4.4.3.2 *Superposição das superfícies de resposta*

Para a realização da superposição das variáveis respostas e posterior análise multiobjetivo foram definidos escores parciais (Tabela 7), variando de 1 a 10, levando-se em consideração os resultados de remoção de DQO e geração de ST obtidos nos ensaios executados. Ressalta-se que a situação almejada é quando os escores são de maior pontuação. Além disso, os valores dos escores foram determinados a partir dos resultados encontrados nos 20 Ensaios.

Tabela 7 - Escores para os intervalos das variáveis respostas.

Definição de Escores Parciais		
Escore	DQO	ST
1	<41 – 45	>150 – 146
2	46 – 50	145 – 141
3	51 – 55	140 – 136
4	56 – 60	135 – 131
5	61 - 65	130 – 126
6	66 - 70	125 – 121
7	71 - 75	120 – 116
8	76 - 80	115 – 111
9	81 - 85	110 – 96
10	>86	<95

Tendo em vista que o processo de tratamento do efluente em questão tem como finalidade principal a remoção de matéria orgânica, foram atribuídos pesos para os objetivos com seus respectivos graus de importância. Desta forma, foi determinado peso 3 para remoção de DQO e peso 1 para geração de ST.

Para remoção de DQO foram levados em consideração 3 vínculos de importância: econômico, ambiental e legal. Econômico uma vez que para a remoção de

DQO através do POA/Fenton é necessário a utilização de reagentes de custos consideráveis; ambiental, pois o lançamento do efluente, mesmo após o tratamento, acarreta na degradação do meio natural; e legal, já que existem leis que apresentam limites de restrição para padrão de lançamento do lixiviado. No que tange à geração de ST foi levado em consideração o vínculo econômico, pois o sólido segue para uma planta de condicionamento de lodo, envolvendo custos no seu processo, sendo que eventualmente ele será disposto como resíduo em local adequado (e não como efluente lançado).

A Equação 15 representa o cálculo do escore total:

$$Escore\ total = 3 * u_1 + u_2 \quad (15)$$

sendo:

$u_1$  = Escore da remoção de DQO; e

$u_2$  = Escore da geração de ST.

Por fim, foi definido uma nova escala de escores (Tabela 8), variando de 1 a 10, para os resultados dos escores encontrados através da Equação 15. A situação almejada também é quando os mesmos apresentam maior pontuação.

Tabela 8 - Escores dos intervalos do escore final.

ESCORE FINAL	
Escore	DQO + ST
1	<1,0 - 4,5
2	4,6 - 8,0
3	8,1 - 11,5
4	11,6 - 15
5	15,1 - 18,5
6	18,6 - 22
7	22,1 - 25,5
8	25,6 - 29,0
9	29,1 - 32,5
10	> 32,6

Para geração das superfícies de resposta, as quais irão relacionar os parâmetros operacionais, considerando os objetivos de interesse, foi utilizado o *software* estatístico *Minitab*®.

#### 4.4.4 Análise multiobjetivo – Método da ponderação

Para a geração de soluções não dominadas levando-se em consideração os objetivos de interesse, foi utilizado o método da ponderação, em que foi gerado uma frente de Pareto, sendo que o espaço de objetivos teve como funções  $f_1$  e  $f_2$ . Os pesos utilizados nas funções objetivos para a obtenção da curva de Pareto possuem somatório igual a unidade, de acordo a metodologia definida por Miettinen (1999).

A função objetivo do método da ponderação é descrita na Equação 16:

$$\text{Máx } F(X) = w_1 f_1(X) - w_2 f_2(X) \quad (16)$$

$$\text{com } X = [x_1 \ x_2 \ x_3]$$

sujeito à:

$$f_1 \geq 65\%; \text{ e}$$

$$x_1, x_2 \text{ e } x_3 \geq 0 \quad (17)$$

sendo

$x_1$  = concentração da solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (g/L);

$x_2$  = concentração de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (g/L); e

$x_3$  = pH.

As variáveis  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$  pertencem às funções  $f_1$  e  $f_2$ . Salienta-se que o sinal negativo da  $f_2$  é utilizado por ser uma função de minimização, e a função fictícia  $F(X)$  ser de maximização. Além disso, a escolha da restrição de  $f_1$  foi baseada na legislação ambiental no que tange ao lançamento de efluentes, DN COPAM 01/2008, em que a eficiência de tratamento de percolados de aterros sanitários deve ser igual ou superior a 65% no ano.

Não foi estabelecida restrição para a geração de ST, pois não há na legislação um valor de referência de lançamento em relação ao parâmetro sólidos totais (ST). Ademais, é visto que o processo de tratamento do lixiviado deste trabalho tem como objetivo principal a remoção de matéria orgânica. O lodo gerado no POA é um subproduto do tratamento, de importância secundária apresentando relação direta com o custo.

Para a programação matemática, foi utilizado o *software Microsoft Excel®*, empregando o suplemento *Solver*.

#### 4.5 Custos operacionais do processo

Os custos operacionais foram estimados de acordo com base nos produtos químicos utilizados no POA/Fenton, sendo: R\$ 0,071/mL de solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 30%, R\$ 0,182/g de FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O e R\$ 0,063/mL de solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 98%. Estes preços foram cotados de acordo com o mercado brasileiro.

Foi realizado um estudo prévio, em escala demonstrativa, sobre o consumo de ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) no ajuste de pH de 1 litro lixiviado da CTRS-BR-040. Foram necessários 2,8 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 98% para acidificação (redução do pH de 8,0 para 4,0) no POA/Fenton. Posteriormente, foram feitos ajustes mínimos para alcançar os valores de pH conforme o PF e DCCR.

Desta forma, a função do custo será definida de acordo com a Equação 18:

$$C(x, y) = 0,071x + 0,182y + 0,1764 \quad (18)$$

sendo:

C = custo do tratamento;

x = quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; e

y = quantidade de FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O (g).

O coeficiente 0,1764 é referente ao custo do reagente para o ajuste de pH. Este valor foi encontrado a partir da multiplicação de 2,8 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 98% pelo seu custo (R\$ 0,063/mL).

Uma vez que no planejamento fatorial a quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aplicada na reação está expressa em concentração (g/L), deve-se realizar a conversão para mL. Para isso, foi utilizado a densidade do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (v/v), que é 1,11 g/cm<sup>3</sup>.

#### **4.6 Comparativo entre superposição de superfície de resposta e método da ponderação**

Para realizar um comparativo entre os métodos utilizados para a análise multiobjetivo foi necessário identificar os resultados da remoção de DQO e geração de ST que levasse em consideração pesos 3 e 1, respectivamente.

Para o método da superposição de superfícies foi encontrado o valor máximo de escore substituindo os valores das variáveis que permitem maior remoção de DQO e menor geração de ST. Posteriormente, foi identificado os resultados de remoção de DQO e geração de ST obtidos nos 20 ensaios, que correspondessem ao valor do escore máximo.

Para o método da ponderação o resultado que levará em consideração os pesos para as funções objetivo será aquele em que obedecerá a seguinte relação de pesos:  $w_1 = 3w_2$ , sendo  $w_1 = 0,75$  e  $w_2 = 0,25$ .

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterização físico-química do lixiviado bruto

A Tabela 9 apresenta os valores dos parâmetros físico-químicos avaliados no lixiviado bruto acompanhado dos respectivos desvios padrão.

Tabela 9 - Caracterização físico-química do lixiviado bruto.

Parâmetros	Unidade	Lixiviado bruto			
		Máx.	Mín.	Média	Desvio
DQO	mg L <sup>-1</sup>	2.428	2.220	2.354	94
DBO <sub>5</sub>	mg L <sup>-1</sup>	85	50	68	15
DBO <sub>5</sub> /DQO	-	0,04	0,02	0,03	0,01
COT	mg L <sup>-1</sup>	1.090	1.008	1.052	34
pH	-	8,44	8,1	8,26	0,15
Cor aparente	uH	748	519	590	94
Cor real	uH	568	420	467	60
Alcalinidade	mg CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup>	6.041	4.791	5.263	557
Fósforo	mg L <sup>-1</sup>	19,6	11,3	14,5	3,7
NT*	mg L <sup>-1</sup>	1.172	1.036	1.105	57
N-NH <sub>3</sub> *	mg NH <sub>3</sub> -N L <sup>-1</sup>	1.144	941	1.055	85
Cloreto	mg L <sup>-1</sup>	2.333	2.033	2.190	124
ST*	mg L <sup>-1</sup>	9.408	8.120	8.801	591
SST*	mg L <sup>-1</sup>	26,5	17	22,4	4,1

\* NT – Nitrogênio Total, N-NH<sub>3</sub> – Nitrogênio Amoniacal, ST - Sólidos Totais, SST - Sólidos Suspensos Totais.

O lixiviado bruto apresenta elevada concentração de DQO e baixa concentração de DBO, por ser proveniente de aterro sanitário antigo, e desta forma se encontrar mais estabilizado. É de suma relevância tratar o efluente antes de ser descartado no meio ambiente para não acarretar problemas ambientais. A relação DBO/DQO apresentou valores menores que 0,1, demonstrando baixa biodegradabilidade do efluente, sendo os tratamentos físico-químicos os mais indicados para o seu tratamento (FORGIE, 1988 *apud* BRITO, 2013).

Evidencia-se que o pH do lixiviado bruto é básico, sendo necessário o ajuste do mesmo previamente a certas técnicas de POA, onde o pH deve ser ácido em função da estabilidade dos reagentes. Além disso, é importante a realização de um planejamento fatorial no POA/Fenton para que a quantidade de agente catalisador seja empregada de

forma a não gerar uma quantidade expressiva de sólidos, uma vez que a concentração de ST no lixiviado bruto já é elevada.

## 5.2 Avaliação do POA

### 5.2.1 Análise dos efeitos dos fatores operacionais no processo

Com o objetivo de avaliar os efeitos dos parâmetros operacionais do processo POA/Fenton foi realizado um planejamento fatorial 2<sup>3</sup>. A Tabela 10 apresenta os níveis codificados e os valores reais de cada fator envolvido no processo, bem como as respostas analíticas obtidas.

Tabela 10 – Condições operacionais e valores das respostas analíticas obtidas no PF 2<sup>3</sup> empregado nos ensaios de POA.

Ensaio	Fatores/Códigos			Respostas	
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g/L)	Fe:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g/L)	pH	Remoção DQO (%) / Desvio (n=3)	Geração ST (%) / Desvio (n=3)
1	14 (-1)	0,8 (-1)	3,4 (-1)	63,2±3	154,5±4,5
2	26 (+1)	0,8 (-1)	3,4 (-1)	64,7±2,9	113,3±0,6
3	14 (-1)	3,0 (+1)	3,4 (-1)	<b>83,7±1,5</b>	121±1,3
4	26 (+1)	3,0 (+1)	3,4 (-1)	73,2±3,4	91,7±0,1
5	14 (-1)	0,8 (-1)	4,6 (+1)	50,2±2,2	186,3±7,4
6	26 (+1)	0,8 (-1)	4,6 (+1)	42,3±1,7	<b>89,8±1,6</b>
7	14 (-1)	3,0 (+1)	4,6 (+1)	66,2±0,4	182,5±6,8
8	26 (+1)	3,0 (+1)	4,6 (+1)	53±4,2	391,9±6,2

A maior remoção de matéria orgânica foi de 83,7%, referente ao Ensaio 3. As condições da reação para o alcance desta remoção foram pH mais ácido, baixa concentração de agente oxidante (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e elevada concentração de catalisador (Fe, na forma de sulfato ferroso heptahidratado). O ambiente de oxidação da matéria orgânica é favorável em pH mais ácido devido à estabilização dos reagentes empregados (KUO, 1992).

