

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
INSTITUTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS**

TIAGO ANTÔNIO MAGALHÃES FILHO

**COMBINAÇÃO DAS TÉCNICAS DE ELETROCOAGULAÇÃO E FLOTAÇÃO POR
AR DISSOLVIDO NO PRÉ-TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO
SANITÁRIO**

ALFENAS/MG

2026

TIAGO ANTÔNIO MAGALHÃES FILHO

**COMBINAÇÃO DAS TÉCNICAS DE ELETROCOAGULAÇÃO E FLOTAÇÃO POR
AR DISSOLVIDO NO PRÉ-TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO
SANITÁRIO**

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências Ambientais pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Tecnologias Ambientais Aplicadas.
Orientador: Prof. Dr. Rafael de Oliveira Tiezzi
Coorientador: Prof. Dr. Rafael Brito de Moura

ALFENAS/MG

2026

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca Central

Magalhães Filho, Tiago Antônio.

Combinação das técnicas de eletrocoagulação e flotação por ar dissolvido no pré-tratamento de lixiviado de aterro sanitário / Tiago Antônio Magalhães Filho. - Alfenas, MG, 2026.

205 f. : il. -

Orientador(a): Rafael de Oliveira Tiezzi.

Tese (Doutorado em Ciências Ambientais) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, MG, 2026.

Bibliografia.

1. Lixiviado de aterro sanitário. 2. Eletrocoagulação. 3. Flotação por ar dissolvido. 4. Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). 5. Tratamento de efluentes. I. Tiezzi, Rafael de Oliveira, orient. II. Título.

TIAGO ANTÔNIO MAGALHÃES FILHO

“ COMBINAÇÃO DAS TÉCNICAS DE ELETROCOAGULAÇÃO E FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO NO TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO. ”

A Banca examinadora abaixo-assinada aprova a Tese apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências Ambientais pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Gestão e manejo de recursos naturais e biodiversidade.

Aprovada em: 10 de abril de 2026.

Prof. Dr. Rafael de Oliveira Tiezzi

Instituição: Universidade Federal de São Carlos

Profa. Dra. Daniela Gomes Horta

Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dr. Fábio Ribeiro de Oliveira

Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Profa. Dra. Beatriz Cruz Gonzalez

Instituição: Universidade Federal de São Carlos

Prof. Dr. Jorge Luis Rodrigues Pantoja Filho

Instituição: Universidade Federal de São Carlos



Documento assinado eletronicamente por **Rafael de Oliveira Tiezzi, Usuário Externo**, em 16/04/2026, às 15:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1765721** e o código CRC **067EAB37**.

À minha esposa, Hellen, e aos filhos que já tivemos.
Beatriz e Pedro, foi por vocês.

AGRADECIMENTOS

Ao meu Deus que me refugiou nos momentos de ansiedade e que honrou minha confiança nele.

Aos meus pais e à minha família, na pessoa da minha esposa, Hellen. Foi difícil, mas passamos.

A Rafael Tiezzi e a Rafael Brito pela orientação, disponibilidade, conversas, conhecimento repassado e otimismo revelados em momentos precisos.

Ao amigo Daniel Pamplona, pela dedicação e parceria incansável no desenvolvimento e construção da célula de flotação por ar dissolvido.

Ao amigo Laos Hirano, por tantas explicações no campo da elétrica indispensáveis para o manuseio e o entendimento da célula eletrolítica.

Ao meu irmão em Cristo, Carlos Battesini por me permitir o acesso ao aterro em Poços de Caldas.

Ao Consórcio Público para Gestão Integrada, na pessoa do Eng. Ambiental Leandro Henrique da Silva, que gentilmente concedeu acesso ao aterro sanitário de Andradas.

Aos técnicos Guilherme Rodrigues e Marcel Santos pela disposição em fazer operar a célula de flotação por ar dissolvido.

Aos companheiros do Laboratório de Biotecnologia, na pessoa de Alessandra Giordani, pela ajuda nos procedimentos e nas análises químicas que me ajudaram a realizar.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Lixiviados provenientes de aterros sanitários apresentam elevada complexidade físico-química, com altas concentrações de matéria orgânica, nitrogênio amoniacal e compostos recalcitrantes, o que dificulta sua remoção por processos convencionais de tratamento. Nesse contexto, esta tese investigou a aplicabilidade da combinação de duas técnicas físico-químicas — eletrocoagulação (EC) e flotação por ar dissolvido (FAD) — como etapa de pré-tratamento para lixiviados gerados nos aterros dos municípios de Poços de Caldas e Andradas, em Minas Gerais. Inicialmente, os lixiviados foram coletados e caracterizados quanto aos principais parâmetros químicos, evidenciando elevadas concentrações de DQO e amônia nas duas matrizes analisadas. Em seguida, foram conduzidos ensaios experimentais de eletrocoagulação utilizando eletrodos de alumínio, bem como experimentos de flotação por ar dissolvido em célula de flotação em escala de bancada desenvolvida especificamente para o estudo. Otimizaram-se as condições operacionais via DCCR (Delineamento Composto Central Rotacional), avaliando os efeitos de variáveis como pH, tempo de reação, corrente elétrica e pressão de saturação. Os resultados evidenciaram comportamentos distintos entre os lixiviados. Para o lixiviado de Poços de Caldas, os modelos estatísticos apresentaram maior significância, permitindo identificar interações relevantes entre as variáveis operacionais. O lixiviado de Andradas apresentou resistência atípica à flotação, possivelmente devido à alta concentração de frações recalcitrantes que interferiram na adesão bolha-floco. A integração entre eletrocoagulação e flotação por ar dissolvido demonstrou potencial para reduzir a carga poluidora dos lixiviados, configurando-se como alternativa de pré-tratamento, como é o caso da remoção da DQO no lixiviado de Andradas através da combinação EC/FAD, cujo modelo de regressão é altamente significativo (p -valor=0,0001) com um R^2 maior que 81%. Contudo, a persistência de compostos orgânicos solúveis indica a necessidade de integração com processos complementares para o atendimento pleno aos padrões ambientais.

Palavras-chave: Lixiviado de aterro; Eletrocoagulação; Flotação por ar dissolvido; Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR); Tratamento de efluentes.

ABSTRACT

Landfill leachates exhibit high physicochemical complexity, characterized by high concentrations of organic matter, ammoniacal nitrogen, and recalcitrant compounds, which hinders their removal by conventional treatment processes. In this context, this thesis investigated the applicability of combining two physicochemical techniques — electrocoagulation (EC) and dissolved air flotation (DAF) — as a pretreatment stage for leachates generated at the landfills of Poços de Caldas and Andradas, in Minas Gerais. Initially, the leachates were collected and characterized regarding key chemical parameters, revealing high concentrations of COD and ammonia in both analyzed matrices. Subsequently, experimental electrocoagulation assays were conducted using aluminum electrodes, as well as dissolved air flotation experiments in a bench-scale flotation cell specifically developed for the study. Operational conditions were optimized via CCRD (Central Composite Rotational Design), evaluating the effects of variables such as pH, reaction time, electric current, and saturation pressure. The results showed distinct behaviors between the leachates. For the Poços de Caldas leachate, the statistical models showed higher significance, allowing the identification of relevant interactions between operational variables. The Andradas leachate exhibited atypical resistance to flotation, possibly due to the high concentration of recalcitrant fractions that interfered with bubble-floc adhesion. The integration between electrocoagulation and dissolved air flotation demonstrated potential to reduce the pollutant load of the leachates, proving to be a viable pretreatment alternative, as seen in the COD removal for the Andradas leachate through the EC/DAF combination, whose regression model is highly significant (p -value=0.0001) with an R^2 greater than 81%. However, the persistence of soluble organic compounds indicates the need for integration with complementary processes to fully meet environmental standards.

Keywords: Landfill leachate; Electrocoagulation; Dissolved air flotation; Central Composite Rotational Design (CCRD); Wastewater treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Localização das cidades de Poços de Caldas e Andradas.....	50
Figura 2 - Aterro Controlado de Poços de Caldas.....	51
Figura 3 - Aterro Sanitário de Andradas.....	52
Figura 4 - Construção e apresentação da célula FAD.....	53
Figura 5 - Coluna de flotação da célula FAD.....	54
Figura 6 - (A) Béquer de 1L contendo os eletrodos de alumínio; (B) Eletrodos de alumínio.....	55
Figura 7 - Coluna de flotação contendo os eletrodos de alumínio.....	57
Figura 8 - Foto (A) e desenho (B) em três dimensões do conjunto de eletrodos de alumínio.....	57

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Superfície 3D e 2D para a eficiência de remoção da DQO do lixiviado de Poços de Caldas.....	71
Gráfico 2- Eficiência de remoção da DQO para o lixiviado de Andradas.....	75
Gráfico 3- Superfície 3D e 2D dos efeitos do pH e do tempo (min) na remoção da amônia do lixiviado do aterro de Poços de Caldas.....	83
Gráfico 4- Efeitos do pH na remoção da DQO do lixiviado do aterro de Poços de Caldas.....	93
Gráfico 5- Superfície 3D e 2D dos efeitos da pressão de saturação (kPa) e do tempo (min) na remoção da DQO do lixiviado do aterro de Andradas.....	96
Gráfico 6- Superfície 3D e 2D dos efeitos da pressão de saturação (kPa) e do pH na eficiência de remoção da DQO do lixiviado do aterro de Andradas.....	98
Gráfico 7- Superfície 3D e 2D dos efeitos do pH e do tempo (min) na remoção da DQO do lixiviado do aterro de Andradas.....	101
Gráfico 8- Superfície 3D e 2D dos efeitos da pressão de saturação (kPa) e do tempo (min) na remoção da amônia do lixiviado do aterro de Poços de Caldas.	109
Gráfico 9- Superfície 3D e 2D dos efeitos da pressão de saturação (kPa) e do pH na remoção da amônia do lixiviado do aterro de Poços de Caldas.....	112
Gráfico 10- Superfície 3D e 2D dos efeitos do tempo (min) e do pH na remoção da amônia do lixiviado do aterro de Poços de Caldas.....	114
Gráfico 11- Superfície 3D e 2D dos efeitos da tempo (min) e do pH na remoção da amônia do lixiviado do aterro de Andradas.....	117
Gráfico 12- Eficiência de remoção do nitrito para o lixiviado de Andradas.....	141
Gráfico 13- Superfície 3D e 2D dos efeitos do tempo e do pH na remoção do nitrito do lixiviado do aterro de Andradas.....	143
Gráfico 14- Superfície 3D e 2D dos efeitos do tempo e da corrente elétrica na remoção do nitrito do lixiviado do aterro de Andradas.....	146
Gráfico 15- Superfície 3D e 2D dos efeitos do pH e da corrente elétrica na remoção do nitrito do lixiviado do aterro de Andradas.....	148
Gráfico 16- Superfície 3D e 2D dos efeitos da corrente (A) e do tempo (min) na remoção do nitrato do lixiviado do aterro de Poços de Caldas.....	157

Gráfico 17- Superfície 3D e 2D dos efeitos do pH e do tempo (min) na remoção do nitrato do lixiviado do aterro de Poços de Caldas.....	158
Gráfico 18- Superfície 3D e 2D dos efeitos do pH e da Corrente (A) na remoção do nitrato do lixiviado do aterro de Poços de Caldas.....	160
Gráfico 19 - Eficiência de remoção do nitrato para o lixiviado de Andradas.....	162
Gráfico 20- Efeitos da pressão de saturação na remoção do nitrito do lixiviado do aterro de Poços de Caldas.....	167
Gráfico 21- Superfície 3D e 2D dos efeitos da pressão de saturação (kPa) e do tempo (min) na remoção do nitrito do lixiviado do aterro de Andradas.....	169
Gráfico 22- Superfície 3D e 2D dos efeitos da pressão de saturação (kPa) e do pH na remoção do nitrito do lixiviado do aterro de Andradas.....	171
Gráfico 23- Superfície 3D e 2D dos efeitos do pH e do tempo (min) na remoção do nitrito do lixiviado do aterro de Andradas.....	174
Gráfico 24- Superfície 3D e 2D dos efeitos da pressão de saturação (kPa) e do tempo (min) na remoção do nitrato do lixiviado do aterro de Poços de Caldas.	181
Gráfico 25- Superfície 3D e 2D dos efeitos da pressão de saturação (kPa) e do tempo (min) na remoção do nitrato do lixiviado do aterro de Andradas.....	184
Gráfico 26- Superfície 3D e 2D dos efeitos da pressão de saturação (kPa) e do pH na remoção do nitrato do lixiviado do aterro de Andradas.....	187

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Características do lixiviado de aterros sanitários.....	28
Tabela 2- Características do lixiviado de aterros sanitários de diferentes idades.....	28
Tabela 3- Parâmetros de Caracterização do Lixiviado segundo Eixos Analíticos e Fase de Maturação.....	30
Tabela 4 – Características de bolhas produzidas por diferentes tipos de flotação: diâmetro médio da bolha (d_b); número de bolhas geradas (N_b) e área superficial da bolha (S_b).....	39
Tabela 5 - Tecnologias físico-químicas combinadas para tratamento de lixiviados de aterros.....	47
Tabela 6 - Equipamentos utilizados nas análises físicas e químicas do lixiviado de aterro sanitário.....	58
Tabela 7 - Matriz de planejamento DCCR (2^3) com a codificação das variáveis independentes (fatores).....	59
Tabela 8 - Variáveis e níveis definidos para o DCCR (2^3) referentes aos fatores: Tempo (min.), pH e Corrente Elétrica (A).....	60
Tabela 9 - Variáveis e níveis definidos para o DCCR (2^3) referentes aos fatores: Tempo (min.), pH e Pressão (kPa).....	61
Tabela 10 – Características químicas dos lixiviados coletados de cada aterro.....	64
Tabela 11 - Fatores do modelo de regressão: DQO/Poços de Caldas.....	68
Tabela 12 - ANOVA: DQO/Poços de Caldas.....	68
Tabela 13 - Fatores do modelo de regressão: DQO/Andradas.....	69
Tabela 14 - ANOVA: DQO/Andradas.....	69
Tabela 15 - Fatores do modelo de regressão: Amônia/Poços de Caldas.....	79
Tabela 16 - ANOVA: Amônia/Poços de Caldas.....	79
Tabela 17 - Fatores do modelo de regressão: Amônia/Andradas.....	81
Tabela 18 - ANOVA: Amônia/Andradas.....	81
Tabela 19 - Fatores do modelo de regressão: DQO/Poços de Caldas.....	90
Tabela 20 - ANOVA: DQO/Poços de Caldas.....	90
Tabela 21 - Fatores do modelo de regressão: DQO/Andradas.....	92
Tabela 22 - ANOVA: DQO/Andradas.....	92
Tabela 23 - Fatores do modelo de regressão: Amônia/Poços de Caldas.....	106

Tabela 24 - ANOVA: Amônia/Poços de Caldas.....	106
Tabela 25 - Fatores do modelo de regressão: Amônia/Andradas.....	107
Tabela 26 - ANOVA: Amônia/Andradas.....	108
Tabela 27 - ANOVA: Nitrito/Poços de Caldas.....	138
Tabela 28 - Fatores do modelo de regressão: Nitrito/Poços de Caldas.....	138
Tabela 29 - Fatores do modelo de regressão: Nitrato/Poços de Caldas.....	153
Tabela 30 - ANOVA: Nitrato/Poços de Caldas.....	153
Tabela 31 - Fatores do modelo de regressão: Nitrato/Andradas.....	155
Tabela 32 - ANOVA: Nitrato/Andradas.....	155
Tabela 33 - Fatores do modelo de regressão: Nitrito/Poços de Caldas.....	164
Tabela 34 - ANOVA: Nitrito/Poços de Caldas.....	164
Tabela 35 - Fatores do modelo de regressão: Nitrito/Andradas.....	165
Tabela 36 - ANOVA: Nitrito/Andradas.....	166
Tabela 37 - Fatores do modelo de regressão: Nitrato/Poços de Caldas.....	178
Tabela 38 - ANOVA: Nitrato/Poços de Caldas.....	179
Tabela 39 - Fatores do modelo de regressão: Nitrato/Andradas.....	180
Tabela 40 - ANOVA: Nitrato/Andradas.....	180

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	18
2	OBJETIVO.....	21
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
3	REFERENCIAL TEÓRICO.....	22
3.1	ATERRO SANITÁRIO.....	22
3.2	LIXIVIADOS.....	25
3.2.1	Lixiviado e meio ambiente.....	27
3.2.2	Tecnologias para tratamento de lixiviados.....	31
3.3	COAGULAÇÃO.....	32
3.3.1	Eletrocoagulação (EC).....	35
3.4	FLOTAÇÃO.....	36
3.4.1	Flotação por ar induzido.....	38
3.4.2	Flotação por ar dissolvido (FAD).....	39
3.4.3	Eletroflotação.....	40
3.5	COMBINAÇÃO DE DUAS TÉCNICAS.....	44
4	METODOLOGIA.....	50
4.1	TRATAMENTO DO LIXIVIADO.....	50
4.1.1	Coleta.....	51
4.2	DESENVOLVIMENTO E CONSTRUÇÃO DE UMA CÉLULA FAD.....	52
4.3	ENSAIOS DE EC.....	55
4.4	ENSAIOS FAD.....	56
4.5	COMBINAÇÃO DE DUAS TÉCNICAS.....	57
4.5.1	Análises químicas.....	58
4.6	PLANEJAMENTO FATORIAL E INTERPRETAÇÃO DOS DADOS.....	59
4.6.1	Delineamento EC.....	60
4.6.2	Delineamento FAD.....	61
5	RESULTADOS DA ELETROCOAGULAÇÃO.....	64
5.1	LIXIVIADOS.....	64
5.2	PANORAMA DOS RESULTADOS.....	64
5.3	RESULTADOS – DQO: POÇOS E ANDRADAS.....	67
5.3.1	Análise estatística.....	68

5.3.1.1	Análise estatística: DQO do lixiviado de Poços de Caldas.....	68
5.3.1.2	Análise estatística: DQO do lixiviado de Andradas.....	69
5.3.2	Análise qualitativa.....	71
5.3.2.1	Análise qualitativa: DQO do lixiviado de Poços de Caldas.....	71
5.3.2.1.1	Relação pH vs tempo (min).....	71
5.3.2.2	Análise qualitativa: DQO do lixiviado de Andradas.....	74
5.3.3	Comparativo: Poços de Caldas e Andradas.....	76
5.3.3.1	Divergência na eficiência.....	76
5.3.3.2	Divergência nos mecanismos de tratamento.....	77
5.3.3.3	Similaridades estatísticas.....	78
5.4	RESULTADOS – AMÔNIA: POÇOS E ANDRADAS.....	78
5.4.1	Análise estatística.....	79
5.4.1.1	Análise estatística: amônia do lixiviado de Poços de Caldas.....	79
5.4.1.2	Análise estatística: amônia do lixiviado de Andradas.....	80
5.4.2	Análise qualitativa.....	82
5.4.2.1	Análise qualitativa: amônia do lixiviado de Poços de Caldas.....	82
5.4.2.1.1	Relação pH e tempo (min).....	82
5.4.3	Comparativo Poços de Caldas x Andradas.....	86
5.5	INTEGRAÇÃO DOS RESULTADOS - EC.....	86
6	RESULTADOS DA COMBINAÇÃO DE TÉCNICAS: EC/FAD.....	88
6.1	RESULTADOS – DQO: POÇOS E ANDRADAS.....	88
6.1.1	Análise estatística.....	90
6.1.1.1	Análise estatística: DQO do lixiviado de Poços de Caldas.....	90
6.1.1.2	Análise estatística: DQO do lixiviado de Andradas.....	91
6.1.2	Análise qualitativa.....	93
6.1.2.1	Análise qualitativa: DQO do lixiviado de Poços de Caldas.....	93
6.1.2.2	Análise qualitativa: DQO do lixiviado de Andradas.....	96
6.1.2.2.1	Relação pressão de saturação (kpa) vs tempo de flotação (min).....	96
6.1.2.2.2	Relação pressão de saturação (kpa) vs pH.....	98
6.1.2.2.3	Relação pH vs tempo de flotação (min).....	100
6.1.3	Comparativo Poços de Caldas x Andradas.....	103
6.1.3.1	Comparação estatística.....	103
6.1.3.2	Comparação de processo.....	103
6.2	RESULTADOS – AMÔNIA: POÇOS E ANDRADAS.....	104