Além disso, observa-se que para o mesmo ensaio a geração de sólidos foi de 121%, demonstrando que houve uma geração superior a quantidade de ST existente antes do início da reação. Tendo em vista que esse ensaio ocorreu em pH mais ácido, o agente catalisador empregado na reação estava na forma dissolvida, formando sólidos dissolvidos. Além disso, no POA pode ocorrer formação de compostos intermediários na forma suspensa. Desta forma, os sólidos dissolvidos (no caso o Fe) podem ser

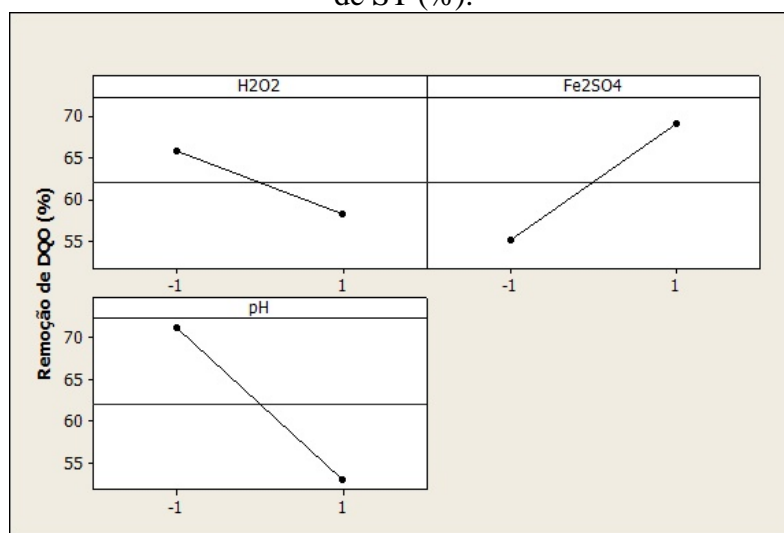
adsorvidos nesses compostos intermediários que podem ser passíveis de sedimentação, contribuindo para maior geração de lodo.

No que tange aos sólidos, a menor geração foi de 89,8% (Ensaio 6) em pH menos ácido, baixa concentração de Fe e elevada concentração de  $H_2O_2$ . Como o pH do meio reacional se encontrava menos ácido, pode-se inferir que o lodo gerado foi proveniente da precipitação do Fe. Isso acontece porque nessas condições ele fica na forma suspensa, podendo ser passível de sedimentação.

Dado que as condições operacionais deste Ensaio são desfavoráveis para oxidação, provavelmente a formação de compostos intermediários pode não ter sido expressiva, e conseqüentemente, a geração de lodo foi menor já que não houve também o fenômeno da adsorção. Ademais, a remoção de DQO foi baixa para o Ensaio 6 (42,3%), corroborando com a explicação dada anteriormente.

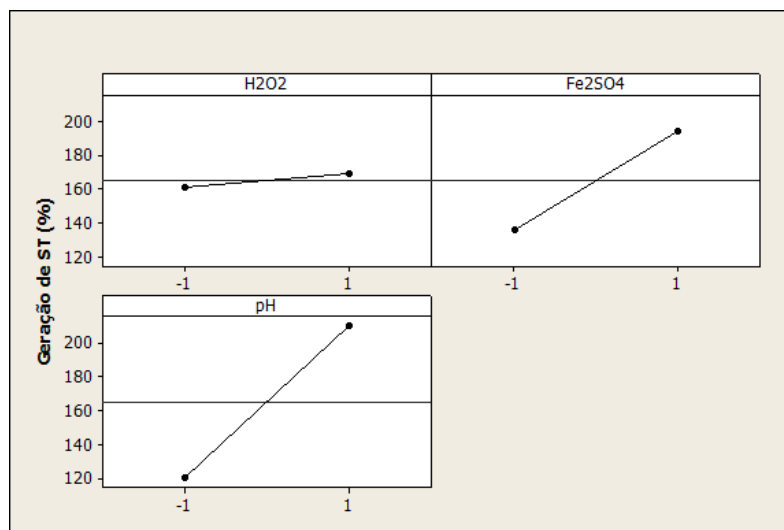
A Figura 8 apresenta a estimativa dos efeitos dos fatores envolvidos no POA e as remoções de DQO e geração de ST estimadas considerando as possibilidades existentes de variação dos níveis dos fatores operacionais.

Figura 8 - (a) Efeitos dos fatores operacionais para remoção de DQO (%) e (b) geração de ST (%).



(a)





(b)

Analisando o efeito principal do  $H_2O_2$  observa-se que a remoção de DQO reduz, aproximadamente, 10% do nível fatorial mais baixo (-1) para o mais alto (+1). Isso pode ser explicado pois concentrações elevadas de  $H_2O_2$  favorece o sequestro de radicais hidroxila no meio reacional, proporcionando um efeito inibitório na degradação da matéria orgânica.

O efeito do Fe na remoção de DQO mostrou comportamento inverso ao do  $H_2O_2$ . Concentrações maiores de Fe (nível mais alto) no meio reacional proporcionou um aumento de aproximadamente 15% na remoção de matéria orgânica. Segundo Villa *et. al* (2007), elevada concentração de Fe permite que a concentração de  $H_2O_2$  diminua rapidamente minimizando o sequestro de  $\cdot OH$  que poderiam ser usados para a degradação da matéria orgânica.

Nota-se que o pH é um parâmetro operacional de suma relevância, pois a remoção de DQO aumentou aproximadamente 15% do nível mais alto para o nível mais baixo. Conforme Nogueira *et. al* (2007), em diversos trabalhos foi visto que uma faixa estreita de pH, entre 2,5 e 3, proporciona uma máxima eficiência de degradação de matéria orgânica. Em valores de pH acima de 3 ocorre a precipitação de  $Fe^{3+}$  na forma de hidróxido  $Fe(OH)_3$ , fazendo com que haja a diminuição da sua interação com o  $H_2O_2$  e, conseqüentemente, a produção de  $\cdot OH$ . Além disso, pH abaixo de 2,5 também diminui a velocidade de degradação de matéria orgânica, pois mesmo o Fe permanecendo solúvel na reação, altas concentrações de  $H^+$  podem favorecer o sequestro de radicais hidroxila (Equação 19).

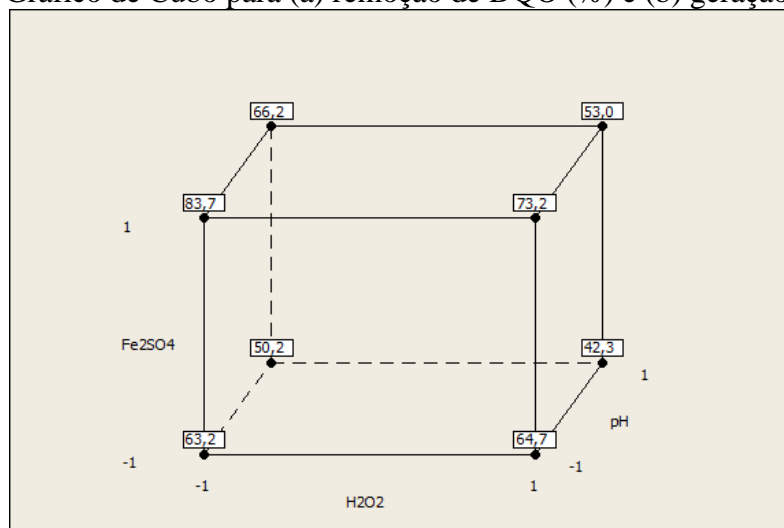


No que tange aos efeitos na geração de ST, percebe-se que a influência do  $H_2O_2$  não é expressiva, uma vez que a inclinação da reta não é acentuada. Houve um decréscimo de, aproximadamente, 10% na geração de ST do nível mais alto para o nível mais baixo.

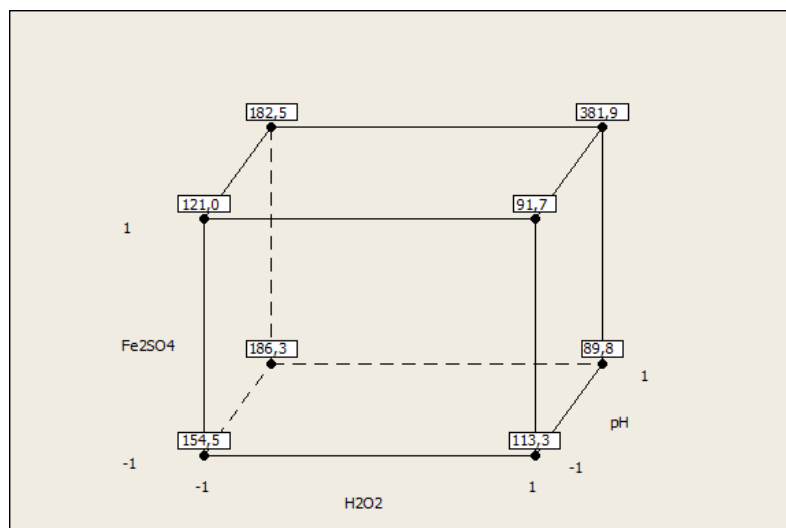
Contudo, os efeitos do Fe e pH na geração de ST mostraram-se significativos. Em relação ao Fe, observa-se um aumento de 60% de ST do nível mais baixo para o nível mais alto, indicando que quando aplicado em maior quantidade há maior geração de lodo. No que concerne ao pH, a geração de ST aumenta em mais de 60% do nível mais baixo para o nível mais alto, visto que em pH mais elevados o Fe precipita na forma de hidróxido,  $Fe(OH)_3$ , não ficando solúvel no meio reacional.

A Figura 9 apresenta os gráficos de cubo para remoção de DQO e geração de ST considerando as possibilidades existentes de variação dos níveis dos fatores operacionais.

Figura 9 - Gráfico de Cubo para (a) remoção de DQO (%) e (b) geração de ST (%).



(a)



(b)

Os gráficos de cubo apresentados na Figura 9 permitem uma visão holística dos resultados concomitantemente com os fatores operacionais envolvidos no processo. Observa-se que o ambiente que favorece a oxidação tende a ser adverso no âmbito da geração de sólidos, em que maior geração de ST permite menor remoção de DQO.

### 5.2.2 Delineamento Central Composto Rotacional (DCCR)

Com o objetivo de determinação dos valores críticos (que permitam a máxima remoção de DQO) dos parâmetros considerados auxiliares ao POA/Fenton, o modelo foi otimizado empregando DCCR 2<sup>3</sup>. A Tabela 11 apresenta os níveis codificados e os valores reais de cada fator envolvido no processo, bem como as respostas analíticas obtidas no DCCR 2<sup>3</sup>.

Tabela 11- Condições operacionais e valores das respostas analíticas obtidas pelo DCCR 2<sup>3</sup> empregado nos ensaios de POA.

Ensaio	Fatores/Códigos			Respostas	
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g/L)	Fe:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g/L)	pH	Remoção DQO (%) / Desvio (n=3)	Geração ST (%) / Desvio (n=3)
1	14 (-1)	0,8 (-1)	3,4 (-1)	68,7±0,3	113,8±0,9
2	26 (+1)	0,8 (-1)	3,4 (-1)	53,3±2,3	157,3±0
3	14 (-1)	3,0 (+1)	3,4 (-1)	<b>82,1±1,6</b>	107,8±0,2
4	26 (+1)	3,0 (+1)	3,4 (-1)	78,1±0,5	105±0,4
5	14 (-1)	0,8 (-1)	4,6 (+1)	61,8±4,6	99,3±0,1
6	26 (+1)	0,8 (-1)	4,6 (+1)	41,8±4,0	95,2±0,1
7	14 (-1)	3,0 (+1)	4,6 (+1)	77,5±0,9	<b>83,9±0,3</b>
8	26 (+1)	3,0 (+1)	4,6 (+1)	66,3±5,9	155,9±2,4
9	10 (-1,682)	1,2 (0)	4 (0)	80,4±2,2	108,8±0,5
10	30 (+1,682)	1,2 (0)	4 (0)	59,8±3,4	91±0,4
11	20 (0)	0,6 (-1,682)	4 (0)	51,5±8,9	93,5±0,7
12	20 (0)	6,0 (+1,682)	4 (0)	81,4±0,1	108,8±0,4
13	20 (0)	1,2 (0)	3 (-1,682)	70,4±0	121,7±1,8
14	20 (0)	1,2 (0)	5 (+1,682)	58,9±1,7	101,6±0,3
15	20 (0)	1,2 (0)	4 (0)	76,7±0,7	108,9±0,1
16	20 (0)	1,2 (0)	4 (0)	78,5±0,1	107,2±0,2
17	20 (0)	1,2 (0)	4 (0)	74,7±1,0	103,1±0,2
18	20 (0)	1,2 (0)	4 (0)	76,7±0,7	108,9±0,7
19	20 (0)	1,2 (0)	4 (0)	78,5±0,1	107,2±0,9
20	20 (0)	1,2 (0)	4 (0)	74,7±1,0	103,1±0,6

Observa-se que a maior remoção de DQO (82,1%) ocorreu na condição de pH ácido (3,4), elevada concentração de Fe e baixa concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Isso se deve ao fato de que os íons ferrosos nessa condição são mais estáveis, além de se encontrarem solubilizados no meio reacional, promovendo maior oxidação da matéria orgânica. Entretanto, a geração de ST nessas mesmas condições foi alta (107,8%), superando o valor da concentração inicial de ST no lixiviado.