6.2.1	Análise estatística.....	105
6.2.1.1	Análise estatística: amônia do lixiviado de Poços de Caldas.....	105
6.2.1.2	Análise estatística: amônia do lixiviado de Andradas.....	107
6.2.2	Análise qualitativa.....	108
6.2.2.1	Análise qualitativa: amônia do lixiviado de Poços de Caldas.....	108
6.2.2.1.1	<i>Relação pressão de saturação (kPa) vs tempo de flotação (min).....</i>	<i>108</i>
6.2.2.1.2	<i>Relação pressão de saturação (kPa) vs pH.....</i>	<i>111</i>
6.2.2.1.3	<i>Relação tempo (min) vs pH.....</i>	<i>114</i>
6.2.2.2	Análise qualitativa: amônia do lixiviado de Andradas.....	116
6.2.2.2.1	<i>Relação tempo (min) vs pH.....</i>	<i>116</i>
6.2.3	Comparativo Poços de Caldas x Andradas.....	119
6.2.3.1	Comparação estatística.....	119
6.2.3.2	Comparação de processo.....	119
6.3	INTEGRAÇÃO DOS RESULTADOS – EC/FAD.....	120
7	CONCLUSÃO GERAL.....	122
	REFERÊNCIAS.....	125
	APÊNDICES.....	136
	APÊNDICE A - RESULTADOS NITRITOS E NITRATOS.....	137
8	ELETROCOAGULAÇÃO.....	137
8.1	NITRITO: POÇOS E ANDRADAS.....	137
8.1.1	Análise estatística.....	137
8.1.1.1	Análise estatística: nitrito do lixiviado de Poços de Caldas.....	137
8.1.1.2	Análise estatística: nitrito no lixiviado de Andradas.....	139
8.1.2	Análise qualitativa.....	140
8.1.2.1	Análise qualitativa: Poços de Caldas.....	140
8.1.2.1.1	<i>Relação pH vs tempo (min).....</i>	<i>140</i>
8.1.2.2	Análise qualitativa: Andradas.....	142
8.1.2.2.1	<i>Relação pH vs tempo (min).....</i>	<i>142</i>
8.1.2.2.2	<i>Relação corrente (a) vs tempo (min).....</i>	<i>145</i>
8.1.2.2.3	<i>Relação pH vs corrente (a).....</i>	<i>147</i>
8.1.3	Comparativo: Poços de Caldas e Andradas.....	150
8.1.3.1	Complexidade da modelagem.....	150
8.1.3.2	Convergência no pH ótimo.....	151
8.2	NITRATO: POÇOS E ANDRADAS.....	151

8.2.1	Análise estatística.....	153
8.2.1.1	Análise estatística: nitrato do lixiviado de Poços de Caldas.....	153
8.2.1.2	Análise estatística: nitrato do lixiviado de Andradas.....	154
8.2.2	Análise qualitativa.....	156
8.2.2.1	Análise qualitativa: nitrato do lixiviado de Poços de Caldas.....	156
8.2.2.1.1	<i>Relação corrente (a) vs tempo (min).....</i>	<i>156</i>
8.2.2.1.2	<i>Relação pH vs tempo (min).....</i>	<i>158</i>
8.2.2.1.3	<i>Relação corrente (a) vs pH.....</i>	<i>160</i>
8.2.2.2	Análise qualitativa: nitrato do lixiviado de Andradas.....	161
9	FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO.....	163
9.1	NITRITO: POÇOS E ANDRADAS.....	163
9.1.1	Análise estatística.....	164
9.1.1.1	Análise estatística: nitrito do lixiviado de Poços de Caldas.....	164
9.1.1.2	Análise estatística: nitrito do lixiviado de Andradas.....	165
9.1.2	Análise qualitativa.....	166
9.1.2.1	Análise qualitativa: nitrito do lixiviado de Poços de Caldas.....	166
9.1.2.1.1	<i>Relação com a pressão (kPa).....</i>	<i>167</i>
9.1.2.2	Análise qualitativa: nitrito do lixiviado de Andradas.....	169
9.1.2.2.1	<i>Relação pressão de saturação (kPa) vs tempo de flotação (min).....</i>	<i>169</i>
9.1.2.2.2	<i>Relação pressão de saturação (kpa) vs pH.....</i>	<i>171</i>
9.1.2.2.3	<i>Relação tempo de flotação (min) vs pH.....</i>	<i>173</i>
9.1.3	Comparativo Poços de Caldas x Andradas.....	176
9.1.3.1	Comparação estatística.....	176
9.1.3.2	Comparação de processo.....	176
9.2	NITRATO: POÇOS E ANDRADAS.....	177
9.2.1	Análise estatística.....	178
9.2.1.1	Análise estatística: nitrato do lixiviado de Poços de Caldas.....	178
9.2.1.2	Análise estatística: nitrato do lixiviado de Andradas.....	179
9.2.2	Análise qualitativa.....	181
9.2.2.1	Análise qualitativa: nitrato do lixiviado de Poços de Caldas.....	181
9.2.2.1.1	<i>Relação pressão de saturação (kPa) vs tempo de flotação (min).....</i>	<i>181</i>
9.2.2.2	Análise qualitativa: nitrato do lixiviado de Andradas.....	184
9.2.2.2.1	<i>Relação pressão de saturação (kPa) vs tempo de flotação (min).....</i>	<i>184</i>
9.2.2.2.2	<i>Relação pressão de saturação (kPa) vs pH.....</i>	<i>186</i>

9.2.3 Comparativo Poços de Caldas x Andradas.....	188
9.2.3.1 Comparação estatística.....	188
9.2.3.2 Comparação de processo.....	189
APÊNDICE B.....	190
APÊNDICE C.....	191
APÊNDICE D.....	192
APÊNDICE E.....	193
APÊNDICE F.....	194
APÊNDICE G.....	195
APÊNDICE H.....	196
APÊNDICE I.....	197
APÊNDICE J.....	198
APÊNDICE K.....	199
APÊNDICE L.....	200
APÊNDICE M.....	201
APÊNDICE N.....	202
APÊNDICE O.....	203
APÊNDICE P.....	204
APÊNDICE Q.....	205

1 INTRODUÇÃO

A produção de resíduos sólidos é uma consequência inevitável das atividades humanas, intensificada pelo crescimento populacional e pela urbanização acelerada. Os resíduos, que se apresentam em formas físicas variadas e são gerados por diferentes setores da sociedade, como residências, indústrias e comércio. Em escala global, os padrões de produção e consumo ainda se mostram majoritariamente insustentáveis e evidenciam a urgência de estratégias eficazes para a gestão e destinação adequada desses materiais, especialmente em contextos em que o descarte de efluentes em redes de esgoto ou corpos d'água é técnica e economicamente inviável. Diante das limitações de opções como o descarte em corpos d'água, os aterros sanitários surgem como uma solução amplamente adotada para a disposição final de resíduos sólidos. Esses sistemas, projetados para operar em condições controladas, buscam minimizar os impactos ambientais por meio de técnicas como impermeabilização do solo e captura de gases.

No Brasil, a Política Nacional de Resíduos Sólidos (Lei 12.305/2010) incentiva sua implementação como parte de uma gestão ambiental responsável. Contudo, mesmo aterros bem projetados geram subprodutos desafiadores, como o lixiviado, um líquido poluente formado pela percolação de água através dos resíduos, que exige tratamento específico para evitar danos ao meio ambiente e à saúde pública.

O lixiviado de aterro sanitário é um efluente de composição complexa, influenciada por fatores como a idade do aterro, o tipo de resíduo depositado e as condições climáticas locais. Em aterros recentes, ele apresenta alta demanda química de oxigênio e compostos orgânicos biodegradáveis, enquanto em aterros mais antigos predominam substâncias recalcitrantes, amônia e metais pesados, como chumbo e cádmio. Sem tratamento adequado, o lixiviado pode contaminar solos, lençóis freáticos e corpos d'água, resultando em problemas como eutrofização e riscos toxicológicos. Assim, sua gestão é um elemento importante para o funcionamento sustentável dos aterros sanitários.

No Brasil, a gestão de resíduos sólidos urbanos revela um panorama de contrastes. Mais de 41% dos resíduos coletados ainda são destinados a lixões ou a aterros controlados, que carecem de infraestrutura essencial, como sistemas de drenagem e tratamento de lixiviado. O Brasil gera milhões de toneladas de resíduos sólidos por ano, com a região Sudeste contribuindo com quase metade desse total, o que amplifica os desafios de destinação e os riscos à qualidade ambiental e à saúde pública.

A destinação inadequada de resíduos sólidos, especialmente em locais desprovidos de controle ambiental, acentua a degradação do meio ambiente e expõe a população a riscos sanitários, como doenças infecciosas e contaminação por poluentes. Para reverter esse quadro, são imprescindíveis políticas integradas que abranjam desde a redução na geração de resíduos até a implementação de tecnologias de tratamento avançadas. A gestão do lixiviado, em particular, demanda soluções que combinem eficiência técnica e viabilidade econômica, superando as limitações de métodos tradicionais e atendendo às exigências de sustentabilidade impostas pelo atual contexto ambiental.

Assim, a consolidação de tecnologias sustentáveis para o gerenciamento dos lixiviados provenientes de aterros sanitários emerge como uma necessidade urgente. Embora os aterros representem um avanço em relação aos lixões, eles ainda produzem lixiviados que demandam tratamentos específicos para evitar a poluição ambiental. Tecnologias como eletrocoagulação e flotação, entre outras, têm o potencial de remover poluentes multivariados de maneira eficiente. Essas soluções não só protegem o meio ambiente, mas também equilibram as dimensões sociais e econômicas, tornando-se viáveis para municípios com recursos limitados e gerando benefícios como a melhoria da saúde pública.

A motivação para a realização desta tese nasce justamente da urgência em desenvolver e aprimorar métodos inovadores e eficientes para o tratamento de lixiviados. Os desafios inerentes a este trabalho — como a complexidade e variabilidade da composição dos lixiviados ou a necessidade de soluções escaláveis — são oportunidades para expandir os limites do conhecimento na área. Esta tese visa

também abrir caminhos para futuras investigações, confirmando a importância de abordagens interdisciplinares na resolução de problemas multifatoriais.

2 OBJETIVO

Tem-se como objetivo a investigação da aplicabilidade de combinação e acoplamento de duas técnicas físico-químicas (a eletrocoagulação e a flotação por ar dissolvido) como etapa de pré-tratamento para os lixiviados dos aterros dos municípios de Poços de Caldas – MG e Andradas – MG.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Coletar e caracterizar físico-quimicamente o lixiviado do aterro de Poços de Caldas e Andradas, analisando DQO, nitrito, nitrato e amônia;
- Otimizar a remoção dos contaminantes via planejamento fatorial do tipo Delineamento Composto Central Rotacional para as etapas de coagulação e flotação por ar dissolvido;
- Projetar e construir em escala de bancada um equipamento de eletrocoagulação e flotação por ar dissolvido acoplando eletrodos de alumínio na célula de flotação;
- Estudar os efeitos do sistema unificado de processos de eletrocoagulação-flotação.
- Determinar a extensão da redução da carga poluidora proporcionada pelo método de acoplamento, avaliando sua contribuição para a melhoria da qualidade do efluente.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

Segundo Shah, (2023), o interesse mundial em tecnologias e a exigência do mercado por energia, recursos naturais e outros bens são os fatores que mais promovem os poluentes ambientais. Várias questões ambientais seguem em direção à sustentabilidade ao priorizarem a prevenção e mitigação de impactos. Portanto, tecnologias mais eficientes para gestão de resíduos devem ser adotadas.

Embora a prioridade seja de alternativas que não gerem passivos ambientais, mas que promovam redução, reutilização, reciclagem, minimização ou não geração de resíduos, o aterro sanitário se firma como solução para o gerenciamento desses rejeitos urbanos.

3.1 ATERRO SANITÁRIO

O aumento contínuo da industrialização em todo o mundo tem sido acompanhado já há um tempo por um rápido crescimento na geração de resíduos sólidos e na consequente disposição em aterros municipais, os quais continuam a ser a rota de descarte mais atraente dos resíduos sólidos urbanos (Da Costa et al., 2018; El-Fadel et al., 2002).

A forma mais comum de poluição da água é causada por esgoto e rejeitos despejados em reservatórios aquáticos. No Brasil esse problema foi agravado pelo crescimento da população das cidades, uma vez que as estações de tratamento de esgoto e as fossas sépticas não acompanhavam o ritmo do crescimento urbano (Sikder et al. 2024a; Shah, 2023).

A gestão municipal de resíduos sólidos é um passivo para cidades do mundo inteiro, como discutido por Sikder et al, (2024a, cap. 5). Isso é mais pronunciado para os países em desenvolvimento, onde a quantidade total de resíduos sólidos urbanos aumentou imensamente devido à rápida industrialização e ao aumento da população urbana (Ghanbarzadeh Lak et al. 2024a).

Dentre as formas de disposição no solo, tem-se os lixões, aterros controlados e os aterros sanitários. Segundo a ABREMA (Associação Brasileira de Resíduos e Meio-Ambiente) (2025), a destinação adequada dos resíduos sólidos urbanos em aterros sanitários recebeu 59,7% dos resíduos coletados em 2024, o restante foi despejado em lixões ou aterros controlados, que não contam com os meios necessários para proteger a saúde das pessoas e o meio ambiente. Segundo o SNIS (Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento) (2023), o aterro controlado é o ponto intermediário entre o lixão e o aterro sanitário, podendo carecer de impermeabilização de fundo e tratamento completo de efluentes, por exemplos.

Ainda segundo a ABREMA (2025), o Sudeste continua a ser o maior gerador de RSU do Brasil, tanto em valores *per capita* quanto em valores totais. No ano de 2024, foi observado um aumento de cerca de 0,5% na geração *per capita* da região, com cerca de 453 kg de RSU gerados por habitante/ano.

Atualmente, o aterro sanitário é a estratégia mais comum para destinar os resíduos sólidos municipais. A Lei n.º 12.305, de 02 de agosto de 2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, trata de todos os resíduos sólidos (material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade) e também dos rejeitos (itens que não podem ser reaproveitados técnica ou economicamente), incentivando o descarte correto de forma compartilhada.

Sob a ótica do Artigo 9º, o aterro fica no fim da cadeia de gestão. Depois que todas as alternativas possíveis para reutilizar, reciclar e tratar os RSU forem esgotadas, o material que sobrar deve ser destinado de forma segura e apropriada ao meio ambiente. Isso significa que esses rejeitos precisam ser descartados em locais preparados para evitar danos ambientais, como aterros sanitários projetados para essa finalidade. A Lei citada entende, em seu item VIII do seu Art. 3º, que a disposição final ambientalmente adequada consiste em: “distribuição ordenada de rejeitos em aterros, observando normas operacionais específicas de modo a evitar danos ou riscos à saúde pública e à segurança e a minimizar os impactos ambientais adversos”, (Brasil, 2010).

O Artigo 54 determinou que a disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos (a implantação de aterros sanitários e eliminação de vazadouros) deveria ocorrer no prazo máximo de 4 anos após a publicação da lei, ou seja, até 2014. No entanto, os lixões e aterros controlados (que carecem de impermeabilização de fundo e tratamento de efluentes) continuam existindo e recebendo grande parte dos resíduos no Brasil, evidenciando uma falha no cumprimento do prazo legal e na fiscalização

A transição da disposição inadequada de resíduos sólidos urbanos para sistemas de engenharia controlada é uma necessidade ambiental e de saúde pública no Brasil. A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), instituída pela Lei nº 12.305/2010 (Brasil, 2010), determinou a erradicação dos vazadouros ao ar livre e exigiu a disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos em aterros sanitários, estipulando um prazo original que se encerrava em 2014. Diante da incapacidade técnica e financeira dos municípios em cumprir tal determinação, o Novo Marco Legal do Saneamento Básico (Lei nº 14.026/2020) (Brasil, 2020), interveio na legislação, atualizando e escalonando esses prazos de adequação com limite máximo estendido até o ano de 2024.

Embora a transição dos lixões para os aterros sanitários represente um avanço na gestão de resíduos sólidos, a literatura especializada adverte que tais estruturas de engenharia não constituem uma solução definitiva. Sob a ótica geotécnica, a capacidade de isolamento dos aterros diminui com o passar dos anos; Kulkarni (2020) destaca que as barreiras de argila bentonítica sofrem interações químicas com o efluente, resultando na perda de sua capacidade de expansão e no aumento da condutividade hidráulica. Adicionalmente, as deformações mecânicas do maciço de resíduos fraturam frequentemente os sistemas de drenagem superficial, favorecendo a infiltração pluviométrica e exacerbando o volume de efluente gerado (Filho, 2013). Assim, a geração do lixiviado consolida-se como o problema central e crônico da operação de aterros. Devido à lenta biodegradação dos resíduos, a lixiviação de contaminantes perdura por décadas após o encerramento da célula, impondo um severo passivo de monitoramento e tratamento (Fonseca, 2013). Este efluente é

caracterizado por sua extrema complexidade físico-química, carreando altas concentrações de matéria orgânica recalcitrante, nitrogênio amoniacal, metais pesados e xenobióticos (Paulino et al., 2012). A elevada toxicidade e a baixa relação de biodegradabilidade do lixiviado, sobretudo em aterros maduros, limitam muito a eficácia dos sistemas biológicos convencionais de tratamento (Webler; Mahler; Dezotti, 2018), justificando a urgência no desenvolvimento de tecnologias físico-químicas avançadas para a sua remediação. Comparado a outras tecnologias, como incineração e compostagem, o aterro sanitário é um método relativamente barato e amplamente empregado para o gerenciamento de resíduos sólidos urbanos (Luo et al., 2017; Renou et al., 2008) e seus lixiviados.

3.2 LIXIVIADOS

A movimentação da água, oriunda da umidade e das chuvas, através do aterro sanitário que carrega materiais em suspensão e dissolvidos, com alto potencial de contaminação do meio ambiente, é um dos principais problemas ambientais do tratamento de resíduos sólidos por disposição em solos (Paulino et al., 2012).