No que tange a geração de ST, nota-se que a menor foi de 83,9%, a qual ocorreu em uma concentração baixa de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, elevada concentração de Fe e em pH menos ácido. Como já dito anteriormente, em pH menos ácido o Fe fica na forma suspensa, podendo precipitar e contribuir para geração de lodo. Contudo, ressalta-se que essa contribuição é menor se comparado quando o meio reacional tiver nas condições de pH menos ácido,

pois o Fe na forma dissolvida pode ser adsorvido nos compostos intermediários formados, aumentando a geração de lodo.

Concomitantemente, observa-se que a remoção de DQO para as mesmas condições operacionais foi considerada alta (77,5%), dado que elevadas concentrações de Fe na reação pode favorecer o consumo total de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aplicado, e conseqüentemente, propiciando maior oxidação da matéria orgânica presente no efluente.

### 5.2.3 Análise das respostas consideradas no processo

#### *5.2.3.1 Remoção de DQO*

Para a obtenção dos valores dos parâmetros operacionais do POA que permita maior remoção de DQO, foi utilizado o DCCR 2<sup>3</sup>, em que os resultados do planejamento estão descritos na Tabela 11. A partir da análise dos efeitos dos fatores operacionais foi possível determinar um modelo matemático polinomial de segunda ordem, conforme a Equação 20.

$$Y(x) = -135,3036 + 2,4695x_1 + 10,6638x_2 + 96,3290x_3 - 0,0658x_1^2 - 3,0256x_2^2 - 11,9616x_3^2 + 0,3864x_1x_2 - 0,4028x_1x_3 + 0,4167x_2x_3 \quad (20)$$

onde:

Y (x) = eficiência de remoção de DQO (%);

$x_1$  = concentração da solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (g/L);

$x_2$  = concentração de FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O (g/L); e

$x_3$  = pH.

A função polinomial na Equação 20 explica 94,3% da variação total das respostas, de acordo com o coeficiente de explicação do modelo ajustado, R<sup>2</sup>, indicando qualidade de ajuste satisfatória.

Para verificar se existem pontos críticos da função polinomial apresentada pela Equação 20, e se elas correspondem a valores de máximo, de mínimo ou de sela, foi aplicado o critério de Lagrange para os três fatores. O cálculo dos determinantes  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$  e  $\Delta_3$  é mostrado a seguir:

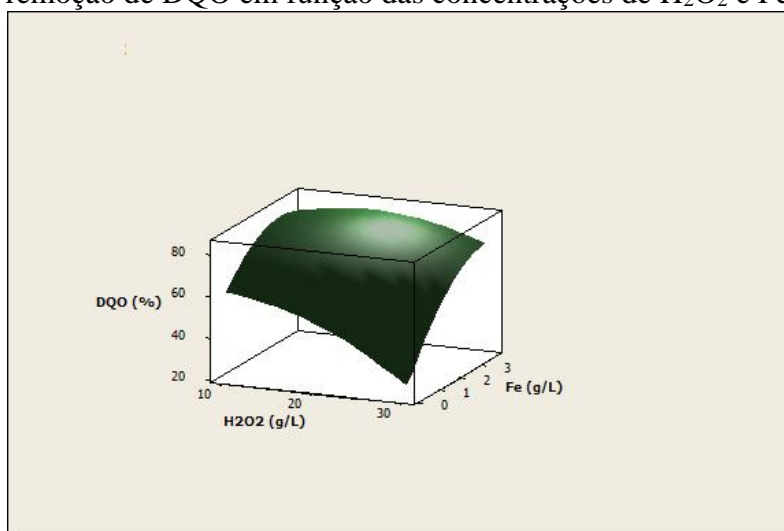
$$\Delta_1 = -0,1316 \quad (21)$$

$$\Delta_2 = \begin{vmatrix} -0,1316 & 0,3864 \\ 0,3864 & -6,0512 \end{vmatrix} = 0,6470 \quad (22)$$

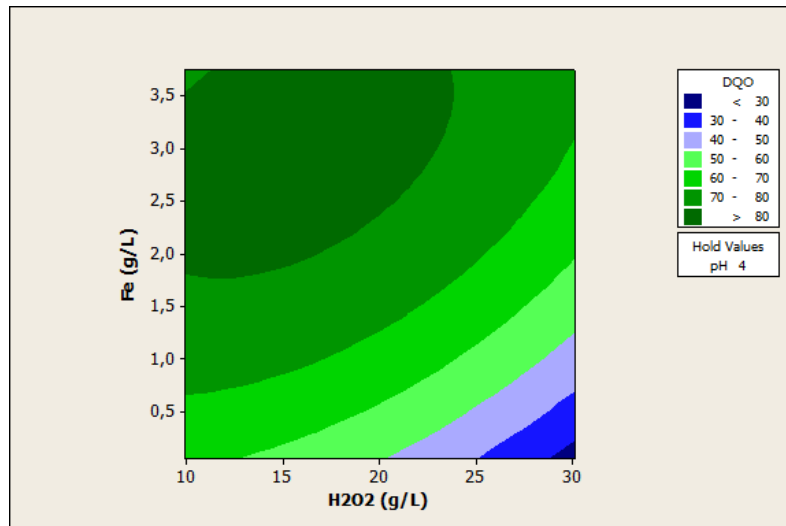
$$\Delta_3 = \begin{vmatrix} -0,1316 & 0,3864 & -0,4028 \\ 0,3864 & -6,0512 & 0,4167 \\ -0,4028 & 0,4167 & -23,9232 \end{vmatrix} = -14,6042 \quad (23)$$

Como  $\Delta_1(x_1) < 0$ ,  $\Delta_2(x_1, x_2) > 0$  e  $\Delta_3(x_1, x_2, x_3) < 0$ , de acordo o critério de Lagrange, os resultados indicam a existência de um ponto de máximo. As Figuras 10 a 12 apresentam as superfícies de resposta e curvas de contorno para a resposta eficiência de remoção de DQO em função das concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e Fe, concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e pH e concentração de Fe e pH respectivamente.

Figura 10 - (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de contorno para eficiência de remoção de DQO em função das concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e Fe.

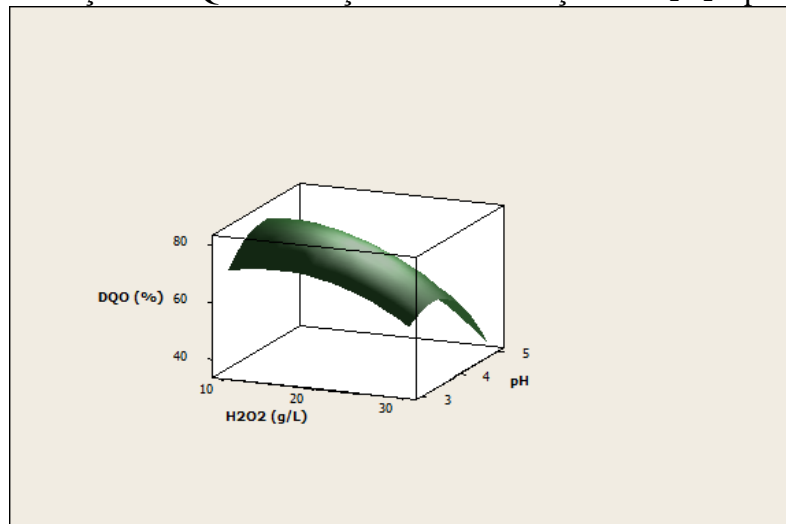


(a)

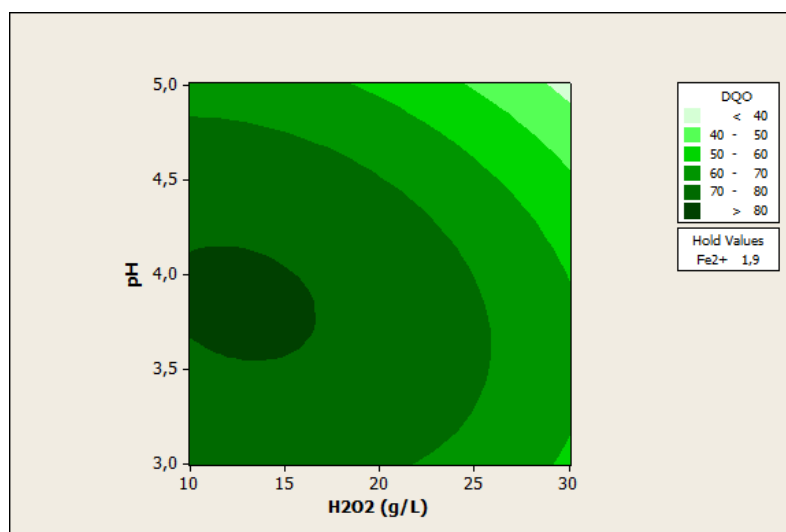


(b)

Figura 11 - (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de contorno para eficiência de remoção de DQO em função da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e pH.

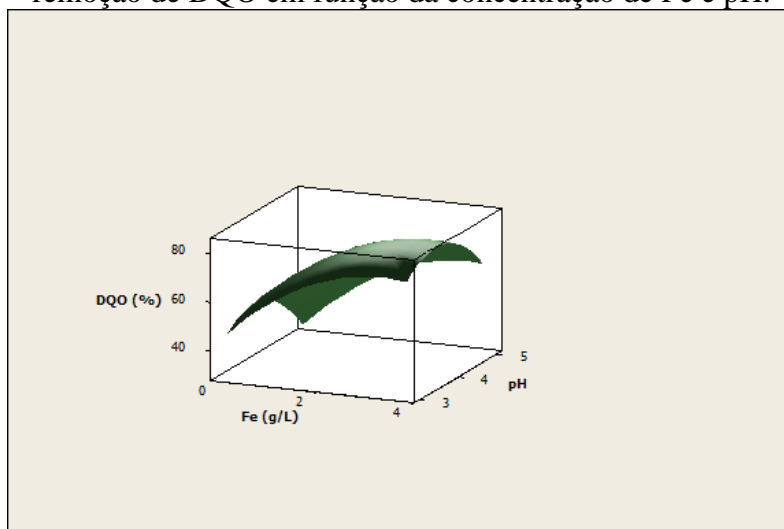


(a)

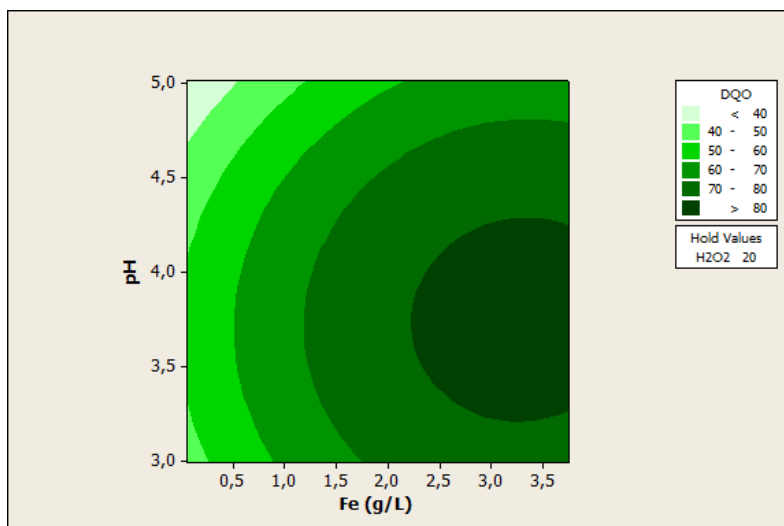


(b)

Figura 12 - (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de contorno para eficiência de remoção de DQO em função da concentração de Fe e pH.