El-Fadel *et al.* (2002) afirmam que o lixiviado é formado quando o teor de umidade do lixo excede sua capacidade de campo, definida como a umidade máxima retida em um meio poroso sem produzir percolação. O lixiviado de aterro é definido, então, como o efluente líquido gerado a partir da percolação da água da chuva via resíduos sólidos dispostos em um aterro, bem como a umidade presente nestes resíduos e os produtos de sua degradação (Miao et al., 2019).

A complexidade do lixiviado de aterro vem de sua composição heterogênea e de sua acentuada dinâmica temporal, características que impõem desafios significativos aos sistemas de tratamento. Essa problemática estrutura-se em três eixos fundamentais: a constituição de uma matriz densamente poluída, que aglutina compostos orgânicos perigosos, elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal, metais pesados e sais inorgânicos (Ogedey; Tanyol, 2017; Rookesh et al., 2022); o caráter recalcitrante do efluente, visto que o envelhecimento do aterro consome a

fração biodegradável e promove a persistência de compostos biorrefratários de elevado peso molecular, como os ácidos húmicos e fúlvicos, resultando em um declínio da relação DBO/DQO (Mandal; Dubey; Gupta, 2017); e, por fim, uma variabilidade extrema, na qual as oscilações sazonais de precipitação pluviométrica e as fases de estabilização da massa de resíduos impedem a padronização de métodos universais de remediação (Ogedey; Tanyol, 2017).

As características do lixiviado de aterro municipal podem ser afetadas por muitos fatores, como idade do aterro, tipo e composição do resíduo (Moody; Townsend, 2017) hidrogeologia do local, variação climática sazonal, diluição pela chuva, precipitação e grau de decomposição no aterro (Han et al., 2016; Mandal; Dubey; Gupta, 2017; Renou et al., 2008).

Entre eles, a idade do aterro é um fator determinante no controle da composição do lixiviado, porque vários parâmetros mudam drasticamente à medida que o aterro se estabiliza (Kjeldsen et al., 2002; Kulikowska; Klimiuk, 2008).

Com base na idade, os lixiviados convencionais de aterros sanitários são geralmente classificados em três categorias: (1) jovens (<5 anos); (2) intermediários (5 a 10 anos); e (3) amadurecidos (>10 anos). O lixiviado, à medida que envelhece, tende a liberar grandes moléculas orgânicas recalcitrantes dos resíduos sólidos. A remoção de material orgânico com base na demanda química de oxigênio (DQO), demanda biológica de oxigênio (DBO) e amônio do lixiviado é o pré-requisito usual antes de descarregar os lixiviados nas águas naturais. O lixiviado antigo de aterro é caracterizado por sua baixa proporção (DBO/DQO) e razoavelmente alta taxa de nitrogênio amoniacal (Renou et al., 2008).

Diante da complexidade dessa matriz, diversas técnicas de remediação têm sido propostas; contudo, a literatura científica evidencia que tais métodos apresentam falhas quando operados de forma isolada. Microbiologicamente, os tratamentos convencionais, como lodos ativados e lagoas de estabilização, mostram-se inadequados para o lixiviado puro — especialmente em estágios maduros — devido à presença de compostos orgânicos refratários e às elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal e metais pesados, que exercem efeitos tóxicos e inibitórios sobre

os microrganismos (Abbas et al., 2009; Luo et al., 2020; Oumar et al., 2016). Sob o ponto de vista da separação, os métodos físico-químicos como a coagulação-floculação e a precipitação química, falham porque proporcionam apenas remoções moderadas de DQO e são ineficazes frente a compostos dissolvidos de baixo peso molecular, além de gerarem grandes volumes de lodo secundário e demandarem altas dosagens de reagentes (Luo et al., 2020; Rookesh et al., 2022; Teng et al., 2021). Mesmo os processos oxidativos e eletroquímicos, frequentemente sugeridos por seu potencial de destruição da matéria recalcitrante, encontram limitações termodinâmicas e econômicas; quando aplicados ao lixiviado bruto, a alta carga iônica atua como sequestradora de radicais, reduzindo drasticamente a eficiência dos POAs e elevando o consumo energético da eletro-oxidação a patamares operacionalmente inviáveis (Hassani et al., 2016; Ragazzi, 2016; Torretta et al., 2017).

3.2.1 Lixiviado e meio ambiente

Para cumprir padrões sanitários cada vez mais exigentes em diferentes países, vários tipos de tratamentos para lixiviados de aterros continuam sendo explorados.

Os aterros sanitários liberam uma ampla gama de produtos químicos resultantes da degradação de resíduos na forma de lixiviados, gases e material particulado, embora este último seja liberado apenas de aterros ativos. O gás é coletado e os sistemas de drenagem no local coletam lixiviados (Koshy et al., 2007).

A quantidade gerada de lixiviados é afetada principalmente por chuvas, evapotranspiração, escoamento superficial, infiltração de águas subterrâneas e grau de compactação no aterro (El-Fadel et al., 2002; Miao et al., 2019).

O lixiviado de aterros sanitários urbanos é uma mistura complexa de substâncias orgânicas e inorgânicas que causam danos ao meio ambiente, devido à alta concentração de matéria orgânica recalcitrante e toxicidade (Da Costa et al., 2018).

A qualidade dos lixiviados de aterros sanitários é geralmente caracterizada por vários parâmetros físico-químicos, como pH, sólidos em suspensão, demanda bioquímica de oxigênio, demanda química de oxigênio, amônia, nitrogênio total,

cloreto, fósforo, metais pesados e alcalinidade (Bhatt et al., 2017; Kjeldsen et al., 2002; Miao et al., 2019).

A composição dos lixiviados de aterros sanitários é muito heterogênea e variável, dependendo dos estágios de evolução dos resíduos, ou seja, aeróbio, ácido anaeróbio, metanogênico e estágios de estabilização (Naveen; et al., 2017). Veja na Tabela 1 os principais contaminantes dos lixiviados de aterros brasileiros e na Tabela 2 essa variação por idade do aterro.

Tabela 1- Características do lixiviado de aterros sanitários.

Variáveis	Mínimo	Máximo
pH	3,7	8,5
Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	2810	16800
DQO (mg/L)	40	89500
DBO (mg/L)	40	33400
ST (mg/L)	0	59200
Dureza (mg/L de CaCO_3)	0	22800
Fosfato total (mg/L)	0	130
NAT(mg/L de N)	0	1100
N-NO ₃ ; + N-NO ₂ (mg/L)	0,2	10
Ca (mg/L)	50	7200
Na (mg/L)	0	7700
K (mg/L)	28	3770
Mn (mg/L)	0,09	125
Mg (mg/L)	17	15600
Fe (mg/L)	0	2800
Zn (mg/L)	0	370
Cu (mg/L)	0	9,9
Cd (mg/L)	<0,03	17
Pb (mg/L)	<0,05	2
Cloretos (mg/L)	4,7	2467
Sulfatos (mg/L)	1,1	1558

Fonte: (Souto, 2009)

Tabela 2- Características do lixiviado de aterros sanitários de diferentes idades.

Variáveis	Idade do aterro			
	1 ano		5 anos	16 anos
	Mínimo	Máximo		
pH	5,2	6,4	6,3	
Alcalinidade (mg/L de CaCO_3 ;))	800	4000	5810	2250
Dureza (mg/L de CaCO_3 ;))	3500	5000	2200	540
Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	600	9000		
DBO (mg/L de O)	7500	28000	4000	80
DQO (mg/L de O)	10000	40000	8000	400

(continua)

				(conclusão)
NAT (mg/L)	56	482		
Nitrato (mg/L*)	0,2	0,8	0,5	1,6
Ortofosfato (mg/L de P)			23	33
P-total (mg/L)	25	35	12	8
Sulfato (mg/L de SO)	400	650	2	2
SST (mg/L)	100	700		
SDT (mg/L)	10000	14000	6794	1200
Cr (mg/L)	600	800	1330	70
Na (mg/L)	450	500	810	34
K (mg/L)	295	310	610	39
Mg (mg/L)	160	250	450	90
Ca (mg/L)	900	1700	308	109
Cd (mg/L)			<0,05	<0,05
Cu (mg/L)			<0,5	<0,5
Mn (mg/L)	75	125	0,06	0,06
Fe (mg/L)	210	325	6,3	0,6
Zn (mg/L)	10	30	0,4	0,1
Pb (mg/L)			0,5	1

Fonte: (Souto, 2009)

De acordo com estudos anteriores, aproximadamente 200 compostos perigosos já foram identificados em lixiviados de aterros sanitários (Clarke et al., 2015; Hamid; Li; Grace, 2018; Mukherjee; Mukhopadhyay; Hashim, 2015)

Os poluentes dos lixiviados são divididos em quatro grupos: (1) matéria orgânica dissolvida (por exemplo, ácidos graxos voláteis e compostos orgânicos mais refratários, como ácidos húmicos e fúlvicos) (Kang; Sang; Park, 2002); (2) componentes macroinorgânicos, incluindo amônia, sódio, potássio, cálcio, magnésio, manganês, ferro, cloreto, sulfato e hidrogenocarbonato; (3) metais pesados como cromo, níquel, cobre, zinco, cádmio, mercúrio e chumbo (Robinson, 2017)); e (4) compostos orgânicos xenobióticos (por exemplo, hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, alifáticos clorados, pesticidas e plastificantes) (Eggen; Moeder; Arukwe, 2010; Han et al., 2016; Kjeldsen et al., 2002; Slack; Gronow; Voulvoulis, 2005).

Para a estruturação dos dados técnicos, estabeleceu-se a correlação entre três eixos analíticos fundamentais (Físico-Química e Carga Orgânica, Maturação e Eutrofização e Risco Ambiental) e as faixas de concentração documentadas na literatura especializada (Tabela 3).

Tabela 3- Parâmetros de Caracterização do Lixiviado segundo Eixos Analíticos e Fase de Maturação.

Eixo Analítico	Parâmetro	Lixiviado Jovem / Fase Ácida (< 5 anos)	Lixiviado Maduro / Fase Metanogênica (> 10 anos)
1. Físico-Químico e Carga Orgânica	pH	4,5 a 7,5	7,5 a 9,0
	DQO (mg/L)	6.000 a 60.000	500 a 4.500
	DBO5 (mg/L)	4.000 a 40.000	20 a 550
	Relação DBO/DQO	0,5 a 1,0 (Média 0,58)	< 0,1 a 0,2 (Média 0,06)
	Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)	300 a 11.500	1.000 a 10.000
	Cor Verdadeira (Hazen/Pt-Co)	Variável / Moderada	Muito Elevada (ex: até 5.505 Hazen)
	Sólidos Suspensos Totais (mg/L)	200 a 2.000	100 a 400
2. Maturação e Eutrofização	Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	30 a 3.000	Persistente / Alto (ex: 2.365 mg/L em misturas)
	Fósforo Total (mg/L)	0,1 a 30	5 a 10
	Ferro Total (mg/L)	20 a 2.100	3 a 280
	Cloretos (mg/L)	100 - 5.000	100 - 3.000
3. Risco Ambiental (Metais e Estrutura)	Zinco / Cobre / Cádmio (mg/L)	Concentrações significativas pelas condições ácidas	Concentrações baixas/traços devido à precipitação em pH alcalino
	Distribuição de Peso Molecular	Domínio de cadeias simples	Domínio de macromoléculas recalcitrantes (ex: frações entre 252 Da e 4.672 Da)

Fonte: Coletado de Filho (2013), Paulino *et al.* (2012), Sousa, Lucas e Teixeira (2010).

A interpretação desses parâmetros requer a convergência de duas perspectivas distintas: a perspectiva teórica, fundamentada em modelos clássicos de agências ambientais e discutida por autores como Filho (2013), classifica o lixiviado de forma compartimentada entre "Fase Ácida" e "Fase Metanogênica". Essa distinção rígida baseia-se na evolução temporal da massa de resíduos e nas rotas metabólicas predominantes em cada estágio. Por outro lado, a perspectiva prática considera o cenário de operação real das células de disposição. Conforme documentado por Paulino *et al.* (2012) em estudos de campo no aterro da Muribeca em Pernambuco, é comum ocorrer a mistura de efluentes de diferentes idades. Os resultados analíticos revelaram um lixiviado com pH alcalino (8,34) e elevada concentração de nitrogênio amoniacal (2.365 mg/L) — indicadores típicos de aterros estabilizados —, que, simultaneamente, apresentava uma relação DBO/DQO de 0,54, característica remanescente de efluentes em estágio jovem. Essa sobreposição de propriedades

evidencia que o lixiviado real frequentemente apresenta um comportamento híbrido, o que exige maior versatilidade nos projetos de engenharia de tratamento.

A importância das tecnologias de tratamento de lixiviados é um tema vivo na discussão da gestão de resíduos sólidos devido ao impacto que tal efluente pode causar ao meio-ambiente.

3.2.2 Tecnologias para tratamento de lixiviados

As diversas tecnologias e processos utilizados para o tratamento de lixiviados podem ser agrupados da seguinte forma (Galvão; Beber De Souza; De Sousa Vidal, 2020; Grecco; Souza; Zanoni, 2022; Kyzas; Lazaridis; Matis, 2019; Luo et al., 2020; Mello et al., 2012; Mukherjee; Mukhopadhyay; Hashim, 2015; Muñoz-Alegría; Muñoz-España; Flórez-Marulanda, 2021; Torretta et al., 2017; Webler; Mahler; Dezotti, 2018):

- **Biológicos:** Tratamento aeróbio – Lagoas aeradas; lodo aerobicamente ativado; Reator sequenciado; Contatores biológicos rotativos; filtros de gotejamento; reatores de biofilme de leito móvel; reatores de biofilme de leito fluido; biorreator de membrana; Zonas úmidas; Fitorremediação e tratamento com fungos.
- **Anaeróbios:** Digestão anaeróbica; Filtragem anaeróbica; Reator anaeróbio de manto de lodo com fluxo ascendente; oxidação anaeróbica por amônio.
- **Físico-químicos:** coagulação-floculação; precipitação química; adsorção; filtro de membrana; troca iônica; “*Air Stripping*”; oxidação química; tratamento eletroquímico.
- **Combos:** Combinação de dois ou mais tratamentos físico-químicos; combinação de dois ou mais tratamentos biológicos; combinação de tratamentos físico-químicos e biológicos.

A literatura demonstra que a aplicação isolada de tratamentos convencionais frequentemente falha frente a este efluente: lagoas de estabilização são ineficientes por sua alta dependência térmica (Abbas et al., 2009), e o processo de lodos ativados convencional apresenta falhas operacionais devido à produção excessiva de lodo secundário e à inibição dos microrganismos pela alta toxicidade do nitrogênio

amoniacoal (Luo et al., 2020). Tais tratamentos biológicos tornam-se severamente limitados e até ineficazes no tratamento de lixiviados maduros, sendo dominados por compostos orgânicos bio-refratários que resistem à degradação celular (Renou et al., 2008; Tatsi et al., 2003). O que comprovadamente funciona melhor são as abordagens baseadas na integração de tecnologias em múltiplos estágios (físico-químicos e biológicos combinados), as quais sinergizam os benefícios de cada etapa (Mandal; Dubey; Gupta, 2017). Neste contexto de efluentes complexos e velhos, as tecnologias de membrana despontam com altíssimas taxas de rejeição (Kurniawan; Lo; Chan, 2006), e os Processos Oxidativos Avançados (POAs) destacam-se pela sua capacidade de clivar as moléculas recalcitrantes que escapariam ilesas de arranjos estritamente biológicos (Amor et al., 2015).

Dentre estes processos citados, esta tese focará na eletrocoagulação e na flotação. Desta forma, apenas estes serão detalhados nas sessões seguintes.

3.3 COAGULAÇÃO

Uma partícula mineral, em suspensão aquosa, adquire uma carga elétrica superficial como resultado das interações entre as espécies iônicas presentes na superfície e as moléculas de água. Uma das consequências naturais do excesso de carga elétrica na superfície de um sólido é a aproximação de íons com carga elétrica contrária (contra-íons), dando origem à formação da dupla camada elétrica na interface sólido-líquido. Esta dupla camada dificulta a aproximação das partículas impedindo a manifestação das forças atrativas de “van der Waals” (Baltar in: Luz; França; Braga, 2018, p. 515).

A coagulação é um processo de agregação voltado para a redução/eliminação da repulsão eletrostática entre as partículas (Pearse, 2003). A coagulação acontece quando as forças de superfície da natureza atrativa superam as de natureza repulsiva. Portanto, a coagulação é obtida com a redução, ou mesmo eliminação, dessa barreira energética repulsiva. Segundo ZABEL (in: IVES 1983, p. 349), para alcançar uma

clarificação eficiente o pH da água deve ser otimizado, o que pode exigir a adição de ácido ou base.

Esta técnica consiste nas seguintes etapas: (1) o uso de reagentes químicos para desestabilizar e aumentar o tamanho das partículas e (2) uma separação física dos sólidos da fase líquida (Luo et al., 2020).

Baltar (in: Luz; França; Braga, 2018, p. 517) ressalta procedimentos práticos que favorecem a coagulação:

- a) Alterar a carga elétrica superficial da partícula.
- b) A alteração da carga elétrica superficial ocorre por ação de íons determinantes de potencial (idp).
- c) Promover a adsorção específica de íons.
- d) Provocar a compressão da dupla camada elétrica. É o que ocorre nas estações de tratamento de água, onde se costuma usar sulfato de alumínio para precipitar os sólidos em suspensão.

A coagulação é obtida com a adição de eletrólitos inorgânicos multivalentes. Usam-se, em geral, cátions hidrolisáveis, como Al^{+3} e Fe^{+3} .

Os métodos baseados no princípio de coagulação são os mais comumente utilizados, devido a sua ampla escala de atuação e geralmente menores custos operacionais. São aplicados para remoção de sólidos em suspensão e, segundo Crespilho *et al.* (2004), podem ser divididos em duas classes, quanto ao tipo de lodo gerado em: coagulação com sedimentação e coagulação com flotação.

A coagulação seguida de sedimentação é um processo físico-químico de separação de fases, no qual a introdução de coagulantes promove a desestabilização de suspensões coloidais, conforme detalhado por Zaharia *et al.*, (2024), resultando na formação de agregados com densidade suficiente para superar o empuxo e depositar-se no fundo do reator. Esta etapa de agregação é descrita por Kundu *et al.* (2024) como um pré-requisito importante, dado o tamanho dos contaminantes, embora Rakhmania *et al.* (2022) ressaltem que a eficácia dessa separação implica necessariamente na gestão de um subproduto contendo os contaminantes removidos e íons metálicos residuais.

Na coagulação seguida de flotação as impurezas são removidas da estação pela parte superior e o efluente tratado é removido pela parte inferior do equipamento. Antes que os sólidos desestabilizados possam ser removidos por flotação, a floculação em aglomerados maiores é necessária. Para atingir a floculação, a agitação deve ser fornecida para promover colisões entre as partículas primárias para facilitar o crescimento do floco. As propriedades dos flocos, como tamanho, estrutura e resistência, têm um efeito significativo no processo de separação e são determinantes para a eficiência do processo (Hu et al., 2017).

Além da coagulação propriamente dita, outros fatores influenciam a formação dos flocos. Destes, o tempo de residência e o gradiente de velocidade de floculação se destacam (Cestari et al., 2012).