(a)



(b)

Para identificação dos valores que proporcionam maior remoção de DQO, foi solucionado um sistema de três incógnitas resultante das derivadas parciais da Equação 20 que descrevem as superfícies:

$$\frac{\partial Y(X)}{\partial(x_1)} = 2,4695 - 0,1316x_1 + 0,3864x_2 - 0,4028x_3 \quad (24)$$

$$\frac{\partial Y(X)}{\partial(x_2)} = 10,6638 - 6,0512x_2 + 0,3864x_1 + 0,4167x_3 \quad (25)$$

$$\frac{\partial Y(X)}{\partial(x_3)} = 96,3290 - 23,9232x_3 - 0,4028x_1 + 0,4167x_2 \quad (26)$$

Fazendo com que  $\frac{\partial Y(X)}{\partial(x_1)} = 0$ ,  $\frac{\partial Y(X)}{\partial(x_2)} = 0$  e  $\frac{\partial Y(X)}{\partial(x_3)} = 0$  têm-se a seguinte solução do sistema:  $\text{H}_2\text{O}_2 = 16,0 \text{ g/L}$ ,  $\text{Fe} = 3,0 \text{ g/L}$  e  $\text{pH} = 3,8$ .



Vale ressaltar que a resolução do sistema pode ser realizada tanto por escalonamento ou pelo método de Crammer.

Observa-se que o pH que propicia maior remoção de DQO é ácido, fazendo com que haja estabilidade dos reagentes empregados na reação. Além disso, a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aplicado não se encontra em excesso, e conseqüentemente, evita o sequestro de radicais hidroxila que poderiam ser utilizados para oxidar a matéria orgânica.

### 5.2.3.2 Geração de ST

De forma análoga, o mesmo procedimento foi empregado para a resposta referente a geração de ST, em que o modelo matemático polinomial de segunda ordem está descrito na Equação 27.

$$Y(X) = 555,353 - 3,839x_1 - 90,169x_2 - 157,646x_3 - 0,001x_1^2 + 0,327x_2^2 + 11,412x_3^2 + 0,564x_1x_2 + 0,944x_1x_3 + 19,621x_2x_3 \quad (27)$$

onde:

Y (x) = percentual de geração de ST (%);

$x_1$  = concentração da solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (g/L);

$x_2$  = concentração de FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O (g/L); e

$x_3$  = pH.

A função polinomial na Equação 27 explica 43,6% da variação total das respostas, de acordo com o coeficiente de explicação do modelo ajustado, R<sup>2</sup>, o qual mostrou-se insatisfatório. Moravia (2010) realizou um estudo sobre os efeitos principais dos parâmetros operacionais que interferiam na geração de lodo no POA/Fenton, e verificou que a velocidade de mistura e o tempo da reação são os fatores mais relevantes. Tendo em vista que o modelo foi ajustado com outros parâmetros operacionais (concentração de Fe, concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e pH), isso explica o baixo valor do R<sup>2</sup>.

Para verificar se existem pontos críticos dessa função polinomial, e se elas correspondem a valores de máximo, de mínimo ou de sela, foi aplicado o critério de Lagrange para os três fatores. O cálculo dos determinantes  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$  e  $\Delta_3$  é mostrado a seguir:

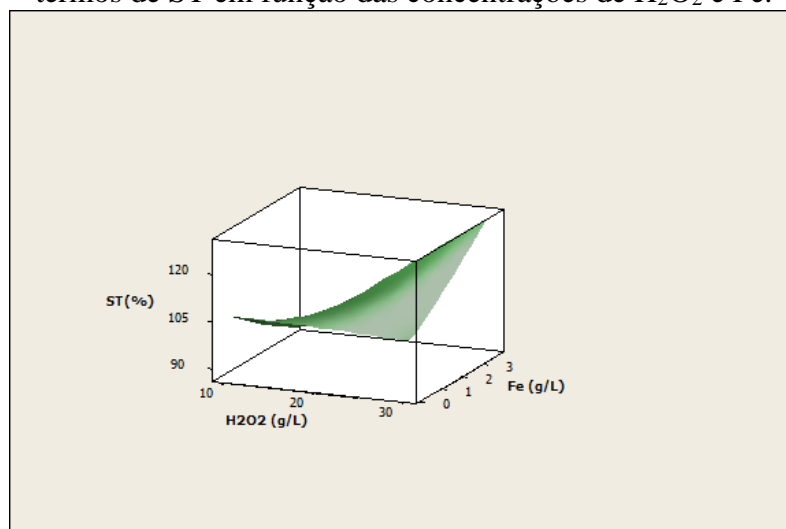
$$\Delta_1 = -0,002 \quad (28)$$

$$\Delta_2 = \begin{vmatrix} -0,002 & 0,564 \\ 0,564 & 0,654 \end{vmatrix} = -0,3194 \quad (29)$$

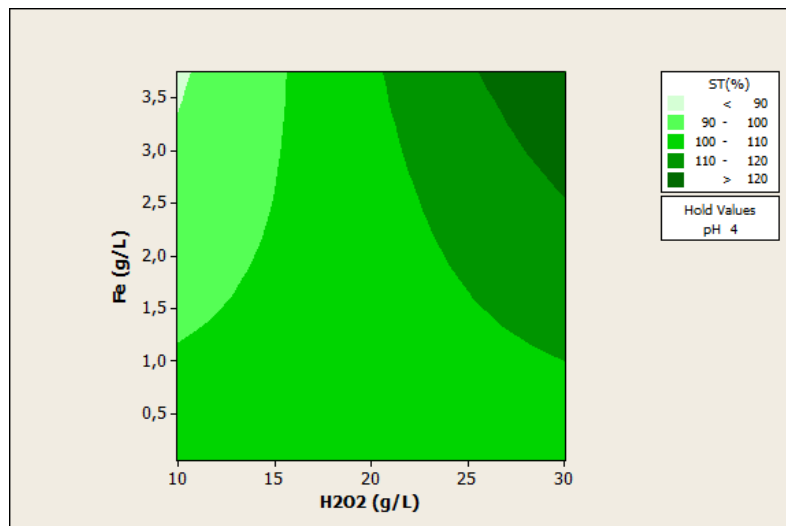
$$\Delta_3 = \begin{vmatrix} -0,002 & 0,564 & 0,944 \\ 0,564 & 0,654 & 19,621 \\ 0,944 & 19,621 & 22,824 \end{vmatrix} = 13,7902 \quad (30)$$

Como os resultados dos determinantes não atendem às condições de máximo (se  $\Delta_1(x_1) < 0$ ,  $\Delta_2(x_1, x_2) > 0$  e  $\Delta_3(x_1, x_2, x_3) < 0$ ) ou de mínimo ( $\Delta_1(x_1) > 0$ ,  $\Delta_2(x_1, x_2) > 0$  e  $\Delta_3(x_1, x_2, x_3) > 0$ ), de acordo o critério de Lagrange, os resultados indicam a existência de um ponto de sela. As Figuras 13 a 15 apresentam as superfícies de resposta e curvas de contorno para a resposta geração de ST em função das concentrações de  $H_2O_2$  e Fe, concentração de  $H_2O_2$  e pH e concentração de Fe e pH respectivamente.

Figura 13 - (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de contorno para geração de lodo em termos de ST em função das concentrações de  $H_2O_2$  e Fe.

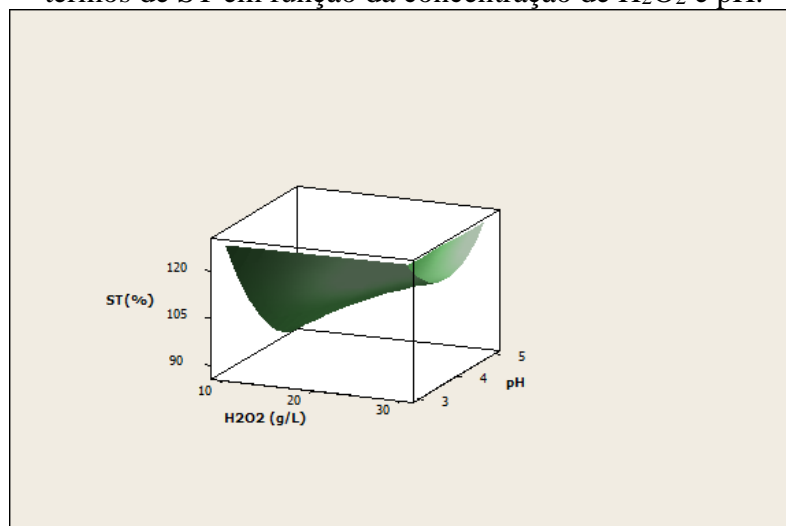


(a)

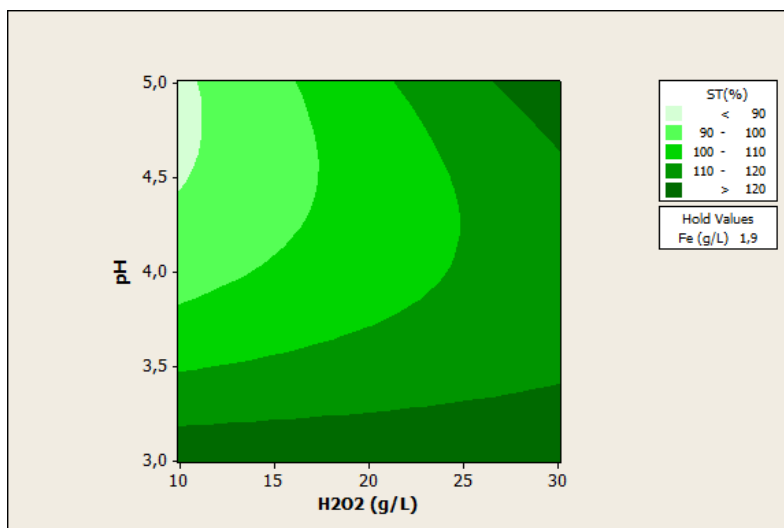


(b)

Figura 14 - (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de contorno para geração de lodo em termos de ST em função da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e pH.