Além dos tempos de floculação (de cerca de 20 min), o grau de agitação também deve ser pensado. Isso pode ser medido pelo "gradiente de velocidade média", que é uma medida de potência dissipada por unidade de volume de fluido. Matematicamente, ele é definido pela raiz quadrada da razão entre a potência útil introduzida no sistema (P) e o produto da viscosidade dinâmica (μ) pelo volume do reator (V), expresso em segundos recíprocos (s^{-1}) (Alves; Speck, 2011; Brito; Freire, 2017).

A aplicação da coagulação físico-química no tratamento de lixiviados de aterros sanitários é limitada pela interferência sinérgica da matéria orgânica recalcitrante, da elevada alcalinidade e da concentração de nitrogênio amoniacal. Do ponto de vista da matéria orgânica, compostos de alto peso molecular, como ácidos húmicos, são prontamente removidos; contudo, as frações hidrofílicas de baixa massa molecular apresentam resistência à separação por varredura, além de atuarem como agentes quelantes que complexam metais e dificultam a desestabilização dos coloides (Sousa; Lucas; Teixeira, 2010; Teng et al., 2021). A elevada capacidade tampão do lixiviado resiste às necessárias reduções de pH exigidas para a otimização da hidrólise dos sais metálicos coagulantes (Filho, 2013). Finalmente, o processo esbarra na ineficiência inerente da coagulação frente ao nitrogênio amoniacal, cuja remoção é considerada insignificante sob condições neutras (Teng et al., 2021). A tentativa de remover a

amônia através da elevação do pH para regimes alcalinos (>9,25), visando a sua volatilização na forma de gás (NH_3), gera um conflito termodinâmico direto com a coagulação: em meios altamente básicos, os precipitados de hidróxido de alumínio sofrem redissolução, formando ânions aluminato solúveis ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$) que repelem os coloides orgânicos e anulam por completo a capacidade de separação física do sistema (Campos et al., 2013; Liu; Zhao; Qu, 2010).

3.3.1 Eletrocoagulação (EC)

A Eletrocoagulação (EC) é um processo eletroquímico que utiliza corrente contínua aplicada a eletrodos de sacrifício (comumente ferro ou alumínio) para gerar coagulantes. O princípio baseia-se na dissolução anódica, que libera íons metálicos no meio; estes se hidrolisam formando hidróxidos poliméricos responsáveis pela desestabilização de partículas e formação de flocos (Barrera-Díaz; Balderas-Hernández; Bilyeu, 2018; Liu; Zhao; Qu, 2010). Segundo Sivasubramanian ((in. Shah, 2023)), esses hidróxidos atuam de forma análoga aos sais químicos convencionais, promovendo a separação sólido-líquido.

O sistema opera por meio de uma combinação de mecanismos eletroquímicos (oxidação/redução), químicos (precipitação e ajuste de pH) e físicos (adsorção e flotação), sendo eficaz na descontaminação de efluentes contendo matéria orgânica, metais pesados e corantes (Ilhan et al., 2008). A principal vantagem da técnica é ser uma "tecnologia limpa", que utiliza elétrons como reagentes principais, dispensando a adição de produtos externos como o sulfato de alumínio.

Dimoglo et al. (2019) afirmam que a EC supera a eficiência da coagulação química tradicional devido à influência positiva da eletroforese e à presença de bolhas de hidrogênio geradas nos cátodos, que auxiliam na flotação. Embora Hakizimana et al. (2017b) destaquem o baixo custo, é necessário monitorar a formação de camadas de óxido nos eletrodos (passivação) e prever sua substituição periódica para evitar o aumento do consumo energético e a perda de eficiência.

Uma corrente elétrica mais alta pode resultar em uma maior produção de coágulos metálicos e uma eficiência de remoção mais rápida de impurezas. Conforme a Lei de Faraday, existe uma relação entre a quantidade de substância depositada ou dissolvida durante uma reação eletroquímica e a quantidade de corrente elétrica que passa pela solução (Shah, 2023; Vepsäläinen; Sillanpää, 2020).

Além da densidade de corrente elétrica, outros fatores influenciam no processo como o pH, visto que altera a quantidade de íons dissolvidos no meio aumentando a condutividade, cujos efeitos refletem-se na eficiência da corrente e, conseqüentemente, na geração de hidróxidos e na desestabilização dos colóides.

Não apenas um pH adequado garante a eficiência do processo, mas também o tempo disponível para a formação de coágulos, a adsorção dos poluentes e a remoção de partículas suspensas é essencial para garantir alguma efetividade do tratamento, visto que as impurezas terão mais oportunidades de serem removidas da solução.

Mollah (2001) afirma que o processo de EC envolve três estágios sucessivos: (a) formação de coagulantes por oxidação eletrolítica do "eletrodo sacrificial"; (b) desestabilização dos contaminantes, suspensão de partículas e quebra de emulsões; (c) agregação das fases desestabilizadas para formar flocos.

Para aplicações práticas de águas residuais, a coagulação química pode requerer até três reagentes químicos para um tratamento eficaz, resultando em um processo caro e trabalhoso. No entanto, a EC não requer produtos químicos externos e remove qualquer tamanho de sólidos em suspensão, óleo e graxa, bem como metais pesados (Barrera-Díaz; Balderas-Hernández; Bilyeu, 2018). Galvão *et al.*, (2020), Luz (2012) e Hassani *et al.*, (2016), utilizam esta técnica para tratamento de lixiviado de aterros.

3.4 FLOTAÇÃO

A flotação é a mais versátil e eficiente técnica de beneficiamento de minérios, sendo também a mais complexa (Baltar, 2008a).

Segundo Magalhães Filho (2013), a flotação é um processo que se utiliza de bolhas de ar para separar duas ou mais espécies minerais. Na natureza existem minerais com ligação atômica mais forte que outros. Dependendo da força dessa ligação, esses minerais podem ser hidrofílicos ou hidrofóbicos.

Embora qualquer gás que não seja altamente solúvel na fase líquida possa ser empregado, na prática, o ar (mistura de gases) é o mais usado devido à sua disponibilidade, segurança e custo (ZABEL in: Ives, 1983, p. 349).

Os minerais de ligação atômica fraca, ao serem quebrados, apresentam superfícies pouco energéticas, chamadas apolares, que não interagem com moléculas de água. Minerais que se enquadram nessa definição são hidrofóbicos, os demais são hidrofílicos. Superfícies hidrofílicas, chamadas polares, têm afinidade pela água, enquanto as hidrofóbicas pelo meio gasoso (Magalhães Filho, 2013).

Pelo fato de a maioria das substâncias encontradas na natureza ser hidrofílica, tendo como maiores representantes os silicatos, seguidos por sulfetos e carbonatos, é necessário que as superfícies destas partículas sejam preparadas para interagir com as bolhas, pois substâncias apolares não interagem com substâncias polares e *vice-versa*. Tal preparação fica a encargo de reagentes químicos que desempenham diversos papéis no processo. O reagente, cujo papel é hidrofobizar a superfície do material a ser flotado chama-se coletor, este é o responsável por promover a interação da superfície hidrofílica hidrofobizada com a fase gasosa.

A fase gasosa (bolha) é a responsável por transportar a fase sólida (partícula), através da fase líquida (água) para a superfície da polpa na célula onde é realizado o processo. Os reagentes responsáveis pela longevidade das bolhas na superfície da polpa são chamados de espumantes. Os espumantes garantem que as bolhas apresentem uma tensão superficial menor na interface líquido-gás, assim as pressões internas exercidas pelo gás não a destroem. Os diferentes métodos de produção das bolhas dão origem aos diferentes tipos de processo de flotação (ZABEL in: IVES 1983, p. 349).

A ativação, ou intensificação, da interação das partículas com relação a um determinado tipo de coletor é realizada por outro reagente conhecido como ativador.

Dentre os ativadores mais utilizados estão o sulfato de cobre (CuSO_4) e o sulfeto de sódio (Na_2S).

A fim de evitar que certas substâncias desinteressantes ao processo se adsorvam ao reagente coletor, uma macromolécula é adicionada à flotação. O amido é muito utilizado em flotação para desempenhar o papel de depressor, ou seja, daquele que evita que as partículas ascendam à superfície. É um reagente biodegradável, barato e sua eficiência como depressor depende da sua fonte vegetal, do tamanho da cadeia e, dentre outros, do modo de preparação (Baltar, 2008a). A inserção do amido na polpa deve ser realizada após uma etapa de gelatinização, a fim de solubilizá-lo.

3.4.1 Flotação por ar induzido

A flotação pode acontecer em células agitadas mecanicamente utilizadas normalmente no tratamento de efluentes municipais, mas também é usada em aplicações industriais (Tchobanoglous; Burton; Stensel, 2005). Nas células convencionais, um mecanismo de rotação é usado para manter os sólidos em suspensão e introduzir o fluxo do ar. O ar injetado na célula assume a forma de bolhas, que colidem com as partículas em movimento. As partículas hidrofóbicas aderem às bolhas, que sobem à superfície formando uma espuma, que é arrastada mecanicamente para uma calha, fora do equipamento (Magalhães Filho, 2013).

As vantagens deste processo incluem menor custo de capital e o tamanho compacto. As desvantagens da flotação por ar induzido incluem maiores requisitos de energia conectada do que o sistema pressurizado, o desempenho depende de um rígido controle hidráulico e menor flexibilidade de floculação e quantidades de espumante são significativamente maiores (Tchobanoglous; Burton; Stensel, 2005).

Este tipo de flotação tende a gerar bolhas de ar relativamente grandes, maiores do que 1mm, em comparação com bolhas geradas pela flotação por ar dissolvido e pela eletroflotação. Além disso, um alto grau de turbulência ou cisalhamento é necessário, o que quebraria os flocos frágeis formados durante o tratamento químico (ZABEL in Ives 1983, p. 350).

3.4.2 Flotação por ar dissolvido (FAD)

Zabel, (in Ives, 1983, p. 7), afirma que os primórdios desta técnica foram em 1907, quando H. Norris obteve "bolhas de ar infinitamente pequenas" ideais para flotar lamas. Neste processo de separação sólido-líquido bolhas de ar são criadas pela despressurização de uma corrente aquosa saturada com ar a pressões de várias atmosferas.

As aplicações da FAD incluem recuperação de efluentes, separação de flocos biológicos, remoção/separação de íons, neutralização de drenagem ácida de minas, recuperação de partículas minerais muito pequenas, remoção de poluentes de águas residuais de mineração (França; Andrade; Luz, 2004; Muñoz-Alegría; Muñoz-España; Flórez-Marulanda, 2021; Shah, 2023).

Após injetado no seio do tanque de efluente/polpa, conforme a pressão retorna à atmosférica, o ar dissolvido sai do líquido formando bolhas micronizadas trazendo partículas finas com elas. Estas bolhas, cujos diâmetros vão de 20 a 100 μ m, são então utilizadas para recolher partículas sólidas suspensas num meio aquoso (Junior, 2013; Show; Yan; Lee, 2019).

A eficiência da separação aumenta com a diminuição do tamanho da bolha, pois desse jeito sua colisão com as partículas pode ser aprimorada (Baltar, 2008b). Na Tabela 4, Shah, (2023), mostra a superioridade da FAD tanto na produção de bolhas de pequeno diâmetro, quanto na quantidade destas bolhas.

Tabela 4 – Características de bolhas produzidas por diferentes tipos de flotação: diâmetro médio da bolha (d_b); número de bolhas geradas (N_b) e área superficial da bolha (S_b).

Parâmetro	Eletroflotação	Flot. Ar dissolvido
d_b (μ m)	5-95	10-300
N_b (m^3)	10	$3,6 \times 10^6$
S_b (cm^2/cm^3)	454	800

Fonte: Adaptado de (Shah, 2023).

A distribuição uniforme de ar na célula de flotação é favorável para o contato mais intenso entre bolhas e partículas e para aumentar a probabilidade de colisão bolha-partícula, melhorando assim a eficiência da flotação (Shen, 2021).

Segundo Shah, (2023), a desvantagem do processo, no entanto, é o alto preço de investimento, complexidade das operações e o tamanho do equipamento. O autor diz ainda que sistemas FAD são usados em vários processos como uma etapa de pré-tratamento para atender aos limites de descarga de esgoto e para melhorar tratamentos biológicos de efluentes.

No pré-tratamento, as partículas são desestabilizadas e flocos pequenos e fortes são produzidos para que colisões efetivas e agregação entre bolhas e flocos possam ocorrer na unidade de flotação (Hassani et al., 2016; Penetra, 2003). No entanto, Junior, (2013), afirma que a flotação de partículas/compostos hidrofílicos é possível através do aprisionamento das microbolhas na estrutura dos flocos, sendo assim, a hidrofobicidade das partículas/compostos não é determinante para o bom desempenho do processo, mas o é o quão gaseificado está o floco.

FAD é um método versátil e eficaz para tratar vários tipos de águas residuais, incluindo lixiviado de aterro. Sua eficiência pode ser maximizada por meio da otimização cuidadosa de parâmetros operacionais e do uso de coagulantes. A técnica não apenas auxilia na remoção de poluentes, mas também apoia práticas sustentáveis de gerenciamento de resíduos.

3.4.3 Eletroflotação

Apesar de a eletroflotação ser uma técnica conhecida desde 1870, o seu alto custo operacional limitou a sua expansão ao longo do tempo. Embora a tecnologia venha se tornando novamente competitiva desde meados da última década devido a avanços técnicos, o seu uso prático em escala industrial ainda é considerado relativamente baixo (Biassio; Campos, 2015).

Segundo Chen, Chen e Yue (2002), a eletroflotação foi proposta pela primeira vez em 1904 para a flotação de minerais valiosos e difere dos demais processos principalmente pelo mecanismo de geração de bolhas, onde bolhas de oxigênio são produzidas nos ânodos e bolhas de hidrogênio nos cátodos (Vepsäläinen; Sillanpää, 2020).

A diferença entre a EC para a eletroflotação é que a primeira se refere ao processo de formação dos flocos pela hidrólise de íons metálicos e a segunda, se refere ao processo de flotação dos flocos formados pela EC. Barrera-Díaz *et al.*, (2018) explicam que o reator de EC funciona como um sistema de dosagem controlado, onde alumínio ou ferro são adicionados ao efluente, induzindo agregação coloidal para formar flocos maiores. A corrente aplicada influencia diretamente a formação de bolhas: correntes baixas produzem menos bolhas, favorecendo a sedimentação dos flocos, enquanto correntes mais altas aumentam a geração de bolhas, apresentando a flotação como mecanismo de remoção dominante. Adhoum *et al.*, (2004) estudaram o efeito da corrente elétrica na remoção de alguns metais e verificaram que quando a corrente aumentou a remoção também aumentou, os autores explicaram que devido ao aumento da taxa de geração de coagulante e bolhas houve uma remoção mais eficiente e rápida.

O pH ainda é um fator que afeta o tamanho das bolhas. Na EC, as bolhas geralmente variam de 20 a 70 μm — menores do que aquelas na flotação assistida por ar convencional — o que aumenta a área interfacial gás-líquido-sólido e melhora a mistura. Segundo Da Silva *et al.*, (2024), as bolhas atingem seus menores tamanhos em pH alcalino, já Chen, (2004), afirma que isso acontece em pH neutro, embora diferencie as bolhas de hidrogênio e oxigênio dizendo que esta aumenta junto com o pH.

Na EC, a geração eletroquímica de agentes coagulantes ocorre devido ao uso de ânodos de Al e Fe, que são consumidos durante a geração de eletrólise dos íons Al^{3+} e Fe^{3+} , que são rapidamente convertidos em complexos de hidróxido. Estes são bons agentes coagulantes e aderem física ou quimicamente aos contaminantes presentes no efluente, que são removidos posteriormente pela eletroflotação (Santos *et al.*, 2018).

O processo gera bolhas de oxigênio e hidrogênio a partir da eletrólise da água, passando uma corrente entre o ânodo e o cátodo. Muitas bolhas micronizadas devem ser formadas com turbulência mínima garantindo uma operação eficiente e os eletrodos devem ser dispostos de modo a proporcionar uma boa cobertura da

superfície do tanque, de modo que as bolhas sejam misturadas de maneira fácil e uniforme.

Se as bolhas forem produzidas eletricamente, seu tamanho e sua produção serão controláveis. Parâmetros operacionais como tipo, posição e estrutura do eletrodo, densidade de tensão e pH influenciam no tamanho das bolhas.

A vantagem dessa técnica em remover efetivamente pequenas partículas de uma variedade de águas residuais foi estudada e a tecnologia provou ser simples, rápida, econômica e muito eficiente, especialmente no tratamento de contaminantes altamente tóxicos (Santos et al., 2018). Kyzas e Matis (2016) afirmam que se trata de uma das técnicas alternativas mais eficazes de flotação e sugerem o termo “flotação eletrolítica”, devido ao seu método de geração de bolhas que utiliza a eletrólise do meio aquoso. Segundo Hahn e Klute, (1990), turbulência mínima é criada pela formação de bolhas, o que auxilia na floculação de partículas, também é possível uma boa cobertura de toda a área do recipiente com bolhas e a eletroflotação é ideal para instalações de operação totalmente automática sem intervenção humana.

Segundo ZABEL (in: Ives, 1983, p. 351), o tamanho da bolha gerada na eletroflotação é geralmente menor do que na FAD e pouca turbulência é criada pela formação de bolhas. Portanto, este sistema é particularmente atraente para a remoção de flocos frágeis de baixa densidade. No entanto, a carga de superfície para eletroflotação é muito menor em comparação com à FAD.

Embora a carga de superfície na eletroflotação seja menor, a FAD tem uma capacidade de carga de superfície maior, o que permite tratar volumes maiores de efluentes em menos tempo. Após a remoção inicial de flocos frágeis pela eletroflotação, a FAD pode ser aplicada para tratar o restante do lixiviado, removendo partículas maiores e mais densas de forma eficiente.

Müller (in: Murphy; Srinivasan; Conway, 1992, p. 34) elencou algumas vantagens, dentre elas: A densidade de corrente é um parâmetro para controlar o número e tamanho da bolha; Bolhas carregadas (de mesmo sinal) não coalescem; A ausência de agitação implica em alta estabilidade do floco; Altas temperaturas são aceitáveis.

Mayer (In: Hahn; Klute, 1990, p. 151) ainda destaca que a eletroflotação oferece vantagens específicas em comparação com outros sistemas de flotação, tais como: turbulência mínima criada pela formação de bolhas, o que auxilia na floculação de partículas; boa cobertura de toda a área de um recipiente com bolhas de gás e a geração de pequenas bolhas de gás.

Segundo Ferreira (2006), a eletroflotação, que consiste na passagem de uma corrente elétrica contínua por placas de material condutor, geralmente ferro ou alumínio, totalmente submersas no efluente a ser tratado, tem sido uma alternativa atraente devido a suas características de alta eficiência de separação, operação simples e poucos acessórios (Chen; Chen; Yue, 2002).