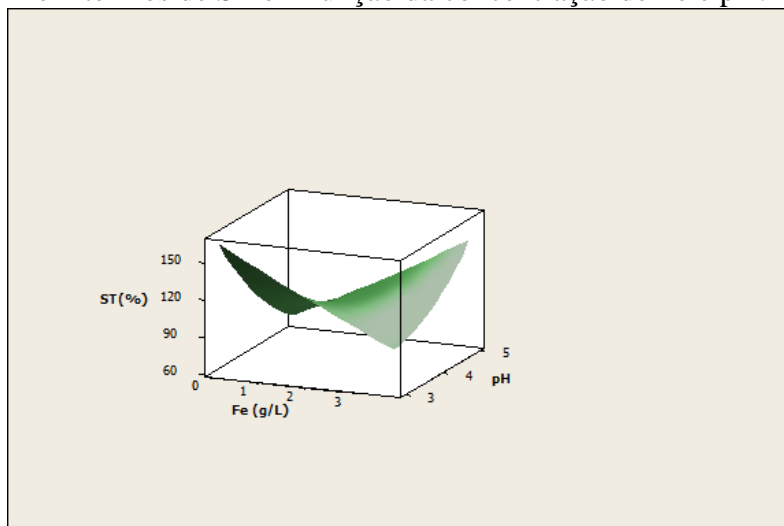


(a)

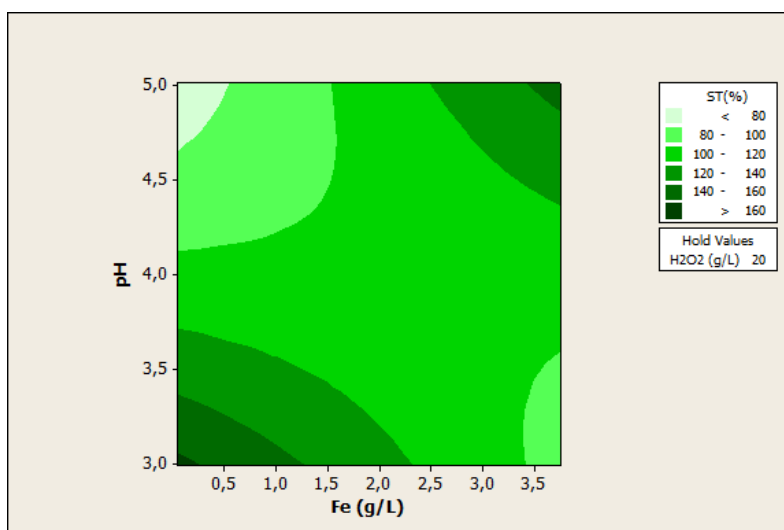


(b)

Figura 15 - (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de contorno para geração de lodo em termos de ST em função da concentração de Fe e pH.



(a)



(b)

Tendo em vista que a Hessiana mostrou ponto de sela para a Equação 27, não justifica analisar, quantitativamente, os fatores operacionais por não apresentar um mínimo ou máximo local, além de existir mais de um ponto que represente máximos e mínimos. Desta forma, cabe uma análise de forma qualitativa.

Percebe-se, analisando as curvas de contorno da Figura 14, que a menor geração de ST ocorre em menores concentrações de  $H_2O_2$  aplicados na reação e valores de pH menos ácido. Estas condições operacionais corroboram com as apresentadas na Tabela 11 no ensaio em que foi gerado menor quantidade de ST.

Nas curvas de contorno da Figura 15 observa-se que existe mais de um ponto que favorece a menor geração de ST, por se tratar de uma sela. As duas condições operacionais observadas foram: baixas concentrações de Fe e pH menos ácido; e elevadas concentrações de Fe e pH mais ácido.

Percebe-se que existe um ponto em comum no que concerne aos fatores operacionais do POA, que propiciam ao mesmo tempo a maior remoção de DQO e menor geração de ST, sendo em pH mais ácidos e elevadas concentrações de Fe. Desta maneira, é pertinente a avaliação das respostas consideradas e verificação das condições operacionais que as atendem, simultaneamente.

### **5.3 Análise multiobjetivo – superposição de superfícies de resposta**

Os fatores operacionais do POA foram analisados considerando, simultaneamente, as respostas remoção de DQO e geração de ST. Na Tabela 12 estão os escores para os ensaios realizados de cada resposta, e os escores das respostas analisadas em conjunto.

Tabela 12 - Escores para a remoção de DQO, geração de ST e DQO+ST.

Ensaio	Remoção	DQO Escore	Geração	ST Escore	Escore total *	Escore final (DQO e ST)
	(%) DQO Média		(%) ST Média			
1	68,7	6	113,8	8	26	8
2	53,3	3	157,3	1	10	3
3	82,1	9	107,8	9	36	10
4	78,1	8	105,0	9	33	10
5	61,8	5	99,3	9	24	7
6	41,8	1	95,2	10	13	4
7	77,5	8	83,9	10	34	10
8	66,3	6	155,9	1	19	6
9	80,4	8	108,8	9	33	10
10	59,8	4	91,0	10	22	7
11	51,5	3	93,5	10	19	6
12	81,4	9	108,8	9	36	10
13	70,4	6	121,7	6	24	7
14	58,9	4	101,6	9	21	6
15	76,7	8	108,9	9	33	10
16	78,5	8	107,2	9	33	10
17	74,7	7	103,1	9	30	9
18	76,7	8	108,9	9	33	10
19	78,5	8	107,2	9	33	10
20	74,7	7	103,1	9	30	9

\*Escore total = 3x escore DQO + 1x escore ST.

A partir da análise dos efeitos dos fatores operacionais foi possível determinar um modelo matemático polinomial de segunda ordem, segundo Equação 31.

$$Y(X) = -54,1946 + 0,4534x_1 + 4,9412x_2 + 28,3996x_3 - 0,0132x_1^2 - 0,5385x_2^2 - 3,2831x_3^2 + 0,0758x_1x_2 - 0,0694x_1x_3 - 0,7576x_2x_3 \quad (31)$$

onde:

$Y(x)$  = Escore para remoção de DQO (%) e geração de ST (%);

$x_1$  = concentração da solução de  $H_2O_2$  (g/L);

$x_2$  = concentração de  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  (g/L);

$x_3$  = pH.

A função polinomial da Equação 31 explica 82,8% da variação total das respostas, de acordo com o coeficiente de explicação do modelo ajustado,  $R^2$ , indicando qualidade de ajuste satisfatória.

Para verificar se existem pontos críticos da função polinomial representada pela Equação 31, e se elas correspondem a valores de máximo, de mínimo ou de sela, foi aplicado o critério de Lagrange para os três fatores. O cálculo dos determinantes  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$  e  $\Delta_3$  é mostrado a seguir:

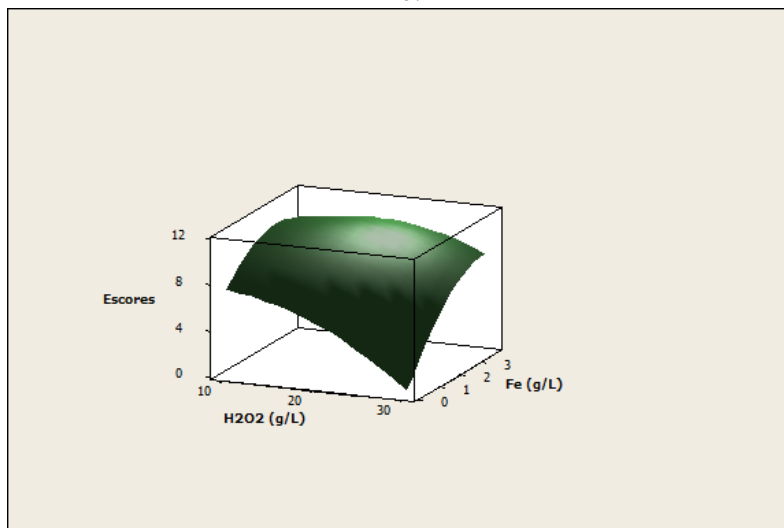
$$\Delta_1 = -0,0264 \quad (32)$$

$$\Delta_2 = \begin{vmatrix} -0,0264 & 0,0758 \\ 0,0758 & -1,077 \end{vmatrix} = 0,0227 \quad (33)$$

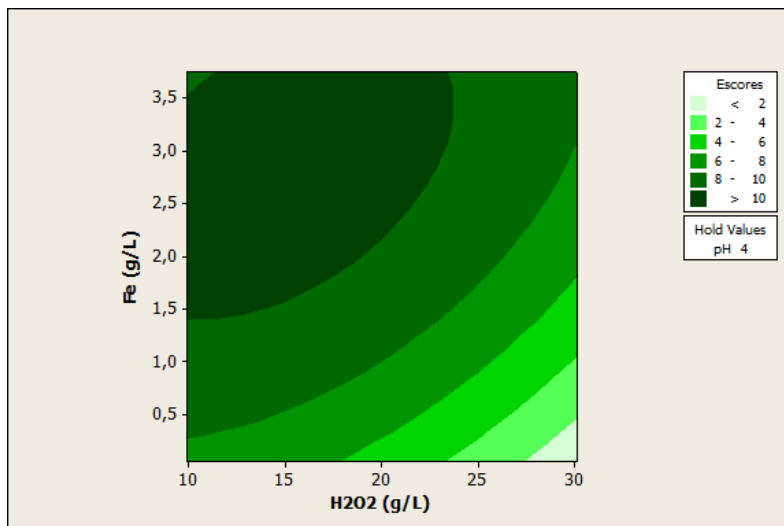
$$\Delta_3 = \begin{vmatrix} -0,0264 & 0,0758 & -0,0694 \\ 0,0758 & -1,077 & -0,7576 \\ -0,0694 & -0,7576 & -6,5662 \end{vmatrix} = -0,1207 \quad (34)$$

Como  $\Delta_1(x_1) < 0$ ,  $\Delta_2(x_1, x_2) > 0$  e  $\Delta_3(x_1, x_2, x_3) < 0$ , de acordo o critério de Lagrange, os resultados indicam a existência de um ponto de máximo. As Figuras 16 a 18 apresentam as superfícies de resposta e curvas de contorno para a resposta, simultânea, da eficiência de remoção de DQO e geração de ST em função das concentrações de  $H_2O_2$  e Fe, concentração de  $H_2O_2$  e pH e concentração de Fe e pH respectivamente.

Figura 16 - (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de contorno para os escores da eficiência de remoção de DQO e geração de ST em função das concentrações de  $H_2O_2$  e Fe.

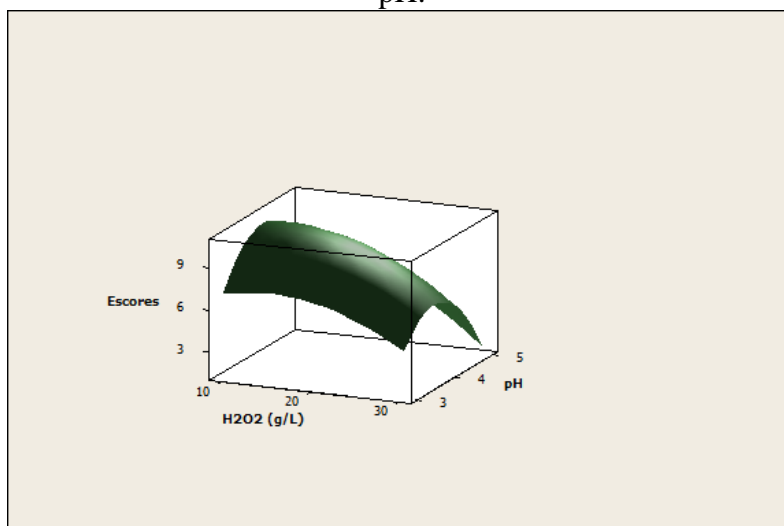


(a)



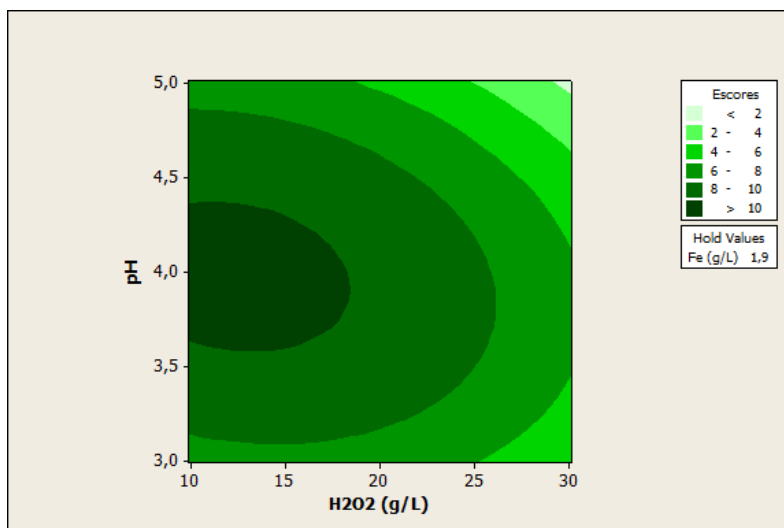
(b)

Figura 17 - (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de contorno para os escores da eficiência de remoção de DQO e geração de ST em função da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e pH.



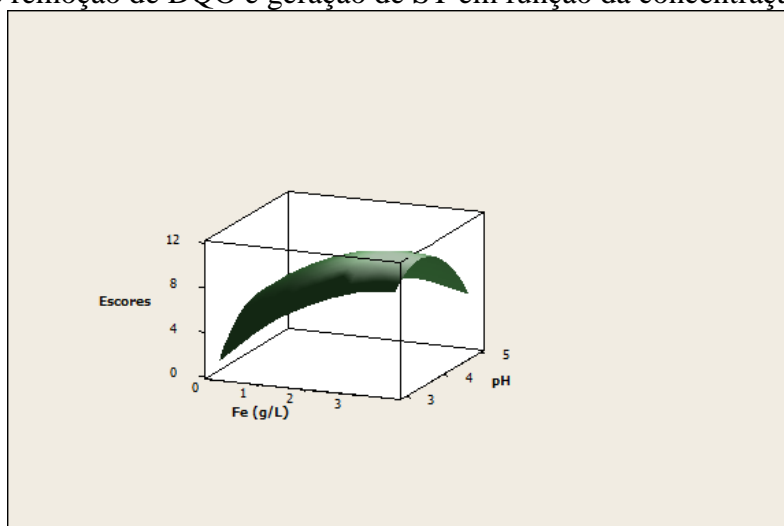
(a)



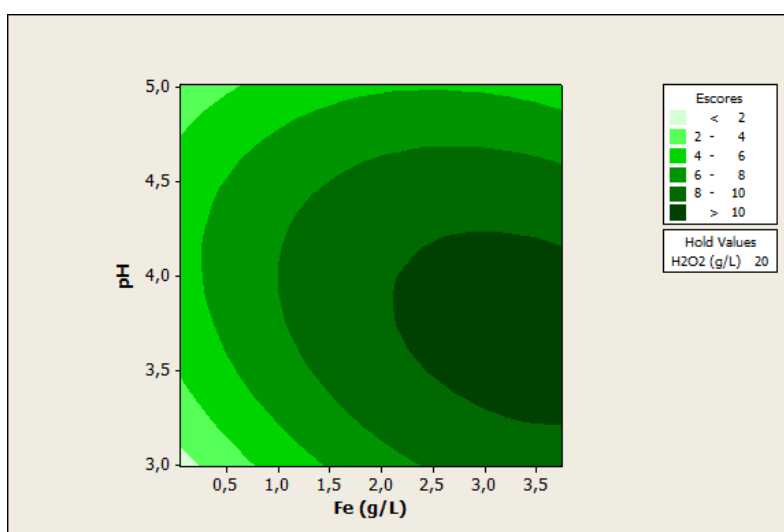


(b)

Figura 18 - (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de contorno para os escores da eficiência de remoção de DQO e geração de ST em função da concentração de Fe e pH.



(a)



(b)

Para identificação dos valores que proporcionam maior escores para remoção de DQO e geração de ST foi solucionado um sistema de três incógnitas resultante das derivadas parciais da equação obtida para as superfícies:

$$\frac{\partial Y(X)}{\partial(x_1)} = 0,4534 - 0,0264X_1 + 0,0758X_2 - 0,0694X_3 \quad (35)$$

$$\frac{\partial Y(X)}{\partial(x_2)} = 4,9412 - 1,077X_2 + 0,07584X_1 - 0,7576X_3 \quad (36)$$

$$\frac{\partial Y(X)}{\partial(x_3)} = 28,3996 - 6,5662X_3 - 0,0694X_1 - 0,7576X_2 \quad (37)$$

Fazendo com que  $\frac{\partial Y(X)}{\partial(x_1)} = 0$ ,  $\frac{\partial Y(X)}{\partial(x_2)} = 0$  e  $\frac{\partial Y(X)}{\partial(x_3)} = 0$  têm-se a seguinte solução do sistema:

$H_2O_2 = 15,84$  g/L,  $Fe = 3,0$  g/L e  $pH = 3,8$

Esse sistema também pode ser resolvido tanto pelo método de Crammer ou por escalonamento.

Nota-se que os valores das variáveis encontradas que possibilita o maior número de escore para remoção de DQO e geração de ST são similares aos encontrados na otimização para remoção de DQO. Isso mostra que para as mesmas condições de fatores operacionais no processo é possível obter maior remoção de DQO e menor geração de ST, corroborando com o Ensaio 3 de acordo com a Tabela 11.

Nas curvas de contorno, observa-se que a faixa de pH para a obtenção de maior escore varia de 3,0 a 4,5, sendo que pH mais ácidos promove a estabilização do Fe na forma solúvel, e conseqüentemente, maior interação com os reagentes empregados na reação. Como foi observado nas curvas de contorno para geração de ST no tópico anterior, menor geração de lodo ocorre em menores concentrações de  $H_2O_2$  e pH numa faixa que varia de 3,5 a 5,0, a qual se enquadra na faixa de pH para maior escore.

No que tange à concentração de  $H_2O_2$ , ela deve ser baixa na reação para possibilitar maior remoção de matéria orgânica e menor geração de ST. Como já dito anteriormente, concentrações em excesso desse agente oxidante pode favorecer o sequestro de radicais hidroxila, diminuindo a eficiência do processo.

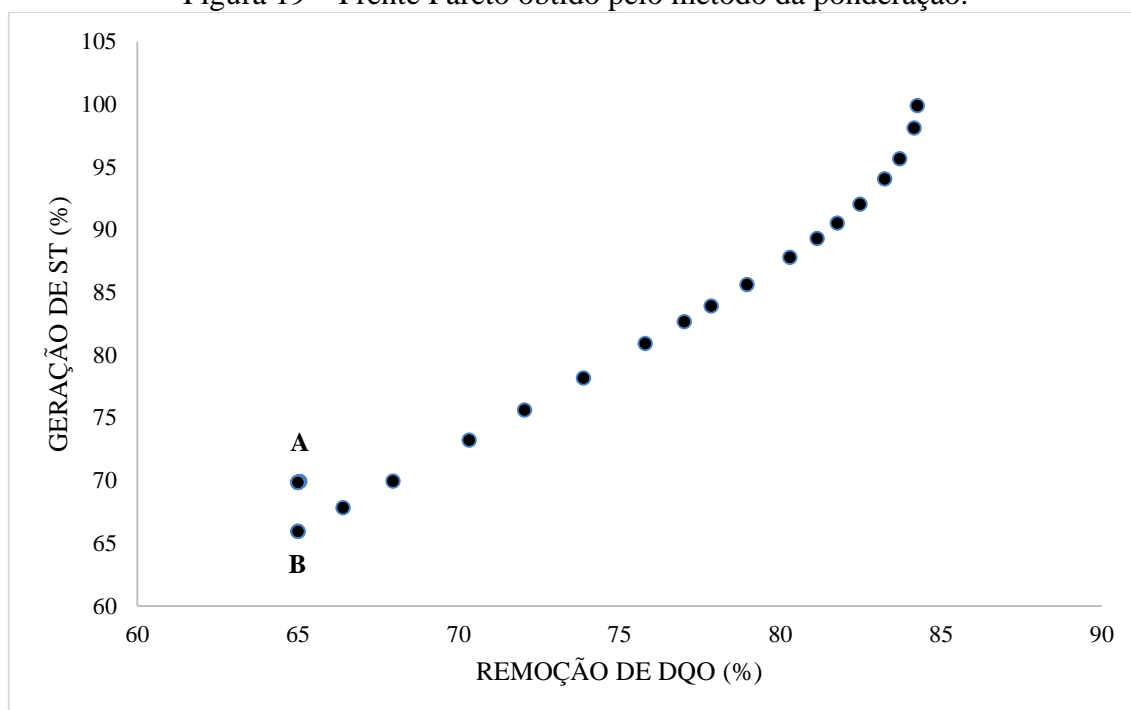
Já em relação à concentração de Fe, na forma de sulfato ferroso heptahidratado, a faixa que permite escore máximo varia de 1,5 a 3,5 g/L. Nas curvas de contorno para

obter menor geração de ST, verifica-se que a faixa de concentração de Fe para pH mais ácido varia de 2,5 a 4,0 g/L. Desta forma, infere-se que são necessárias maiores concentrações de Fe em ambiente mais ácido para que ele fique disponível para reagir com o agente oxidante, e conseqüentemente, mineralizar a matéria orgânica presente no efluente.

#### 5.4 Otimização multiobjetivo – Método da ponderação

A Figura 19 contém a frente de Pareto encontrada levando-se em consideração a máxima remoção de DQO e mínima geração de ST. A tabela com os pesos adotados com os respectivos resultados das variáveis  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$  e das funções objetivos encontra-se no Apêndice I.

Figura 19 – Frente Pareto obtido pelo método da ponderação.



Observa-se que as funções objetivos são conflitantes, pois a melhoria em um objetivo só é alcançada à custa da degradação da outra função objetivo. A máxima remoção de DQO implica em uma geração elevada de ST; e a menor geração de ST remove o mínimo estabelecido na restrição do problema (65%).

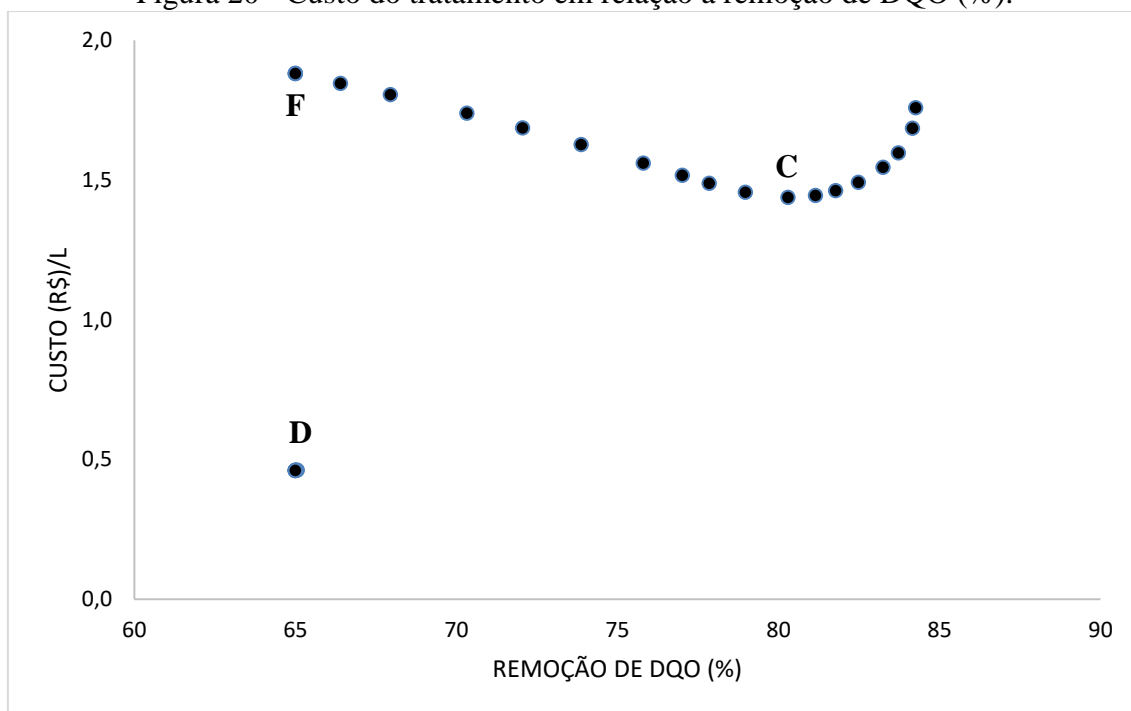
Nota-se também a existência de uma solução melhor do que aquela otimizada separadamente. Por exemplo, conforme o Apêndice I, a solução encontrada para A, ou seja, quando otimiza apenas  $f_2$  ( $w_1 = 0$  e  $w_2 = 1$ ) é de 65% e 69,8% para remoção de DQO e geração de ST, respectivamente. Contudo, foi identificada a presença de uma

solução (solução B) que promove a mesma remoção de DQO (65%) com menor geração de sólidos (65,9%), utilizando os pesos  $w_1 = 0,57$  e  $w_2 = 0,43$ . Desta forma, a solução para este caso domina a solução encontrada quando otimizou-se apenas  $f_2$ , uma vez que essa solução tem valor igual a  $f_1$  e inferior a  $f_2$  (solução fracamente eficiente). Assim, a solução B é eficiente, a qual domina a solução A.