Segundo os resultados obtidos por Biassio e Campos (2015), o tratamento do efluente de viveiro de eucalipto utilizando a eletroflotação, observando os parâmetros e normas ambientais (Resolução CONAMA nº430/2011), o efluente tornou-se apropriado para ser reutilizado para irrigação, principalmente pela grande redução da turbidez, além de reduzir a DBO e DQO. Um fator que revela a viabilidade econômica do tratamento foi o curto tempo necessário para remoção dos contaminantes, visto que quanto maior o tempo necessário para tratar um efluente maior será o gasto com eletricidade e com o consumo de eletrodo.

Inicialmente, eletrodos consumíveis de alumínio ou aço foram empregados para gerar as bolhas de gás, o que gerava altos custos de manutenção e substituição de eletrodos e resultava em paradas frequentes das plantas. O titânio platinizado fornece eletrodos com uma vida útil prolongada, no entanto, o custo ainda é considerado excessivo para a indústria (Santiago Santos et al., 2018; Bagastyo e Angrainy 2024, cap. 12).

Os métodos eletroquímicos são baseados na transferência de elétrons entre os eletrodos e a solução eletrolítica, aplicando um campo elétrico entre o ânodo e o cátodo em uma célula eletroquímica (Labiadh et al., 2016). Estes métodos atraem muita atenção, principalmente devido a sua: compatibilidade ambiental, versatilidade, eficiência energética, segurança, seletividade, comodidade para automação e relação custo-benefício (Rajeshwar; Ibanez; Swain, 1994).

Em adição, as seguintes vantagens podem ser destacadas: sistemas eletroquímicos permitem reações rápidas e controladas, sistemas menores se tornam viáveis e, em vez de usar produtos químicos e microrganismos, os sistemas empregam apenas elétrons para facilitar o tratamento da água (Mollah et al., 2004).

Segundo Crespilho *et al.* (2004), a eletroflotação representa uma grande alternativa frente aos tratamentos de efluentes convencionais, pois vários contaminantes em seus estudos tiveram suas concentrações reduzidas, mostrando que esta é uma técnica com potencial de aplicação. Segundo Chen, Chen e Yue, (2002), pode ser usado para tratar efluentes de moinhos de óleo de palma, emulsão de água e óleo, águas residuais de mineração, águas subterrâneas, águas residuais de processamento de alimentos, águas residuais de restaurantes e muitas outras águas e águas residuais. Ferreira (2006) ainda afirma que o efluente tratado não apresentou cor, nem odor ofensivo e continha menos sólidos totais dissolvidos quando comparado com os tratamentos químicos, além de necessitar de uma pequena área para instalação e fácil operação.

Segundo Kyzas e Matis, (2016), com o recente progresso na eletroquímica e as melhorias no design das células eletrolíticas para eletroflotação e com os materiais apropriados para a confecção de eletrodos, esta técnica pôde ser popularizada para fins de tratamento de efluentes. A facilidade de combinar a eletroflotação com outros processos de tratamento tornará mais eficaz o seu uso.

3.5 COMBINAÇÃO DE DUAS TÉCNICAS

Cada técnica de tratamento de efluentes apresenta suas vantagens e desvantagens muito características, algumas já declaradas neste trabalho, na remoção de poluentes. Ao combinar duas ou mais técnicas suas características mais favoráveis podem se complementar de forma muito conveniente. Por exemplo, a eletroflotação pode remover sólidos suspensos, mas há um limite de tamanho para esses sólidos de forma que as micro-bolhas possam transportá-los, a biodegradação

microbiana pode agir na decomposição de matéria orgânica e facilitar o transporte desses sólidos.

Os testes de bancada de EC para tratamento de lixiviados de aterros duram geralmente de 5 a 60 minutos, com a maioria dos estudos relatando uma duração inferior a 30 minutos (Chakraborty et al., 2020; Kuokkanen et al., 2013; Rusdianasari et al., 2017; Zailani; Zin, 2018)). Esses testes são eficazes na remoção de vários poluentes, incluindo demanda química de oxigênio, turbidez, amônia, cor e sólidos suspensos (Zailani; Zin, 2018). O processo é ainda melhorado quando usado em combinação com outros métodos de tratamento, como o tratamento com reator de sequenciamento em batelada (SBR) (Chakraborty et al., 2020).

A EC combinada com outros tratamentos pode melhorar a eficiência de remoção de poluentes (como DQO e turbidez) em até 20% (Al-Qodah et al., 2020). Ao combinarem-se duas técnicas de tratamento o cumprimento das normas e regulações ambientais será alcançado de forma mais precisa e rápida. A combinação das duas técnicas permite um tratamento em etapas, onde a eletroflotação pode ser usada como pré-tratamento para melhorar a eficiência da FAD subsequente. Isso ajuda a reduzir a carga de contaminantes que a FAD precisa tratar, levando potencialmente a melhores resultados e à redução de custos operacionais. Ajustar e otimizar os parâmetros de ambos os processos resultará em um tratamento mais eficaz. Por exemplo, a escolha adequada dos eletrodos na eletroflotação e o ajuste da pressão e do fluxo de ar na FAD podem maximizar a remoção de contaminantes específicos presentes nos lixiviados.

Segundo Leite, (2016), de maneira geral, não há tecnologia que, atuando isoladamente, consiga tratar o efluente quimicamente tão heterogêneo como o lixiviado. A combinação de duas ou mais tecnologias de tratamento, geralmente, tem demonstrado ser mais eficiente e eficaz do que o tratamento individual para lixiviados em aterros. Isso pode ser atribuído ao fato de que um tratamento em duas ou três etapas é capaz de combinar as vantagens de tratamentos individuais, superando suas respectivas limitações (Luo et al., 2020).

A transição de sistemas convencionais de coagulação química (CQ) para a

eletrocoagulação (EC) acoplada à Flotação por Ar Dissolvido (FAD) demonstra viabilidade econômica, especialmente quando aplicada a estações descentralizadas e de menor porte. Sob a ótica dos custos diretos de operação, embora o sistema eletroquímico demande consumo energético e a substituição periódica de ânodos de sacrifício, a literatura atesta que a eletrocoagulação pode ser de três a cinco vezes mais barata que a coagulação convencional (Núñez et al., 2023; Vepsäläinen; Sillanpää, 2020). Isso decorre do uso de elétrons como reagente primário, que reduz a demanda mássica de alumínio: estudos indicam consumos na ordem de 2,78 g Al/L na EC, em contraste com dosagens de até 9,5 g/L de sulfato de alumínio exigidas na CQ para o tratamento de lixiviados (Kundu; Gupta; Kalamdhad, 2024). Adicionalmente, a EC dispensa frequentemente a adição de compostos alcalinizantes para correção de pH, simplificando o processo (Garcia-Segura et al., 2017). Do ponto de vista do gerenciamento de passivos, o maior trunfo econômico da EC reside na sua característica de baixa produção de lodo (Galvão; Beber De Souza; De Sousa Vidal, 2020; Hakizimana et al., 2017b; Luz, 2012). Ao passo que a CQ gera volumes expressivos de lodos secundários altamente hidratados e de difícil destinação (Grecco; Souza; Zanoni, 2022; Mello, 2011), os agregados formados na EC são mais densos, estáveis e com menor teor de umidade (Kuokkanen et al., 2013), minimizando significativamente as despesas com desidratação e transporte. Por fim, a concepção compacta, a simplicidade estrutural, a facilidade de automação e a dispensa de infraestruturas complexas para estocagem de reagentes perigosos tornam o sistema integrado EC/FAD uma tecnologia altamente competitiva para a realidade operacional de municípios com restrições técnicas e financeiras.

Mollah *et al.* (2001) afirmam que, às vezes, torna-se necessário usar dois ou mais métodos de tratamento para garantir o tratamento eficiente de águas residuais. A EC pode ser projetada em sistemas de tratamento de água para incluir separação por membrana, osmose reversa, eletrofiltração e outras tecnologias convencionais para melhorar a recuperação de partículas finas e íons metálicos de águas residuais.

Leite (2016) obteve 67% de remoção de cor do lixiviado combinando as técnicas de coagulação e floculação. Uma lista de tecnologias físico-químicas combinadas para tratamento de lixiviados de aterros sanitários é apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 - Tecnologias físico-químicas combinadas para tratamento de lixiviados de aterros.

Tipo de tratamento combinado	Idade do aterro	DQO influente (mgL ⁻¹)	pH	Remoção de DQO (%)
Coagulação/Fenton	Maduro	417	5,0	73
NF/adsorção	Maduro	1.450	7,3	97
NF/coagulação	Maduro	2.150	7,5	80
Ozônio/adsorção	Maduro	4.970	8,0-9,0	90
Coagulação-floculação/ozonização	Maduro	3.460	8,5	48
Eletro-coagulação/NF	Maduro	636	5,7	92
Coagulação-floculação/Fenton	Maduro	7.400	8,5	90
Coagulação/Foto-oxidação	Maduro	5.800	7,6	64
Coagulação/ozonização	Maduro	5.000	4,0-5,0	78
NF/adsorção/ozonização	Maduro	4.000	6,5	99
UF/adsorção	Maduro	3.050	7,0	97
RO/evaporação	Maduro	19.950	6,4	88

Fonte: Traduzido de LUO et al., 2020

A complexidade própria dos lixiviados de aterros sanitários tem demandado a convergência de diferentes mecanismos de remoção, frequentemente integrando processos físicos (como o *stripping* por aeração e adsorção), biológicos (SBR e acidificação) e químicos avançados (oxidação de Fenton e fotoquímica), conforme corroborado pelos estudos de Inglezakis (2018)), Zhang (2019) e Luo (2020). Embora a literatura consolide a eficácia dessas estratégias combinadas para a degradação de poluentes recalcitrantes, observa-se uma lacuna técnica quanto à integração simultânea de processos em um único reator. Enquanto autores como Mollah et al. (2001) e Hassani et al. (2016) exploram a eletrocoagulação e a flotação de forma sequencial, revisões recentes (Al-Qodah et al., 2020; Muñoz-Alegría; Muñoz-España; Flórez-Marulanda, 2021) indicam que a sinergia entre a geração eletrolítica de coagulantes e a hidrodinâmica da flotação por ar dissolvido operando de forma

acoplada e simultânea permanece como uma fronteira ainda não explorada, configurando uma oportunidade de inovação no pré-tratamento desses efluentes.

Dada a natureza multivariada deste acoplamento, a determinação das condições operacionais ótimas exige uma abordagem estatística completa, sendo o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) o método escolhido para tal finalidade.

O DCCR é um método de planejamento experimental utilizado para otimizar processos e analisar os impactos de variáveis em uma resposta desejada. O DCCR investiga o espaço experimental, modela superfícies de resposta que englobam efeitos lineares, interativos e quadráticos, além de identificar os valores ideais das variáveis independentes, fatores que maximizam ou minimizam a resposta. Este método envolve projetar experimentos com variáveis de entrada em uma ordem aleatória e avaliar respostas para desenvolvimento de modelo (Rasheed et al., 2023). O DCCR permite que pesquisadores identifiquem o grau de influência e dependência de variáveis em resultados desejados, conforme apresentado no estudo para otimizar a flotação por ar dissolvido no tratamento de efluentes de laticínios. No estudo, o foco foi entender o efeito da dosagem de coagulantes e do pH sobre a remoção de turbidez. O modelo obtido foi quadrático e estatisticamente significativo (R^2 de 97,41%), permitindo prever o ponto ótimo de operação em pH 7,6 (Pereira et al., 2020). Hakizimana et al., (2017a), sugerem que o DCCR permite não apenas maximizar a remoção de poluentes, mas também minimizar simultaneamente os custos operacionais como consumo de energia e desgaste de eletrodos.

O DCCR combina três tipos de pontos no espaço experimental:

- Pontos fatoriais: Estudam os efeitos principais (± 1 em cada fator).
- Pontos axiais: Exploram os efeitos quadráticos. São adicionados fora dos limites a uma distância $\pm \alpha$, escolhido para garantir a rotacionalidade, ou seja, o mesmo grau de precisão em todas as direções. Para um DCCR com k fatores, $\alpha = k$.
- Ponto central: Repetido várias vezes para estimar a variabilidade experimental.

O DCCR ajusta um modelo quadrático de segunda ordem com interação dos fatores, para a variável de resposta. O modelo é dado pela Equação 1:

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i X_i + \sum \beta_{ii} X_i^2 + \sum \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (1)$$

Onde:

Y: Resposta

X_i : Variáveis independentes (fatores)

β_0 : Intercepto

$\beta_i, \beta_{ii}, \beta_{ij}$: Coeficientes lineares, quadráticos e interativos.

ε : Termo de erro.

4 METODOLOGIA

4.1 TRATAMENTO DO LIXIVIADO

A validação de novas rotas tecnológicas para a remediação de águas residuárias exige a aplicação do método frente à heterogeneidade das matrizes ambientais. Neste contexto, foram selecionadas estrategicamente duas áreas de disposição final de resíduos sólidos urbanos localizadas no sul do estado de Minas Gerais: o município de Poços de Caldas e o município de Andradas (Figura 1). A escolha destas duas localidades justifica-se pelo acentuado contraste infraestrutural e físico-químico existente entre elas. Sob a ótica regulatória e de engenharia, os locais refletem o panorama da destinação de resíduos no Brasil (ABREMA, 2025), visto que Poços de Caldas opera sob o regime de um aterro controlado e Andradas dispõe de um aterro sanitário estruturado conforme as normativas de contenção ambiental vigentes.

Figura 1- Localização das cidades de Poços de Caldas e Andradas.



Fonte: www.openstreetmap.org

4.1.1 Coleta

As amostras de lixiviado foram coletadas do aterro controlado do município de Poços de Caldas – MG, ($21^{\circ}53'19.1''S$ $46^{\circ}34'18.2''W$, Figura 2), onde a coleta dos lixiviados foi realizada em baldes plásticos com tampa e com capacidade para 3,6 litros cada, e no aterro sanitário do município de Andradas – MG, ($22^{\circ}00'52,28''S$, $46^{\circ}32'4,79''W$, Figura 3), onde foram utilizados garrafões de 20L. Os recipientes foram completamente preenchidos com o lixiviado, não deixando nenhum espaço de ar.

O aterro controlado de Poços de Caldas operou por mais de 30 anos e encerrou suas atividades em 2022. Atualmente o lixo doméstico coletado em poços de caldas segue para uma estação de transbordo e de lá é encaminhado para o aterro sanitário de Casa Branca (SP). O lixo acumulado por décadas continua gerando chorume e biogás, o passivo ambiental ali é significativo, especialmente no que diz respeito ao controle do lixiviado que ainda é drenado da massa de resíduos antiga. A área exige monitoramento constante da estabilidade do solo e dos sistemas de drenagem.

O aterro em Andradas começou a operar em 2008 e foi projetado para ser aterro sanitário. O local funciona como um polo regional. Embora Poços de Caldas tenha

Figura 2 - Aterro Controlado de Poços de Caldas



Fonte: Modificado de maps.google.com

Figura 3 - Aterro Sanitário de Andradas



Fonte: Modificado de maps.google.com

optado por levar seu lixo para Casa Branca (SP) devido a questões logísticas e de custo em 2022, Andradas continua sendo o destino de municípios consorciados menores.

Após a coleta dos lixiviados, as amostras foram transportadas e armazenadas em ambiente refrigerado ($<4^{\circ}\text{C}$) para preservar suas características naturais e utilizadas no mínimo espaço de tempo possível. Os lixiviados apresentaram uma coloração marrom translúcida e um odor terroso muito suave.

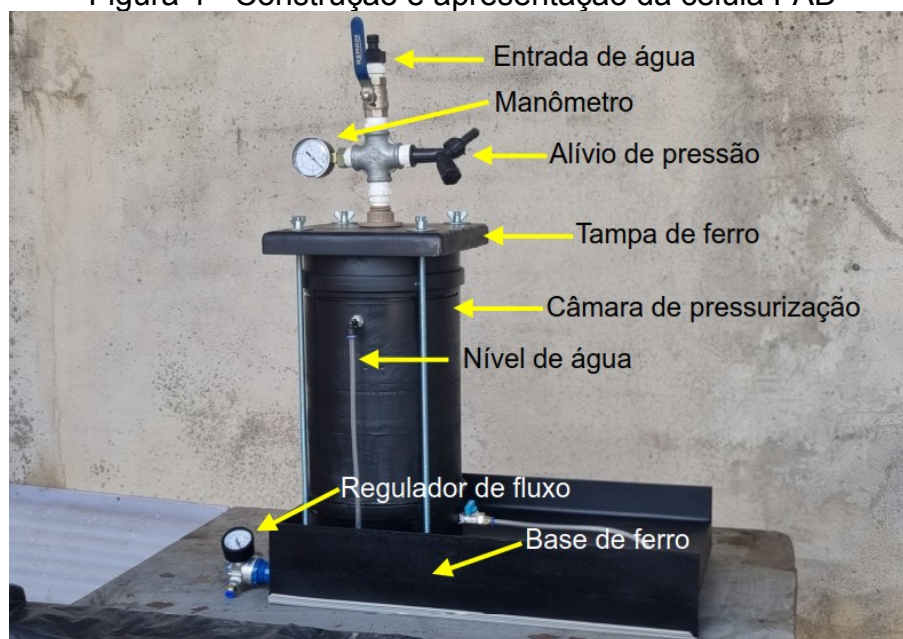
4.2 DESENVOLVIMENTO E CONSTRUÇÃO DE UMA CÉLULA FAD

O desenvolvimento e a construção de uma célula de Flotação por Ar Dissolvido (FAD) em escala de bancada representaram uma exigência metodológica para assegurar a integridade da pesquisa e promover a inovação no design de reatores. Lixiviados de aterros sanitários são matrizes termodinamicamente instáveis e altamente reativas (FILHO, 2013). A dependência de plantas experimentais externas imporia tempos de latência e condições de transporte que poderiam induzir a

degradação prematura das frações orgânicas e a volatilização de espécies como a amônia, comprometendo a representatividade dos dados. Revisões recentes apontam para uma escassez de estudos que integrem, em um sistema unificado, a eletrocoagulação e a flotação. A customização de um equipamento laboratorial sob medida foi, portanto, o vetor de inovação que permitiu investigar a sinergia entre a geração eletrolítica de coagulantes e a hidrodinâmica multifásica da flotação de maneira contínua.

A câmara de pressurização foi construída utilizando-se materiais destinados à reciclagem, salvo quando não disponíveis. No geral, foram utilizados canos de PVC para esgotamento sanitário e chapas de ferro, como mostra a Figura 4.

Figura 4 - Construção e apresentação da célula FAD



Fonte: o autor

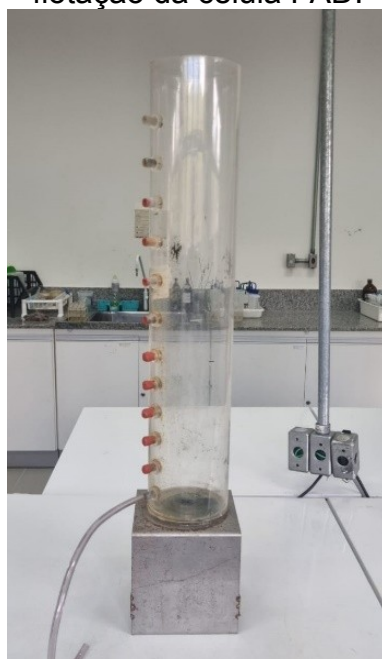
A câmara de pressurização tem formato cilíndrico e foi reforçada com outra camada de PVC para suportar a pressão interna até 9 bar. O cano tem um diâmetro de 20 cm e altura de 40 cm totalizando um volume de aproximadamente 12,5 litros. A tampa da câmara foi reforçada com chapas de aço e nela foi acoplada uma conexão de alumínio do tipo cruzeta e nas três saídas desta um alívio de pressão, uma entrada para lixiviado e um manômetro com capacidade para 10 bar. Além disso, conta com

uma mangueira de nível para verificação do volume ocupado internamente pela água, uma entrada para ar comprimido e uma válvula de saída para a coluna.

O ar comprimido é injetado na câmara via um regulador de pressão, que não permitirá a passagem de ar quando verificar que a pressão interna alcançou a estabelecida para o dispositivo. A célula FAD construída suporta pressão de até 6 bar com segurança.

Devido à limitação na captação de lixiviado em volume adequado, foi utilizada uma coluna de acrílico (Figura 5) que comporta cerca de 2,4 l de lixiviado por ensaio, pois seus pontos de captação permitiram o manejo de um volume menor. A entrada das bolhas aconteceu em sua base, permitindo maior tempo de contato, aumentando a probabilidade de colisão e taxa de recuperação de flocos dessorvidos.

Figura 5 - Coluna de flotação da célula FAD.



Fonte: o autor

Tanto a câmara de pressurização, quanto a coluna de flotação estão dispostas sobre uma base de ferro, de forma que o equipamento ocupa uma área total de 80x32 cm² e tem cerca de 20kg quando vazio.

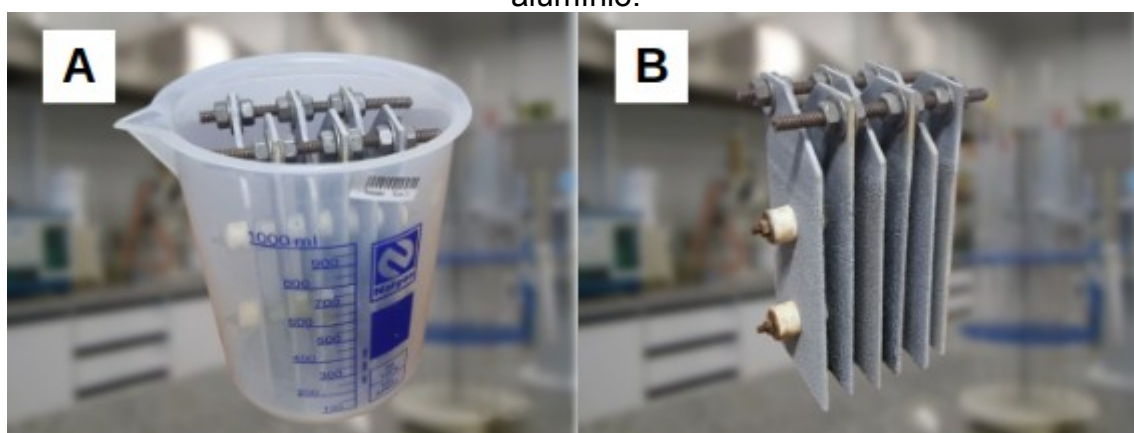
A intenção é que o equipamento fique à disposição da Unifal para o fim de pesquisas e estudos para avaliar a eficiência de diferentes processos de tratamento,

como remoção de sólidos suspensos, óleos e graxas, cor, turbidez, metais pesados e diversas outras aplicações. Com a célula FAD, será possível estudar novas tecnologias e novos produtos e assim contribuir para o desenvolvimento de soluções mais sustentáveis para o tratamento de água e efluentes.

4.3 ENSAIOS DE EC

Os ensaios foram realizados em um béquer de plástico de 1L com capacidade útil de 850ml de amostra, visto que dentro do béquer haviam 6 eletrodos de alumínio de 14,2x6,2cm com 3mm de espessura como mostra a Figura 6.

Figura 6 - (A) Béquer de 1L contendo os eletrodos de alumínio; (B) Eletrodos de alumínio.



Fonte: o autor

Um estudo comparativo apontou que o hidróxido de alumínio, $\text{Al}(\text{OH})_3$, possui uma densidade menor do que o hidróxido de ferro, $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Isso faz com que os flocos de alumínio tenham um tempo de sedimentação mais longo, o que aumenta o tempo de contato e captura (Al-Qodah et al., 2020). Além desse fato, Nasrullah *et al.* (2014) detalham que, logo no início da eletrólise, o ânodo libera íons Fe^{2+} , o que confere ao efluente uma tonalidade esverdeada. Com o passar dos minutos, devido à aeração do sistema e à dinâmica do processo, o Fe^{2+} é facilmente oxidado a Fe^{3+} , o qual transmite uma forte coloração amarela ou marrom à solução. Portanto, foram escolhidos os eletrodos de alumínio, que foram conectados a uma fonte de alimentação elétrica e

850ml do lixiviado não tratado foram adicionados ao béquer (Figura 6A).

Os eletrodos, ou placas, foram isolados eletricamente em dois grupos de três, onde um grupo funcionou como ânodo e o outro como cátodo. As placas foram dispostas paralelamente como mostra a Figura 6B. Cada grupo de placas foi unido por um parafuso de 6,3mm de diâmetro. Um espaçamento inferior a 10mm é acompanhado por um baixo consumo de energia (Shah, 2023), desta forma foi dado o espaçamento das placas de 9mm.

4.4 ENSAIOS FAD

Os ensaios de FAD foram realizados com um volume de 2,4L de lixiviado bruto e o sistema de saturação de ar foi configurado para operar em pressões controladas na faixa de 3 a 8 bar, fundamentais para promover a nucleação homogeneizada das microbolhas. A eficiência desta etapa foi monitorada por meio de um manômetro com autonomia para 10bar.

A integração da EC com a FAD pode aumentar significativamente o desempenho do tratamento de efluentes. O coagulante é produzido diretamente no sistema por meio da oxidação eletrolítica de um ânodo apropriado. Nesse processo, íons carregados — metálicos ou não — são removidos da água residual, permitindo sua reação com íons de carga oposta ou flocos de hidróxidos metálicos formados no próprio efluente (Mollah et al., 2001), facilitando a remoção das impurezas. Os eletrodos foram posicionados estrategicamente dentro da coluna de flotação.

Esse procedimento integrado beneficia a formação de flocos mais densos e homogêneos, que se associam de forma mais eficaz às microbolhas. Além disso, o processo eletroquímico frequentemente produz bolhas de hidrogênio, responsáveis por promover uma agitação adicional e melhorar a dispersão, o que favorece o contato entre as bolhas e os flocos. Dessa maneira, iniciar a EC antes ou em conjunto com a FAD pode aumentar a taxa de remoção de sólidos suspensos e reduzir indicadores como a DQO.

4.5 COMBINAÇÃO DE DUAS TÉCNICAS

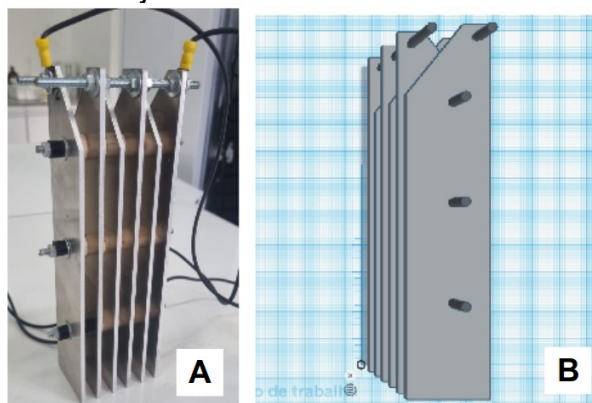
Geralmente a FAD é composta por uma câmara de compressão interligada a uma coluna ou cuba cilíndrica. Para executar o acoplamento da EC com a FAD, eletrodos de alumínio foram projetados para permanecerem dentro da coluna de flotação (Figura 7), para isso suas dimensões foram calculadas para respeitar a área de contato dos eletrodos ($\approx 490\text{cm}^2$) utilizados anteriormente nos ensaios isolados de EC (Figura 8). A espessura é de 3mm e as placas de alumínio estão afastadas entre si por 9mm, sua base tem 4,9cm e sua maior dimensão tem 22,4cm.

Figura 7 - Coluna de flotação contendo os eletrodos de alumínio



Fonte: o autor

Figura 8 - Foto (A) e desenho (B) em três dimensões do conjunto de eletrodos de alumínio.



Fonte: o autor

Os ensaios de EC foram realizados com corrente elétrica de 2,5A por 1h. Estes foram os parâmetros escolhidos por representarem os resultados mais promissores da primeira etapa. O pH variou na faixa de 5 a 10, dependendo do que foi determinado pelo planejamento DCCR, como será detalhado mais adiante na seção 4.6.2.

4.5.1 Análises químicas

As análises de lixiviado de aterro sanitário são fundamentais para compreender a qualidade e o impacto ambiental dos resíduos líquidos gerados. Cada parâmetro avaliado fornece informações essenciais para identificar compostos presentes no lixiviado e propor tratamentos adequados. Abaixo, apresenta-se a Tabela 6 com os equipamentos utilizados em cada uma das análises realizadas.

Tabela 6 - Equipamentos utilizados nas análises físicas e químicas do lixiviado de aterro sanitário.

Equipamento	Modelo
pHmetro	Potenciômetro modelo W3B (Bel)
Digestor DQO	Reator compacto, banho seco para 30 tubos, modelo SL16 (SOLAB)
Espectrofotômetro	Macherey-Nagel Nanocolor

Fonte: o autor

Para a avaliação da eficiência do sistema de tratamento (EC/FAD) e monitoramento da remoção de poluentes, foram realizadas análises físico-químicas nas amostras de lixiviado bruto e tratado. Todos os ensaios seguiram as diretrizes estabelecidas no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2017).

A determinação da matéria orgânica foi realizada através da análise de DQO. As amostras foram digeridas em termorreator a 150°C por 2 horas, seguidas de leitura em espectrofotômetro no comprimento de onda de 620 nm. A eficiência de remoção foi calculada conforme a Equação (2):

$$E(\%) = \frac{DQO_{inicial} - DQO_{final}}{DQO_{inicial}} \times 100 \quad (2)$$

Devido à complexidade da matriz e à necessidade de monitoramento da toxicidade e dos subprodutos de oxidação, a quantificação das espécies nitrogenadas seguiu protocolos específicos para verificar os íons nitrito e nitrato, as amostras foram filtradas e condicionadas em tubos para ensaio. A elas foram adicionados reagentes, que no caso do nitrito foram a sulfanilamida e o n-naftil e no caso do nitrato, o ácido salicílico e o NaOH. O nitrito foi lido no espectrofotômetro sob comprimento de onda = 543 nm e o nitrato a 410 nm. A concentração de amônia (N-NH_3 e NH_4^+) foi determinada filtrando-se e diluindo-se as amostras antes de homogeneizá-las com fenol, nitroprussiato e solução oxidante. A leitura foi realizada no espectrofotômetro sob o comprimento de onde de 640nm. Foi calculada a eficiência de remoção do contaminante de forma análoga ao que foi feito para a DQO.

4.6 PLANEJAMENTO FATORIAL E INTERPRETAÇÃO DOS DADOS

A elaboração das condições dos processos de EC e FAD/EC, foi realizada utilizando a metodologia do planejamento experimental do tipo Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR).

O DCCR reduz o número de experimentos necessários em comparação com um planejamento fatorial completo de segunda ordem, tornando-o mais econômico e prático. Para três variáveis independentes com variação em dois níveis cada o DCCR envolveu um total de 17 testes, incluindo 8 pontos fatoriais, 6 pontos axiais e 3 pontos centrais, que forneceram uma visão ampla das respostas aos vários fatores (ver Tabela 7).

Tabela 7 - Matriz de planejamento DCCR (2^3) com a codificação das variáveis independentes (fatores).

				(continua)
Ensaio	Tempo (min)	pH	Corrente (A)	
1	-1	-1	-1	
2	+1	-1	-1	
3	-1	+1	-1	
4	+1	+1	-1	
5	-1	-1	+1	

				(conclusão)
6	+1	-1	+1	+1
7	-1	+1	+1	+1
8	+1	+1	+1	+1
9	-1,68	0	0	0
10	1,68	0	0	0
11	0	-1,68	0	0
12	0	1,68	0	0
13	0	0	-1,68	-1,68
14	0	0	1,68	1,68
15	0	0	0	0
16	0	0	0	0
17	0	0	0	0

Fonte: o autor

4.6.1 Delineamento EC

Para se avaliar a influência das variáveis experimentais controláveis, no processo de eletrocoagulação, foram definidas as variáveis de entrada, conforme a Tabela 8, para o primeiro planejamento como tempo (min.), corrente elétrica (A) e pH, sobre as variáveis dependentes DQO, Nitrito, Nitrato e Amônia, totalizando 17 ensaios.

Tabela 8 - Variáveis e níveis definidos para o DCCR (2³) referentes aos fatores: Tempo (min.), pH e Corrente Elétrica (A).

Fatores	Níveis				
	-1,68 α	-1	0	+1	+1,68 α
Tempo (min)	19,8	30	45	60	70,2
pH	3,98	5	6,5	8	9,02
Corrente (A)	0,66	1	1,5	2	2,34

Fonte: o autor

A restrição do pH inicial aos limites de 3,98 a 9,02 justifica-se pela dinâmica de especiação química do alumínio, como discutem Duan e Gregory (2003) e Zhao *et al.* (2009). Estes autores demonstram que em meio muito ácido (< 4) o alumínio se mantém na forma solúvel (Al³⁺), impedindo a polimerização, enquanto em meio alcalino (> 9) ocorre a formação predominante do íon aluminato (Al(OH)₄⁻), o qual é

negativamente carregado e induz repulsão eletrostática contra os coloides, reduzindo a eficiência do tratamento (Ferreira, 2006).

A definição do intervalo de tempo (19,8 a 70,2 minutos), por sua vez, alinha-se aos estudos de cinética de eletrocoagulação de lixiviados conduzidos por Galvão *et al.* (2020) e Ogedey e Tanyol (2017), os quais evidenciam que tempos muito curtos impedem o desenvolvimento do floco, ao passo que tempos superiores ao ponto de saturação não agregam remoção de carga orgânica, resultando em desperdício de material de sacrifício.

A calibração da corrente elétrica entre 0,66 e 2,34 A baseia-se nos fundamentos termodinâmicos postulados por Mollah *et al.* (2004) e corroborados por Nasrullah *et al.* (2014), que alertam que correntes superdimensionadas causam o cisalhamento hidráulico dos flocos devido à geração maciça de bolhas catódicas.

Nesta metodologia de otimização, as variáveis independentes são conhecidas como fatores, suas variações são chamadas de níveis e as variáveis dependentes são as respostas (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

4.6.2 Delineamento FAD

Para a segunda etapa (FAD), as variáveis independentes foram o tempo (min), a pressão de saturação (kPa) e o pH. Foram realizados quatro ensaios de ponto central, totalizando 18 ensaios.

Nesta fase, os ensaios de EC foram realizados com corrente elétrica de 2,5A por 1h, depois disso deu-se início à FAD, cujos valores das variáveis independentes se encontram na Tabela 9.

Tabela 9 - Variáveis e níveis definidos para o DCCR (2³) referentes aos fatores: Tempo (min.), pH e Pressão (kPa).

Fatores	Níveis				
	-1,68 α	-1	0	+1	+1,68 α
Tempo (min)	4,0	6,0	9,0	12,0	14,0
pH	5,0	6,0	7,5	9,0	10,0
Pressão (kPa)	332,0	400,0	500,0	600,0	668,0

Fonte: o autor

A definição do intervalo de pH (5,0 a 10,0) justifica-se pela necessidade de contemplar dois mecanismos distintos de remoção. No limite inferior, predominam as espécies catiônicas de hidróxido de alumínio essenciais para a coagulação e adsorção de coloides, conforme discutido por Duan e Gregory (2003). Por sua vez, a expansão até o pH 10,0 foi necessária para englobar a transição do íon amônio (NH_4^+) para o gás amônia não-ionizado (NH_3), fenômeno governado pelo pKa da molécula ($\sim 9,25$); apenas em regimes alcalinos a FAD pode atuar como um mecanismo de *air stripping*, promovendo a transferência de massa do nitrogênio para a atmosfera (Campos et al., 2013; Hassan et al. in: Souabi; Anouzla, 2024).

Quanto à Pressão de Saturação (332 a 668 kPa), o embasamento de Han *et al.* (2002) atesta que pressões na ordem de 300 kPa representam o limiar mínimo para a geração de densidade gasosa satisfatória; de modo diametralmente oposto, Muñoz-Alegría *et al.* (2021) advertem que pressões excessivamente altas induzem descompressões turbulentas capazes de cisalhar a estrutura dos frágeis flocos hidroxilados.

Os tempos de flotação estabelecidos (4,0 a 14,0 min) alinham-se à modelagem cinética de Prakash, Majumder e Singh (2018). Este intervalo contempla, em seu limite inferior, o tempo de indução para o rompimento da película interfacial e a adesão efetiva bolha-partícula e, em seu limite superior, atua preventivamente contra a coalescência gasosa e a consequente dessorção (desprendimento) dos coloides associados a tempos de residência prolongados.

A análise estatística concentrou-se em três aspectos: a significância da regressão, a qualidade do ajuste (R^2) e o teste de falta de ajuste para todos os poluentes estudados, assim como a análise detalhada das respectivas tabelas de ANOVA, baseadas nos princípios do Planejamento Experimental e Otimização de Processos. A análise de todos os dados experimentais e a modelagem estatística para cada variável dependente foram realizadas na linguagem R (R Core Team, 2024), utilizando o ambiente de desenvolvimento integrado *Rstudio* (versão 2025.09.2+418) (Posit Team, 2025). Os pacotes utilizados foram “*ggplot*”, “*dplyr*” e “*car*” (Fox; Weisberg, 2019; Wickham, 2016; Wickham et al., 2023). Para a construção das superfícies 3D e 2D,

utilizou-se a plataforma da Protimiza (2025), que permitiu o ajuste do modelo quadrático de segunda ordem com interação entre os fatores.

5 RESULTADOS DA ELETROCOAGULAÇÃO

5.1 LIXIVIADOS

Os resultados dos lixiviados de cada aterro submetidos às análises químicas estão na Tabela 10. Todas as análises foram realizadas de acordo com o *Standard methods for the examination of water and wastewater* (Baird; Rice; Posavec, 2017). O lixiviado do 1º lote foi utilizado para os ensaios de EC e o do 2º lote foi utilizado nos ensaios de FAD, ambos coletados no aterro controlado de Poços de Caldas. O lixiviado de Andradas foi coletado em lote único. Os valores das concentrações de nitrito e nitrato de Andradas mostram as características de um aterro estabilizado.

Tabela 10 – Características químicas dos lixiviados coletados de cada aterro.