Um fato observado foi que algumas soluções dominadas (no espaço objetivo) da frente Pareto apresentou resultado de  $x_1$  igual a zero. Estas soluções podem não ser factíveis, uma vez que no POA é pertinente a utilização de um agente oxidante para promover a remoção da matéria orgânica. Nos testes POA/Fenton realizados não houve ensaios na ausência de  $H_2O_2$ , para que pudesse ser feito uma comparação das remoções de DQO e geração de ST. Ressalta-se também que devido ao baixo ajuste da equação de geração de ST essas soluções podem não ser representativas.

A frente de Pareto fornece um conjunto de soluções otimizadas igualmente ótimas para o método aplicado, em que a escolha da solução dependerá dos interesses do tomador de decisão. Ressalta-se que já foi levado em consideração o âmbito dos requisitos legais para atendimento da legislação. Assim, devem ser analisadas outras vertentes para a escolha da solução, como exemplo, o custo do processo. A Figura 20 apresenta o custo associado para obtenção de uma eficiência de remoção de DQO.

Figura 20 - Custo do tratamento em relação a remoção de DQO (%).



Salienta-se que o custo em questão está relacionado ao tratamento de um litro de lixiviado, conforme realizado nos testes do POA/Fenton. Além disso, como a equação do custo não foi otimizada, não foi possível abordar sobre o conceito de dominância, como é feito no âmbito da otimização multiobjetivo.

As soluções C e à direita de C são melhores do que as soluções à esquerda, pois o custo aumenta à medida que a remoção de DQO diminui. Além disso, observa-se a partir das soluções D e F, que é possível obter a mesma remoção de DQO (65%) com custos distintos, sendo R\$ 0.46 e 1.88, respectivamente. Porém, vale ressaltar que a solução D teve como solução  $x_1$  igual a 0, podendo não ser uma solução factível.

### 5.5 Comparativo entre superposição de superfície de resposta e método da ponderação

No método de superposição de superfícies de respostas, o escore máximo que propicia maior remoção de DQO e menor geração de ST é de 10,95. Como o maior escore estabelecido foi 10, foi escolhido o ensaio em que foi encontrado o maior número de escore a partir da consideração da importância dos objetivos, sendo que o valor máximo foi 36. Tendo em vista que existem dois ensaios com o mesmo valor, escolheu o Ensaio 3, pois os fatores operacionais variam do nível mínimo (-1) ao máximo (+1). Já para o método da ponderação os valores de remoção de DQO e geração de ST serão aqueles em que os pesos são  $w_1 = 0,75$  e  $w_2 = 0,25$ . A Tabela 13 contém os valores encontrados para cada método.

Tabela 13 – Resultados das funções objetivos para os métodos analisados.

Técnicas multiobjetivo	Variáveis de decisão			Respostas	
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	Remoção de DQO (%)	Geração de ST (%)
<b>Superposição de superfícies (Ensaio 3)</b>	14	3	3,4	82,1	107,8
<b>Ponderação (<math>w_1 = 0,75</math> e <math>w_2 = 0,25</math>)</b>	12,4	3,2	3,8	83,3	94,0

As respostas remoção de DQO e geração de ST apresentados na Tabela 13 apresentaram-se consideravelmente próximos, mesmo sendo provenientes de análises multiobjetivo de características distintas. Além disso, os resultados das variáveis de decisão também são similares, acentuando que para o alcance dos objetivos de forma

simultânea, a condição da reação no POA/Fenton deve ser com menor dosagem de  $H_2O_2$ , maior concentração de Fe e pH mais ácido.

O método da superposição de superfícies de resposta foi realizado atribuindo escores para os resultados obtidos nos 20 testes POA/Fenton para remoção de DQO e geração de ST, além de dar maior importância para remoção de matéria orgânica. Desta forma, é visto que este método leva em consideração a preferência do tomador de decisão, se aproximando mais de uma análise multicritério. É importante ressaltar que nesta análise multiobjetivo foi possível encontrar uma solução que atenda, simultaneamente, os objetivos considerados já que foi verificada através da resolução da Hessiana a existência de um ponto de máximo. Porém, foi visto nas curvas de contorno obtidas na superposição a presença de uma região que fornece o maior número de escores, variando os valores dos fatores operacionais em uma determinada faixa. Desta forma, existem mais de uma solução que atende ao número de escore desejado.

Já na aplicação de uma técnica de otimização multiobjetivo, ou seja, o método da ponderação, são geradas soluções otimizadas igualmente ótimas sem levar em consideração a preferência do tomador de decisão. Assim, é pertinente que sejam aplicadas técnicas que auxiliem o tomador de decisão a escolher uma solução levando em consideração suas preferências.

Ressalta-se que foi necessário a otimização dos objetivos considerados no tratamento de lixiviado através da Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) para que fossem geradas as equações a partir do software *Minitab*, para que, posteriormente, fossem utilizadas para a realização do método da ponderação.

Diante o exposto, não é possível chegar a uma conclusão de qual análise aplicada neste trabalho é melhor para a escolha dos fatores operacionais do POA/Fenton que promovam um tratamento eficaz para o lixiviado de aterro sanitário. A escolha vai depender se o operacionalizador do processo irá preferir gerar uma solução que leve em consideração sua importância desde o início da análise, ou se irá preferir gerar um conjunto de soluções igualmente ótimas para que seja feita a discriminação delas de acordo com sua importância posteriormente.

## 6 CONCLUSÃO

O lixiviado bruto apresentou relação DBO/DQO menor que 0,1, sendo pertinente a aplicação de tratamento físico-químicos para este efluente. Os processos oxidativos avançados pelo reagente de Fenton se mostrou eficaz para o tratamento de lixiviado bruto, uma vez que os resultados obtidos no planejamento fatorial para remoção de matéria orgânica mostraram-se satisfatórios.

A escolha dos objetivos de interesse para a realização da análise multiobjetivo (remoção de DQO e geração de ST) levou em consideração, principalmente, o enquadramento do efluente para lançamento no corpo receptor, atendimento aos requisitos legais e custo do processo.

A análise multiobjetivo a partir da superposição das superfícies de resposta (atribuindo maior importância para remoção de DQO) demonstrou que é possível atender, simultaneamente, os objetivos considerados com os mesmos fatores operacionais do processo.

No que tange à aplicação do método da ponderação foi possível observar que os objetivos são conflitantes, ou seja, a melhoria de um ocorre em função da degradação do outro. Além disso, foi visto a necessidade da realização de técnicas que promovam a discriminação dessas soluções tendo como princípio as preferências do tomador de decisão.

Por fim, não foi possível afirmar qual análise multiobjetivo executada neste trabalho foi a melhor, uma vez que elas possuem naturezas distintas. A superposição de superfícies se aproxima de uma análise multicritério, já que ela levou em consideração as importâncias atribuídas aos objetivos considerados; e no método da ponderação não foi levado em consideração essas importâncias. Ademais, a realização da análise multiobjetivo demonstrou que essa ferramenta pode contribuir para o tratamento do lixiviado de aterro sanitário, no que concerne à escolha dos fatores operacionais a serem empregados considerando múltiplos objetivos.

## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

No que concerne à continuação do trabalho, pode-se aplicar uma análise de sensibilidade para avaliar o impacto que as variáveis das equações causam nos resultados obtidos por estas.

Além disso, seria pertinente a adoção de outros pesos na superposição de superfícies de resposta em relação à importância dos objetivos, para avaliar se existe uma diferença do resultado obtido ao serem consideradas as importâncias 3 e 1 para remoção de DQO e geração de ST, respectivamente.

Por fim, seria relevante a aplicação de outras técnicas de otimização multiobjetivo, e avaliar também outros fatores que influenciam na remoção de DQO e geração de ST.



## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMORIM, C.C. **Avaliação do uso de resíduo da indústria siderúrgica na descolorização de efluentes têxteis através de processos oxidativos avançados.** 2007. 93p. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais (EE/UFMG), Belo Horizonte, 2007.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos - **NBR 8419**, 1992.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. Resíduos Sólidos Classificação - **NBR 10.004**, 2004.
- BHASKAR, V., GUPTA, S. K., e RAY, A. K. Applications of multiobjective optimization in chemical engineering. **Reviews in Chemical Engineering** 16, 1, 2000.
- BRITO, G. C. B. **Avaliação do desempenho do uso de biorreator com membranas inoculado com leveduras (*Saccharomyces cerevisiae*) no tratamento de lixiviado de aterro sanitário.** 2013. 201p. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais (EE/UFMG), Belo Horizonte, 2013.
- CASTILHOS JR., A.B.; MEDEIROS, P.A.; FIRTA, I.N.; LUPATINI, G.; SILVA, J.D. **Principais processos de degradação de resíduos sólidos urbanos.** IN: CASTILHOS JR., A.B. (ORG.). RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS: ATERRO SUSTENTÁVEL PARA MUNICÍPIOS DE PEQUENO PORTE. Brasil, Rio de Janeiro: Rima ABES, 294p., 2003.
- CHANG, N.B. WANG, S.F. (1995). A grey nonlinear programming approach for planning coastal wastewater treatment and disposal systems. **Water Science Technology**, 32, 19-29.
- CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL. Deliberação Normativa Conjunta COPAM/ CERH nº 01 de 05 de maio de 2008. 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. **Diário do Executivo de Minas Gerais**, 06 mai. 2008.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. **Diário Oficial da União**, 14 mai. 2011.
- COSTA, Livia Pereira Lemos. **Desenvolvimento de Metodologia de Tomada de Decisão para Problemas de Otimização Multiobjetivo da Engenharia Química.** Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2009.
- DANTAS, T. L. P., MENDONÇA, V.P., JOSE, H. J., RODRIGUES, A. E., MOREIRA, R. F. P. M. Treatment of textile Wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/carbon. **Chemical Engineering Journal**, v 118, n 1-2, p 77-82, 2006.

DAS, I.; DENNIS, J. A closer look at drawbacks of minimizing weighted sums of objectives for pareto set generation in multicriteria optimization problems. **Structural optimization**14, 63-69, 1997.

Diwekar, U. M. **Introduction to Applied Optimization**, Kluwer Academic, Norwell, Mass, 2003.

EDGAR, T. F., HIMMELBLAU, D. M., LASDON, L. S., 2001, **Optimization of Chemical Processes**.2 ed. New York, McGraw-Hill.

FARIAS, E. E. V. **Distribuição da água do projeto de integração do rio São Francisco no estado da Paraíba - eixo leste: análise de perdas**. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, 2009. 143p.

FERNANDES, F.; COSTA, R. H. R.; GOMES, L. P.; FERREIRA, J. A.; BEAL, L. L.; CASTILHOS JR, A .B.; SILVA, S. M. C. P.; CAMPOS J. C.; LOPES, D. D.; BOFF, R. D.; SILVA, J. D. **Tratamento biológico de lixiviados de resíduos sólidos urbanos**. In: CASTILHOS JR., A. B. (Org.). Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitário. Brasil, Rio de Janeiro: ABES, 2006. cap. 5, p. 209–300.

FERREIRA, S.L.C; SANTOS, W.N.L.; QUINTELLA, C.M.; NETO, B.B; BOQUESENDRA, J.M. Doehlertmatrix: a chemometric tool for analytical chemistry. **Talanta**, v.63, p.1061-1067, 2004.

FUNASA. **Manual de Orientações Técnicas para Elaboração de Propostas para o Programa de Resíduos Sólidos**. 46p, 2014.

GASPAR-CUNHA, A.; TAKAHASHI, R.; ANTUNES, C. **Manual de computação evolutiva e metaheurística**. Coimbra: Imprensa da Universidade de Coimbra, 2012.