Lixiviado Poços de Caldas - 1º lote (mg/L) – Ensaio EC			
DQO	Nitrito	Nitrato	Amônia
546,9	14,4	17,9	563,6

Lixiviado Poços de Caldas - 2º lote (mg/L) – Ensaios FAD			
DQO	Nitrito	Nitrato	Amônia
343,3	9,8	37,7	338,3

Lixiviado Andradas - Lote único (mg/L) – Ensaios EC/FAD			
DQO	Nitrito	Nitrato	Amônia
751,4	0,0*	2,6	763,7

Fonte: o autor

* 0,03 mg/l

5.2 PANORAMA DOS RESULTADOS

No estudo em questão, foram investigados dois lixiviados com características distintas: o lixiviado de Poços de Caldas e o de Andradas. As análises revelaram

comportamentos distintos para as duas matrizes. Para o lixiviado de Poços de Caldas, os modelos apresentaram maior significância estatística, permitindo identificar interações entre variáveis (como tempo e pH para DQO) e validar funcionalmente as equações propostas. Já para o lixiviado de Andradas, observou-se uma resposta mais complexa, muitas vezes resultando em modelos lineares com menor coeficiente de determinação ou indicando a necessidade de estratégias mais agressivas devido à natureza recalcitrante da matéria orgânica.

A avaliação qualitativa da remoção de DQO destacou a importância das condições de acidez e do mecanismo de coagulação, variando muito conforme a origem do lixiviado. Para o lixiviado de Poços de Caldas, a análise revelou que a eficiência é controlada pela interação entre Tempo e pH. Em condições de pH ácido combinadas com tempos curtos, o sistema opera sob um regime de neutralização de carga, onde espécies catiônicas monoméricas de alumínio (Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$) neutralizam rapidamente os colóides orgânicos. Alternativamente, em pH alcalino com tempos longos, o mecanismo muda para a co-precipitação, auxiliada pela precipitação de sais de dureza (cálcio e magnésio) presentes no lixiviado. No lixiviado de Andradas, a remoção mostrou-se linearmente dependente apenas da Corrente Elétrica (X_3), sem interação estatística com o pH ou tempo. Isso sugere que, nas condições avaliadas, o processo é controlado pela geração de coagulante em concordância com a Lei de Faraday. A mínima eficiência alcançada (< 20%) sugere a predominância de substâncias húmicas e fúlvicas solúveis de baixo peso molecular, que são dificilmente removidas por coagulação simples, exigindo a integração com processos oxidativos para romper suas ligações.

A remoção de nitrito apresentou comportamentos diferentes dos mecanismos clássicos de varredura em pH neutro, destacando a complexidade das reações de nitrogênio. No lixiviado de Poços de Caldas, a eficiência máxima foi atingida em pH ácido a neutro e tempos prolongados. Esse padrão sugere um mecanismo misto de oxidação química, favorecida em meio ácido via geração de cloro ativo/ácido hipocloroso, e redução catódica lenta. A necessidade de tempos longos indica que a

cinética de conversão possivelmente compete com outras espécies redutoras na matriz.

A avaliação qualitativa do nitrato focou na necessidade de condições específicas para sua redução ou adsorção. O processo do lixiviado de Poços de Caldas demonstrou ser dependente do pH e eletroquimicamente ativo. O modelo estatístico moderado ($R^2 \approx 64\%$) identificou o pH e a Corrente como determinantes. A remoção exigiu um ambiente ácido (disponibilidade de H^+ para redução catódica) e alta corrente, confirmando um controle cinético onde o nitrato compete por elétrons e sítios de adsorção em flocos positivos formados em meio ácido. O sistema com o lixiviado de Andradas apresentou um modelo linear, que indicou apenas o Tempo (X_1) como estatisticamente importante, isso sugere um mecanismo de remoção lento e constante, onde a eficiência depende mais da extensão do contato do que da intensidade instantânea das condições eletroquímicas (corrente/pH), refletindo uma remoção passiva dominada por ruídos da matriz.

Embora o nitrito tenha sido analisado em ambas as amostras, a concentração inicial encontrada no lixiviado de Andradas foi de apenas 0,030 mg/L. Por se tratar de uma concentração ao nível traço, próxima ao limite de detecção do método analítico e devido à elevada carga de nitrogênio amoniacal e DQO identificada nos lixiviados brutos de Poços de Caldas e Andradas, o presente trabalho prioriza a discussão desses parâmetros como indicadores principais de eficiência. Os resultados complementares referentes às concentrações de nitrito e nitrato, embora relevantes para o balanço de nitrogênio, foram deslocados para o Apêndice A, a fim de conferir maior objetividade à análise dos mecanismos centrais da eletrocoagulação.

A análise da amônia revelou a maior disparidade na capacidade de modelagem entre os dois lixiviados. No de Poços de Caldas, o sistema comportou-se de maneira previsível, permitindo o ajuste de um modelo significativo baseado na interação pH vs. Tempo. A superfície de resposta em forma de sela evidenciou dois mecanismos: volatilização (*air stripping*) em pH alcalino (>9) com tempos longos, e oxidação química (cloração ao ponto de quebra) em pH ácido (<4) com tempos curtos. Para o efluente de Andradas o processo foi marcado pela complexidade e pela não

significância do modelo, $R^2 \approx 18\%$. Qualitativamente, isso indica que a remoção de amônia nesta matriz é afetada por fatores como variações bruscas na composição ou interações desconhecidas, ou por uma variância particular excessiva, impedindo a identificação de tendências claras com as variáveis testadas.

5.3 RESULTADOS – DQO: POÇOS E ANDRADAS

A eficiência de remoção da matéria orgânica é um indicador para a validação do tratamento de lixiviados por EC. A resposta foi modelada estatisticamente para os lixiviados de Poços de Caldas e Andradas, permitindo correlacionar as variáveis operacionais (Tempo, pH e Corrente) com os mecanismos físico-químicos de oxidação e coagulação.

A ANOVA revelou um comportamento para cada matriz, acusando a complexidade de cada efluente. Para o lixiviado de Poços de Caldas, os modelos apresentaram ajuste estatístico limitado, porém superior ao observado para o lixiviado de Andradas, cuja modelagem estatística indicou uma resposta mais resistente às variáveis testadas. Embora o modelo linear ajustado apresente um coeficiente de determinação limitado ($R^2 = 13,93\%$) e uma significância global limítrofe ($p\text{-valor} = 0,1271$), a análise da Falta de Ajuste ($p\text{-valor} = 0,2181$) confirma que a estrutura do modelo é adequada e que a variância residual é atribuível ao erro puro experimental, característico de matrizes ambientais desse tipo.

Rodrigues e Lemma (2014) demonstram que a decisão de manter ou remover coeficientes não significativos não possui uma regra única e universal, demandando observação ao impacto no R^2 . Os autores relatam um caso prático em que o descarte de coeficientes não significativos, em conjunto com um fator que possuía um $p\text{-valor}$ limítrofe de 0,0673 (muito próximo de 0,05), causou uma queda drástica na porcentagem de variação explicada pelo modelo, fazendo o R^2 baixar de 98,28% para 76,27%.

A seguir, discute-se cada situação, interpretando-se as tendências estatísticas à luz dos mecanismos eletroquímicos de remoção de carga orgânica. Leia-se X_1 :

Tempo (min), X_2 : pH, X_3 : corrente.

5.3.1 Análise estatística

5.3.1.1 Análise estatística: DQO do lixiviado de Poços de Caldas

O modelo de regressão para a remoção da DQO apresentou um coeficiente de determinação de 19,35% e foi ajustado de acordo com a Tabela 11 como se vê na Equação 3:

$$Y = 58,92 + 5,31X_1X_2 \quad (3)$$

Tabela 11 - Fatores do modelo de regressão: DQO/Poços de Caldas.

Variável	Estimativa	Desvio Padrão	t	Pr(> t)
(Intercepto)	58,9241	1,9190	30,7059	0,0000
$X_1:X_2$	5,3075	2,7974	1,8973	0,0772

Fonte: o autor

A Tabela 12, apresentada abaixo, para o teste global, utilizou-se o F_{calc} da Regressão (3,5998) e seu p-valor associado (0,0772). Há evidências estatísticas de que o modelo de regressão linear é estatisticamente significativo ao nível de 10% e que o preditor tem um impacto significativo na remoção de DQO.

Tabela 12 - ANOVA: DQO/Poços de Caldas

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Quadrado Médio (QM)	F_{calc}	p-valor
Regressão	225,3564	1	225,3564	3,5998	0,0772
Resíduos	939,0354	15	62,6024	NA	NA
Falta de Ajuste	902,0081	13	69,3852	3,7478	0,2301
Erro Puro	37,0273	2	18,5136	NA	NA
Total	1164,3918	16	NA	NA	NA

Fonte: o autor

Embora o modelo seja estatisticamente significativo, sua capacidade de predição é baixa ($R^2 = 19,35\%$), indicando que grande parte da variabilidade da resposta decorre de fatores ausentes no modelo. Para garantir a validade das

inferências, é necessário avaliar se o modelo linear de primeira ordem é adequado, o que foi possível devido às repetições nos pontos experimentais que permitiram separar os resíduos em Falta de Ajuste (SQ_{FA}) e Erro Puro (SQ_{PE}). Ao compararem-se essas variâncias, obteve-se um p -valor de 0,2301, confirmando que o modelo linear descreve satisfatoriamente a tendência dos dados na faixa estudada

5.3.1.2 Análise estatística: DQO do lixiviado de Andradas

Para o lixiviado de Andradas, cujo modelo foi ajustado para a Equação (4), conforme a Tabela 13, o coeficiente de determinação foi igual a 13,93%:

$$Y = 12,17 + 3,50X_3 \quad (4)$$

Tabela 13 - Fatores do modelo de regressão: DQO/Andradas.

Variável	Estimativa	Desv. Padrão	t	Pr(> t)
(Intercepto)	12,1739	1,8948	6,4248	0,0000
X_3	3,5020	2,1763	1,6092	0,1271

Fonte: o autor

Para determinar se a variável X_3 (Corrente) contribui de forma significativa para a explicação da variabilidade da DQO no lixiviado, mas com a variação residual, checaram-se os resultados da ANOVA (Tabela 14), que revelaram um F_{Calc} de 2,5894, associado a um p -valor de 0,1271.

Tabela 14 - ANOVA: DQO/Andradas

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Quadrado Médio (QM)	F_{Calc}	p -valor
Regressão	167,3421	1	167,3421	2,5894	0,1271
Resíduos	1034,0224	16	64,6264	NA	NA
Falta de Ajuste	954,4280	13	73,4175	2,7672	0,2181
Erro Puro	79,5944	3	26,5315	NA	NA
Total	1201,3644	17	NA	NA	NA

Fonte: o autor

Visto que o p -valor = 0,1271, o modelo não é melhor que a média amostral para a previsão da resposta ao nível de 10% e indica possível tendência, porém não

conclusiva. Em termos práticos, a contribuição isolada do termo linear da Corrente (X_3) para a explicação da DQO não é considerada estatisticamente significativa na região de estudo, sob este modelo simplificado.

No entanto, é necessário contextualizar este resultado. Em sistemas ambientais de alta complexidade e variabilidade, como lixiviados (que exibem toxicidade, recalcitrância e alta concentração de nitrogênio amoniacal), a detecção de efeitos estatisticamente significativos é frequentemente desafiadora. O valor de $p=0,1271$, embora formalmente acima do limiar de $0,10$, está próximo do intervalo crítico. Esta proximidade sugere uma tendência preditiva que, em conjunto com outros termos do modelo quadrático completo, pode revelar-se significativo, direcionando a investigação futura a contemplar modelos mais gerais ou a otimização de variáveis de processo.

A baixa magnitude do R^2 evidencia a necessidade de prosseguir com a modelagem de segunda ordem (DCCR), confirmando que um modelo puramente linear é insuficiente para capturar a complexidade da remoção de DQO. Este resultado fornece recursos para a próxima fase da análise, indicando que as interações entre a Corrente (X_3), o pH (X_2) e o Tempo (X_1) — ou termos quadráticos de ordem superior — são, provavelmente, os mecanismos dominantes na regulação da DQO. A modelagem em sistemas de efluentes variados visa identificar a direção do gradiente ótimo na superfície de resposta, e este R^2 estabelece que a variação observada na DQO deve ser atribuída a fatores que extrapolam a linearidade simples de X_3 .

O teste de adequação do modelo comparou p -valor de $0,2181$ com α , verificando que p -valor $> 0,10$. Portanto, o resultado de falta de ajuste não significativa comprova, estatisticamente, que a forma funcional adotada (relação linear simples com X_3) é tão precisa quanto a capacidade de repetibilidade do experimento. A variação residual que não é explicada pelo modelo funcional é, na verdade, indistinguível do erro inerente ao próprio processo de medição e operação.

Isto implica que o modelo linear, embora com baixo poder explicativo (R^2), é estruturalmente válido e não há evidência de que a introdução imediata de termos não-lineares seja estatisticamente necessária apenas para corrigir uma Falta de Ajuste. A

diferença entre os pontos experimentais e a linha predita é atribuível ao erro puro, que, sendo calculado a partir das repetições dos pontos centrais, destaca a variabilidade do processo na condição central.

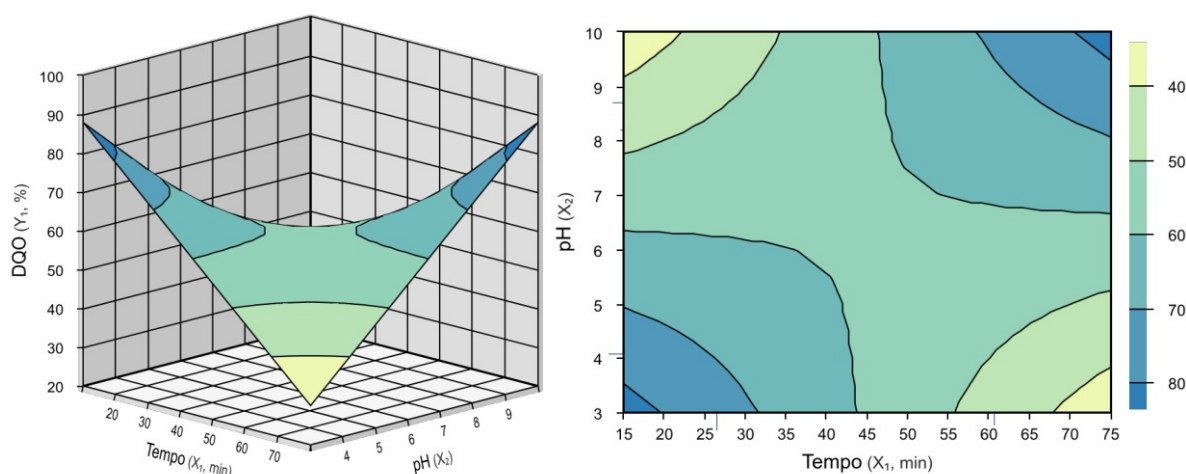
5.3.2 Análise qualitativa

5.3.2.1 Análise qualitativa: DQO do lixiviado de Poços de Caldas

5.3.2.1.1 Relação pH vs tempo (min)

A análise da superfície de contorno para a eficiência de remoção de DQO, apresentada no Gráfico 1, revela a ausência de um ótimo global e a presença de regiões de alta eficiência nos extremos diagonais sugerem que o sistema opera sob dois regimes distintos, dependendo da acidez ou alcalinidade do meio.

Gráfico 1 - Superfície 3D e 2D para a eficiência de remoção da DQO do lixiviado de Poços de Caldas.



Fonte: o autor

A primeira zona ótima operacional (região azul no canto inferior esquerdo) ocorre em pH ácido combinado com tempos de processo mais curtos.

Nesta faixa de pH, a especiação do alumínio favorece a presença de monômeros catiônicos (Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$). O cátion livre Al^{3+} é a espécie dominante (Liu;

Zhao; Qu, 2010; Rusdianasari et al., 2017; Sarpola, 2007). Com o aumento do pH, o Al^{3+} hidrolisado forma monômeros carregados positivamente, como $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ e $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ (Garcia-Segura et al., 2017; Sahu, 2019; Sarpola, 2007; Taylor et al., 2012). O $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ é a espécie que predomina na faixa de pH 4 a 5 (Zhao; Liu; Qu, 2009). Como a matéria orgânica do lixiviado (ácidos húmicos e fúlvicos) possui carga predominantemente negativa, o mecanismo regente é a neutralização de carga. Esta é uma reação eletrostática rápida, que desestabiliza os coloides e permite sua agregação.

A formação de polímeros de baixa massa molecular começa a ocorrer em torno de pH 4,5 (Sarpola, 2007; Zhao; Liu; Qu, 2009). Essas espécies poliméricas iniciais são positivamente carregadas (Kuokkanen et al., 2013; Liu; Zhao; Qu, 2010) e interagem com a matéria orgânica neutralizando-a.

Em pH próximo de 5, a remoção da DQO por substâncias húmicas ocorre pela formação de complexos insolúveis de alumínio e ácido húmico (AH), o que leva à precipitação (Ghernaout; Naceur; Ghernaout, 2011; Taylor et al., 2012). Pesquisas propuseram que, em pH entre 4 e 5, o AH-Al reage com o Al monomérico para formar complexos de ácido fúlvico e alumínio (AF-Al) monomérico, que precipita.

Em condições ácidas, as espécies catiônicas de alumínio neutralizam os poluentes orgânicos, promovendo a formação de complexos insolúveis Al-MO que precipitam ou flutam rapidamente, dispensando longos tempos de residência (Garcia-Segura et al., 2017). A neutralização de carga, sendo um fenômeno eletrostático, é caracteristicamente rápida, o que se reflete na otimização dos tempos de tratamento. Os coagulantes como sais metálicos ionizam imediatamente ao serem adicionados (Ghangrekar, 2022), e a hidrólise dos íons metálicos ocorre quase instantaneamente em contato com a água. A EC é vantajosa por seu curto tempo de retenção (Grecco; Souza; Zaroni, 2022; Hakizimana et al., 2017b).

Em EC, remoções satisfatórias de DQO (maiores que 70%) foram alcançadas em pH na faixa de 5–9 (Liu; Zhao; Qu, 2010), com eficiência de 70,3% em pH neutro em 25 minutos (Cumbicus et al., 2024) sugerindo que a cinética rápida do mecanismo de Neutralização de Carga é eficaz para desestabilizar os coloides, mesmo em tempos

curtos, especialmente quando comparada com os requisitos de tempo para degradação orgânica recalcitrante.

Em pH entre 3 e 5, a especiação do alumínio maximiza a concentração de espécies catiônicas, o que aciona o mecanismo cineticamente rápido de neutralização de carga, permitindo a separação eficiente da matéria orgânica em tempos de residência significativamente mais curtos.