GOLDBARG, M. e LUNA, H. **Otimização Combinatória e programação linear: modelos e algoritmos**, Editora Campus, 2005.

GOMES L.P.; CANTANHEDE, A.L.G.; AMORIM, A.K.B; CASTILHOS JR., A.B.; FERNANDES, F.; FERREIRA, J.A.; JUCÁ, J.F.T., LANGE, L.C.; LEITE, V.D. **Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras**. IN: GOMES L.P. (ORG.) RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS: ATERRO SUSTENTÁVEL PARA MUNICÍPIOS DE PEQUENO PORTE. Brasil, Rio de Janeiro: Rima ABES, 360p. 2009.

GONÇALVES, E. (2015). **Métodos híbridos de pontos interiores/exteriores e de aproximantes de funções em problemas multiobjetivo de despacho econômico e ambiental**. PhD thesis, Faculdade de Engenharia - Universidade Estadual Paulista, Bauru, SP.

HERMOSILLA, D.; CORTIJO, M.; HUANG, C. P.; Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes. **Science of the Total Environment**, 407, p. 3473-3481, 2009.

HAKANEN, J; SAHLSTEDT, K;K. MIETTINEN, Wastewater treatment: new insight provided by interactive multiobjective optimization, **Decision Support Systems**. 51 (2011) 328–337.

- JUNIOR, Ademar Muraro. **Projeto ótimo de moduladores eletroópticos**. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, SP-Brazil, Tese de Doutorado 2008.
- KIM, S.M.; GEISSEN, S.U.; VOLGELPOHL, A. Landfill leachate treatment by a photoassisted Fenton reaction. **Water Science and Technology**, v.35, n.4, p.239-249, 1997.
- KOLTHOFF, I.M. **Chemical**. Weekblad, p.17-197, 1920
- KUO, W.G. Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. **Water Research**, v.26, n.7, p.881-886, 1992.
- KURNIAWAN, T. A.; LO, W.; CHAN, G. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. B129, p. 80–100, 2006.
- LANGE, L. C.; ALVES, J. F.; AMARAL, M. C. S.; MELO JUNIOR, W. R. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente de Fenton. **Revista Sanitária e Ambiental**, v.11, n.2, 2006.
- LINS, E. A. M. **A Utilização da Capacidade de Campo na Estimativa do Percolado Gerado no Aterro da Muribeca**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003.
- LUCAS, Marco S.; PERES, Jose A. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. **Dyes and Pigments**, v. 71, n. 3, p. 236-244, 2006.
- MACIEL, R. A.; VIANA, C. M. C.; SIMÕES, M. G.; FONTELLES, M. J. P. Desidratação osmótica de filés de pirarucu (Arapaima gigas). **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**, v. 6, n. 1, 2012.
- MANNARINO, C.F.; FERREIRA, J.A.; CAMPOS, J.C.; RITTER, E. Wetland para tratamento de lixiviados de aterros sanitários - experiências no aterro sanitário de Pirai e no aterro metropolitano de Gramacho. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.11, p.108-112, 2006.
- MANNARINO, C.F.; MOREIRA, J.C.; FERREIRA, J.A.; ARIAS, A.R.L. Avaliação de impactos do efluente do tratamento combinado de lixiviado de aterro de resíduos sólidos urbanos e esgoto doméstico sobre a biota aquática. **Ciência Saúde Coletiva**. 2013.
- MARQUES, A.C.M. **Compactação e compressibilidade de resíduos sólidos urbanos**. 2001. 408p. Tese (Doutorado em Geotecnia). Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo (EESC/USP), 2001.
- MELLO, J. C. C. B. S., GOMES, E. G., e LINS, M. P. E. Análise Multicritério da presença da Universidade Federal Fluminense com o uso do Método Macbeth. **Production**, v. 11, n. 2, p. 53-67, 2001.
- MIETTINEN, K. **Nonlinear Multi-objective Optimization**, Kluwer Academic Publishers, Boston, 1999.

MONTGOMERY, D.C. **Design and Analysis of Experiments**. 6th ed.: John Wiley, New York, 2005.

MONTGOMERY, Douglas C.; RUNGER, George C.; CALADO, Verônica. **Estatística Aplicada E Probabilidade Para Engenheiros**. Grupo Gen-LTC, 2009.

MORAIS, Josmaria Lopes de. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário**. Tese (Doutorado em Química e Setor de Ciências Exatas), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005, 229 f.

MORAVIA, W.G. **Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de processo oxidativo avançado conjugado com sistema de separação por membranas**. 261p. Tese (Doutorado em Engenharia Sanitária e Ambiental) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

MORAVIA, W. G.; BRASIL, Y. L. ; AMARAL, M. C. S. . Avaliação de processos oxidativos avançados como polimento de efluente pós brm inoculado com biomassa leveduriforme aplicado no tratamento de lixiviado de aterro sanitário.. In: **29º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, 2017, São Paulo/SP. 29º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2017.

MORAVIA, W. G.; LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S. Avaliação de processo oxidativo avançado pelo reagente de Fenton em condições otimizadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário com ênfase em parâmetros coletivos e caracterização do lodo gerado. **Química Nova**, v. XY, n. 00, p. 1-8, 2011.

MOREIRA, José Miguel dos Santos. **Tratamento Terciário do Lixiviado de um Aterro de Resíduos Urbanos pelos processos Fenton e foto-Fenton com Radiação Solar**. Mestrado integrado em Engenharia do Ambiente, da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal, 2009.

NETO, B.B; SCARMINIO, I.S; BRUNS, R.E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas, Editora da Unicamp, 401p., 2003.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A. D.; VILLA, R. D.; OLIVEIRA, M. C. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, p. 400-408, 2007.

PARREIRAS, Roberta Oliveira. Algoritmos evolucionários e técnicas de tomada de decisão em análise multicritério. **Belo Horizonte**, 2006.

PAULA, R. L. de. **Metodologia para avaliação de desempenho operacional de estações de tratamento de esgotos, utilizando métodos multiobjetivo e indicadores**. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Publicação PTARH.DM151/2013, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 262p., 2013.

RANGAIAH G. **Multi-objective optimization: techniques and applications in chemical engineering**. World Scientific Publishing; 2008.

- REINHART, D. R.; GROSH, C. J. **Analysis of Florida MSW landfill leachate quality**. University of Central Florida, 1998.
- REIS, B. G. **Avaliação da eficiência de processos avançados na remoção de toxicidade de lixiviado de aterro sanitário**. 2014. 152p. Dissertação (Mestrado, em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.
- RENOU, S.; GIVAUDAN, J. G.; POULAIN, S.; DIRASSOUYAN, F.; MOULIN P. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, p. 468–493, 2008.
- ROCHA, E. M. R.; SANTOS, A. B.; MOTA, S.; RIBEIRO, J. P.; SOUZA, N. C.; NASCIMENTO, R. F. Avaliação do processo oxidativo avançado do tipo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com recirculação como opção de pós-tratamento de lixiviado. **Revista DAE**, [s.l.], v. 182, p. 311, 2010.
- SANTOS, V. S. **Um modelo de otimização multiobjetivo para análise de sistemas de recursos hídricos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais – Campina Grande, (2007).
- SILVEIRA, Carlos Augusto; LAVRATTI, Fábio Beylouni; BENITO, Rafael Carlos Vélez. **Pesquisa operacional no ensino da logística**. 2004.
- SIMÕES, J. P. O. **Análise comparativa do potencial dos manejos de produção agrícola convencional e orgânica para áreas irrigadas no entorno do reservatório Epitácio Pessoa**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande. Campina. Grande, 2013. 128p.
- SOUTO, G.B.; POVINELLI, J. Características de lixiviados de aterros sanitários no Brasil. In: **24º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL**, de 2 a 7 de setembro de 2007, Belo Horizonte, Minas Gerais, 2007.
- SPINDLER, Morgana. **Uma proposta de solução para problemas de horário educacional utilizando busca dispersa e reconexão por caminhos**. 2010.
- VALORY, J. P. L. **Aplicação combinada de Método de Otimização e Modelo de Qualidade de Água na Determinação de Eficiências de Sistemas de Tratamento de Efluentes Domésticos: Uma abordagem para Gerenciamento de Bacias Hidrográficas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) do Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória, 2013.
- VIDELA, S., CHAMY, R., NAVARRETE, E., and LEMA, J. M. Design and operation of anaerobic digesters using multi-objective optimization criteria, **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, 49 (1998) 223-231.
- VILLA, Ricardo Dalla; SILVA, Milady R.; NOGUEIRA, Raquel Fernandes Pupo. Potencial de aplicação do processo foto-fenton/solar como pré-tratamento de efluente da indústria de laticínios. **Química Nova**, p. 1799-1803, 2007.

## APÊNDICE

APÊNDICE I – Resultados das funções objetivo, suas variáveis e os custos de acordo com os pesos adotados.

Variáveis			Ponderação		Funções objetivo			Custo	
x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	w <sub>1</sub>	w <sub>2</sub>	Remoção de DQO (%)	Geração de ST (%)	F (X)	Conversão do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g/L para mL)	CUSTO (R\$/L)
16,0617	3,0502	3,8093	1	0	84,2644	99,8864	84,2644	14,4700	1,7589
14,8602	3,0649	3,8133	0,9	0,1	84,1637	98,0886	65,9385	13,3876	1,6847
13,3541	3,1098	3,8223	0,8	0,2	83,7214	95,6555	47,8460	12,0307	1,5966
12,4417	3,1514	3,8265	0,75	0,25	83,2519	94,0490	38,9267	11,2088	1,5458
11,4075	3,2187	3,8260	0,7	0,3	82,4793	92,0259	30,1278	10,2770	1,4919
10,7434	3,2838	3,8188	0,67	0,33	81,7783	90,5057	24,9246	9,6787	1,4612
10,3073	3,3479	3,8066	0,65	0,35	81,1487	89,2854	21,4968	9,2859	1,4450
9,9247	3,4446	3,7815	0,63	0,37	80,2978	87,7758	18,1106	8,9412	1,4381
9,7260	3,6131	3,7261	0,61	0,39	78,9715	85,6196	14,7810	8,7622	1,4561
9,8161	3,7591	3,6713	0,6	0,4	77,8506	83,9055	13,1482	8,8433	1,4884
9,9656	3,8637	3,6297	0,595	0,405	77,0132	82,6630	12,3443	8,9780	1,5170
10,2381	4,0044	3,5720	0,59	0,41	75,8060	80,9090	11,5529	9,2235	1,5601
10,7170	4,2048	3,4874	0,585	0,415	73,8795	78,1676	10,7800	9,6550	1,6272
11,1699	4,3723	3,4152	0,582	0,418	72,0518	75,6080	10,3300	10,0630	1,6866
11,5797	4,5146	3,3533	0,58	0,42	70,3297	73,2206	10,0386	10,4322	1,7387
12,1143	4,6921	3,2753	0,578	0,422	67,9536	69,9536	9,7568	10,9138	1,8052
12,4441	4,7986	3,2284	0,577	0,423	66,4046	67,8364	9,6207	11,2109	1,8457
12,7316	4,8899	3,1880	0,57	0,43	65	65,9235	8,7029	11,4699	1,8807
12,7316	4,8899	3,1880	0,56	0,44	65	65,9235	7,3937	11,4699	1,8807
12,7316	4,8899	3,1880	0,55	0,45	65	65,9235	6,0844	11,4699	1,8807
0	1,5680	4,7317	0,54	0,46	65,0612	69,9149	2,9722	0	0,4618
0	1,5597	4,7339	0,5	0,5	65	69,8434	-2,4217	0	0,4603
0	1,5597	4,7339	0,4	0,6	65	69,8434	-15,9060	0	0,4603
0	1,5597	4,7339	0,3	0,7	65	69,8434	-29,3904	0	0,4603
0	1,5596	4,7339	0,2	0,8	65	69,8434	-42,8747	0	0,4602
0	1,5597	4,7339	0,1	0,9	65	69,8434	-56,3590	0	0,4603
0	1,5595	4,7339	0	1	65	69,8434	-69,8434	0	0,4602