A segunda zona de alta eficiência (canto superior direito) exige condições opostas: pH alcalino e tempos estendidos. Em pH elevado, o alumínio tende a formar ânions aluminato ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$), que são solúveis e ineficazes na coagulação direta (Ghernaout; Naceur; Ghernaout, 2011; Liu; Zhao; Qu, 2010; Taylor et al., 2012). Ainda que o alumínio se especie em formas solúveis em pH muito alto, o lixiviado (como efluente multivariado) frequentemente contém alta dureza (cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+})) (Grecco; Souza; Zanoni, 2022; Mello et al., 2012). O pH alcalino (elevado pela geração de OH^- no cátodo durante a EC) (Galvão; Beber De Souza; De Sousa Vidal, 2020; Liu; Zhao; Qu, 2010) promove a precipitação de carbonatos e hidróxidos de Ca e Mg (Marañón et al., 2008). O hidróxido de cálcio, ou cal, é amplamente utilizado em processos físico-químicos (precipitação química) justamente porque é eficaz na precipitação de compostos orgânicos de alto peso molecular e na remoção de metais pesados, especialmente em lixiviados estabilizados (Mello et al., 2012), atuando assim como agentes de co-precipitação ou varredura secundária. A neutralização de carga (dominante em pH ácido) é uma reação eletrostática rápida, enquanto o arraste dos flocos (*sweep flocculation*) é mais lento. No mecanismo de arrastamento, é necessário tempo para que o precipitado cresça e incorpore as partículas, arrastando-as. O processo de agregação (segunda etapa da EC) é relativamente mais longo do que a etapa de desestabilização (Ogedey; Tanyol, 2017). Este processo de formação de cristais e enredamento da DQO é cineticamente mais lento que a neutralização de carga, justificando a necessidade de tempos superiores a 60 minutos para atingir eficiências de 80%.

"Embora a solubilidade do alumínio aumente em pH alcalino, a eficiência de remoção pode ser recuperada em tempos de contato elevados devido à precipitação

de sais e à formação de flocos mistos que arrastam a matéria orgânica por arraste." (Sahu, 2019).

As regiões em amarelo/verde-claro (eficiência < 50%) evidenciam a incompatibilidade dos mecanismos:

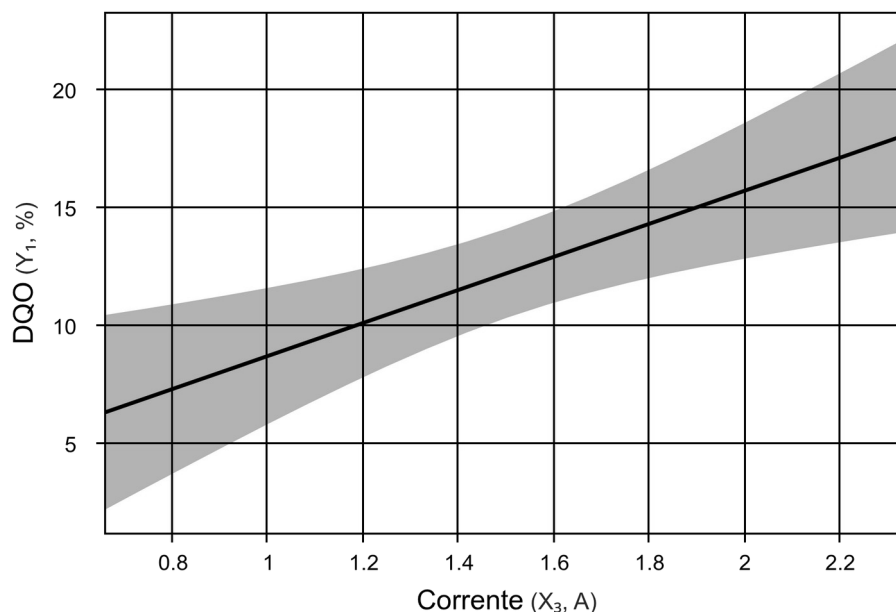
- pH Alcalino / Tempo Curto: O tempo é insuficiente para a varredura lenta, e não há espécies catiônicas de alumínio para neutralização rápida. Tempos de operação inferiores a 15 ou 20 minutos resultam em baixa remoção de DQO (Galvão; Beber De Souza; De Sousa Vidal, 2020; Núñez et al., 2023). Isso se deve à baixa concentração de coagulantes (Al^{3+} ou Fe^{3+}) alcançada no início do processo, o que reduz a geração de flocos. O resultado é a baixa remoção.
- pH Ácido / Tempo Longo: O prolongamento excessivo do tempo em meio ácido pode levar a uma possível quebra dos flocos formados por neutralização (que são inerentemente menores e mais frágeis) devido à turbulência hidrodinâmica continuada, resultando em redissolução parcial ou cisalhamento. As propriedades dos flocos, como tamanho e resistência, são consideráveis para a eficiência (Grecco; Souza; Zanoni, 2022). A agitação excessiva causada pela produção de bolhas pode promover a degradação dos flocos (Galvão; Beber De Souza; De Sousa Vidal, 2020; Garcia-Segura et al., 2017).

A topologia de sela apresentada no Gráfico 1 define duas estratégias viáveis para este lixiviado: operar em pH ácido (3-4) com tempos curtos (15-20 min), focando na neutralização de carga; operar em pH alcalino (9-10) com tempos longos (>60 min), explorando a co-precipitação de compostos inorgânicos.

5.3.2.2 Análise qualitativa: DQO do lixiviado de Andradas

O Gráfico 2 ilustra uma correlação linear positiva entre a Corrente Elétrica e a eficiência de remoção de DQO. A eficiência de remoção de DQO aumenta de forma constante, partindo de aproximadamente 6% (em 0,8 A) para cerca de 18% (em 2,2 A).

Gráfico 2- Eficiência de remoção da DQO para o lixiviado de Andradas



Fonte: o autor

O aumento da corrente elétrica (e, conseqüentemente, da densidade de corrente) incrementa a taxa de dissolução do ânodo de alumínio, elevando a produção de espécies coagulantes (Al^{3+} e hidróxi-complexos) (Galvão; Beber De Souza; De Sousa Vidal, 2020; Nasrullah; Siddique; Zularisam, 2014; Núñez et al., 2023; Taylor et al., 2012). A corrente elétrica é o parâmetro operacional mais importante na EC, pois determina diretamente a dosagem do coagulante (Liu; Zhao; Qu, 2010; Núñez et al., 2023). O aumento da densidade de corrente aumenta a taxa de dissolução anódica do alumínio, resultando em uma maior quantidade de coagulante e precipitante (Holt; Barton; Mitchell, 2005; Liu; Zhao; Qu, 2010; Sahu, 2019).

Essa maior disponibilidade de coagulantes leva à maior aglomeração e precipitação da matéria orgânica coloidal e suspensa, que compõe a DQO, resultando em uma melhoria linear da eficiência (Galvão; Beber De Souza; De Sousa Vidal, 2020; Hakizimana et al., 2017b; Núñez et al., 2023). A área sombreada (de confiança) é relativamente estreita, sugerindo que o modelo de regressão linear possui boa significância estatística e que o efeito da corrente é bem definido e mensurável na faixa estudada.

Apesar da correlação teoricamente esperada, a eficiência máxima de remoção de 18% para uma DQO inicial de 751,41 mg/L em uma faixa ampla de pH (4 a 9) lança luz quanto à presença de matéria orgânica refratária. Lixiviados, especialmente aqueles maduros, contêm uma alta proporção de ácidos húmicos e matéria orgânica refratária (não biodegradável, relação DBO/DQO < 0,1) e alta concentração de matéria orgânica recalcitrante (Anouzla; Souabi, 2024b). Essa DQO é composta predominantemente por substâncias húmicas (ácidos húmicos e fúlvicos), que são macromoléculas de alto peso molecular e baixa biodegradabilidade (Luo et al., 2020). Tal resultado era esperado tendo em vista o perfil químico do lixiviado do aterro traçado na Tabela 10. Estes compostos orgânicos solúveis são dificilmente removidos por processos de coagulação simples, que são mais eficazes na remoção de sólidos suspensos e coloides, e podem exigir a integração com Processos Oxidativos Avançados (POA), como o Fenton, Foto-Fenton, ou Eletroquímicos Avançados para quebrar suas cadeias moleculares (Anouzla; Souabi, 2024b, cap. 10; Luo et al., 2020). Estudos reportam eficiências de remoção de DQO de apenas 26% em lixiviados jovens ou remoções de 40% a 50% em lixiviados mais compostos (Fernandes et al., 2015; Galvão; Beber De Souza; De Sousa Vidal, 2020; Marañón et al., 2008).

5.3.3 Comparativo: Poços de Caldas e Andradadas

A sobreposição dos resultados obtidos para a remoção de DQO nos lixiviados de Poços de Caldas e Andradadas evidencia a influência da composição da matriz sobre o desempenho da EC, corroborando estudos que indicam forte influência da composição do lixiviado na eficiência da eletrocoagulação. Enquanto a análise estatística aponta similaridades na dificuldade de modelagem (baixos R^2), os resultados revelam comportamentos divergentes quanto aos mecanismos de tratamento e à eficiência de remoção.

5.3.3.1 Divergência na eficiência

O contraste mais evidente está na capacidade máxima de remoção. O lixiviado

de Poços de Caldas demonstrou alta suscetibilidade ao tratamento, atingindo eficiências superiores a 70% em condições otimizadas (zonas de pH ácido/tempo curto ou alcalino/tempo longo). Já o lixiviado de Andradas comportou-se como uma matriz altamente refratária, com remoção máxima inferior a 20%, mesmo sob as condições mais agressivas de corrente elétrica.

Essa discrepância sugere que a natureza da DQO difere entre os dois aterros. No lixiviado de Poços de Caldas a alta eficiência via mecanismos de neutralização de carga e varredura indica que a DQO é composta majoritariamente por coloides e sólidos suspensos ou moléculas orgânicas de alto peso molecular passíveis de coagulação (Garcia-Segura et al., 2017), como amplamente reportado para substâncias húmicas de maior peso molecular. Para o efluente de Andradas, a baixa eficiência, linearmente dependente apenas da dose de coagulante (Corrente), sinaliza um lixiviado maduro ou estabilizado, rico em substâncias húmicas e fúlvicas solúveis de baixo peso molecular, refletindo o perfil de estabilização observado na caracterização inicial (ver Tabela 10). Conforme discutido por Anouzla e Souabi (2024b), esta fração orgânica é recalcitrante à coagulação simples, exigindo processos oxidativos (POAs) para rompimento de ligações antes que a separação física seja possível.

5.3.3.2 Divergência nos mecanismos de tratamento

Os modelos estatísticos revelam estratégias de controle distintas, para o lixiviado de Poços de Caldas a significância do termo de interação Tempo vs. pH evidenciam que o tratamento para o lixiviado de Poços é controlado por equilíbrios químicos. O sistema responde a ajustes finos de pH e tempo, permitindo alternar entre mecanismos de neutralização rápida (ácido) e co-precipitação lenta (alcalino). Para o efluente de Andradas, as variáveis independentes pH e Tempo perderam relevância estatística frente à Corrente Elétrica. A remoção é proporcional apenas à quantidade de coagulante gerado, sugerindo predominância do efeito da dosagem de coagulante gerado, embora limitado por características da matriz e mecanismos de adsorção. Isso

reforça que a remoção é limitada pela disponibilidade de cátions Al^{3+} para complexar uma carga orgânica excessivamente solúvel (Núñez et al., 2023).

5.3.3.3 Similaridades estatísticas

Um ponto de convergência entre os dois estudos é a baixa qualidade do ajuste global ($R^2 \approx 19\%$ para Poços e $R^2 \approx 14\%$ para Andradas). No entanto, nesses casos, o teste de Falta de Ajuste não foi significativo. Ambos os resultados validam a hipótese de que lixiviados de aterro são sistemas inerentemente ruidosos estatisticamente. A variabilidade não explicada pelos modelos pode estar associada à heterogeneidade da matriz e a reações paralelas não contempladas no modelo. O fato de modelos simples (linear e interação) serem considerados adequados (sem falta de ajuste) para matrizes tão complexas é um resultado muito interessante, pois permite identificar as tendências ótimas mesmo em meio à variabilidade do efluente.

5.4 RESULTADOS – AMÔNIA: POÇOS E ANDRADAS

Foram analisados os modelos de regressão ajustados para a concentração residual de Amônia nos dois casos distintos. Para o caso do lixiviado de Poços de Caldas, a ANOVA mostrou um modelo quadrático estatisticamente significativo ($p = 0,0085$), capaz de explicar aproximadamente 49% da variabilidade dos dados ($R^2 = 49,43\%$). A validação funcional, confirmada pela ausência de falta de ajuste significativa, demonstrou que a interação entre pH e Temperatura é um fator determinante na eficiência do processo, indicando que o modelo pode ser utilizado como ferramenta auxiliar na otimização operacional.

O estudo do lixiviado de Andradas apresentou um modelo que não demonstrou significância global ($p = 0,9881$) e obteve um coeficiente de determinação baixo ($R^2 = 17,81\%$), no entanto, o teste de falta de ajuste não significativo indica ausência de evidência de inadequação da forma funcional e que a limitação preditiva decorre da natureza aleatória e complexa da matriz, e não de falhas na escolha do modelo

matemático.

5.4.1 Análise estatística

5.4.1.1 Análise estatística: amônia do lixiviado de Poços de Caldas

O ajuste do modelo de regressão para a amônia do lixiviado de Poços de Caldas está mostrado na Equação 5, segundo a Tabela 15 e apresentou um coeficiente de determinação de 49,43%.

$$Y=31,06+4,50X_2 + 8,17X_2 \times X_1 \quad (5)$$

Tabela 15 - Fatores do modelo de regressão: Amônia/Poços de Caldas.

Variável	Estimativa	Desv. Pad.	t	Pr(> t)
(Intercepto)	31,0565	1,8661	16,6427	0,0000
X ₂	4,4993	2,0829	2,1601	0,0486
X ₂ :X ₁	8,1687	2,7202	3,0029	0,0095

Fonte: o autor

Da Tabela 16 observa-se que o F_{Calc} (6,8419) resulta em um p -valor de 0,0085, que é $\leq 0,10$. O modelo de regressão é estatisticamente significativo ao nível de 10%, isto estabelece, com alta confiança, que as variáveis incluídas (o efeito linear do pH (X_2) e a interação pH-Temperatura (X_1X_2)) exercem uma influência real e explicável sobre a concentração de Amônia.

Tabela 16 - ANOVA: Amônia/Poços de Caldas

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Quadrado Médio (QM)	F_{Calc}	p-valor
Regressão	810,0522	2	405,0261	6,8419	0,0085
Resíduos	828,7724	14	59,1980	NA	NA
Falta de Ajuste	737,9755	12	61,4980	1,3546	0,5015
Erro Puro	90,7969	2	45,3984	NA	NA
Total	1638,8246	16	NA	NA	NA

Fonte: o autor

Embora em modelos ideais se busque um R^2 mais próximo de 100%, em

estudos de otimização de tratamento de efluentes como lixiviados, um valor de R^2 em torno de 50% já possui relevância prática, sobretudo quando o modelo é estatisticamente válido. A variância residual pode ser atribuída a fatores não considerados no delineamento, mas a contribuição dos fatores X_1 e X_2 é clara e fornece suporte consistente para a análise da superfície de resposta.

Da Tabela 16 observa-se que $F_{\text{calcFA}} = 1,3546$ com p-valor superior ao nível de significância, indicando que a falta de ajuste não é estatisticamente significativa e confirmando a adequação da forma funcional da equação de segunda ordem, mesmo em sua forma reduzida para descrever a tendência dos dados.

A ANOVA do modelo de regressão para a amônia reforça essa conclusão ao demonstrar que o modelo é globalmente significativo ($F_{\text{calc}}=6,8419$; $p=0,0085$), validando o papel do pH e de sua interação com a Temperatura como fatores determinantes na concentração de Amônia. Diante desses resultados, o modelo mostra-se suficiente para a análise da superfície de resposta na região experimental estudada, servindo para a otimização subsequente do processo de tratamento.

A análise do comportamento da Amônia (Y) permitiu o ajuste de um modelo quadrático completo, essencial para explorar as interações e curvaturas na superfície de resposta. Os resultados obtidos, embora revelem desafios inerentes à variabilidade de matrizes tão complexas, fornecem informações importantes para o planejamento de estudos futuros. O modelo testado foi o modelo quadrático completo, utilizando 9 graus de liberdade ($DF=9$), refletindo a busca pela mais completa descrição da superfície de resposta na região estudada.

5.4.1.2 Análise estatística: amônia do lixiviado de Andradas

O lixiviado de Andradas propõe o modelo da Equação 6, conforme mostra a Tabela 17. Seu coeficiente de determinação foi $R^2 = 17,81\%$.

$$Y = 10,63 + 1,00 X_1 - 1,61 X_1^2 - 0,10 X_2 + 0,93 X_2^2 + 1,33 X_3 + 1,41 X_3^2 - 1,82 X_1 X_2 - 2,19 X_1 X_3 - 0,65 X_2 X_3 \quad (6)$$

Tabela 17 - Fatores do modelo de regressão: Amônia/Andradas.

Variável	Estimativa	Desv. Pad.	t	p-valor
(Intercepto)	10,6251	5,2505	2,0237	0,0776
X ₁	1,0014	2,8473	0,3517	0,7341
X ₁ ²	-1,6129	2,9616	-0,5446	0,6009
X ₂	-0,1032	2,8473	-0,0363	0,9720
X ₂ ²	0,9258	2,9616	0,3126	0,7626
X ₃	1,3313	2,8473	0,4676	0,6526
X ₃ ²	1,4059	2,9616	0,4747	0,6477
X ₁ X ₂	-1,8237	3,7185	-0,4905	0,6370
X ₁ X ₃	-2,1912	3,7185	-0,5893	0,5719
X ₂ X ₃	-0,462	3,7185	-0,1738	0,8663

Fonte: o autor

Observa-se na Tabela 18, que o p-valor é 0,9881. Como este valor é significativamente superior ao nível de significância, estatisticamente, indica que o modelo quadrático completo não demonstrou significância estatística global para a resposta Amônia sob as condições experimentais avaliadas.

Tabela 18 - ANOVA: Amônia/Andradas

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Quadrado Médio (QM)	F _{Calc}	p-valor
Regressão	191,7523	9	21,3058	0,1926	0,9881
Resíduos	884,9445	8	110,6181	NA	NA
Falta de Ajuste	284,6836	5	56,9367	0,2846	0,8952
Erro Puro	600,2609	3	200,0870	NA	NA
Total	1076,6968	17	NA	NA	NA

Fonte: o autor

Em sistemas ambientais multivariados, como os lixiviados, a elevada variabilidade frequentemente mascara efeitos sutis e limita a capacidade preditiva dos modelos de modo que a não significância global deve ser entendida como uma confirmação metodológica: a combinação dos fatores e seus termos de segunda ordem, isoladamente, não se destaca acima do ruído do processo. Este resultado orienta futuras pesquisas a explorarem faixas distintas ou variáveis ainda não mapeadas que possam ser os verdadeiros mecanismos de regulação da Amônia.

O valor de R² reforça essa interpretação ao evidenciar que a resposta da Amônia é majoritariamente controlada por fatores externos ao modelo ou por

variabilidade experimental acentuada, típica de efluentes com alto teor de nitrogênio amoniacal. Embora baixo, esse R^2 valida a continuidade da metodologia de DCCR e indica que a otimização deve priorizar a identificação e o controle de variáveis importantes, como dosagem e tempo de condicionamento de reagentes, ou a investigação de regimes em que X_1 , X_2 , X_3 exerçam maior influência.

O teste de adequação, com p-valor de 0,9881 e QM_{EP} elevado (200,0870) confirma que a repetibilidade é dominada pela variabilidade do processo, mas também que não há inadequação do modelo, já que a falta de ajuste não é significativa e o modelo quadrático se mostra funcionalmente adequado. Assim, as discrepâncias residuais são atribuídas ao ruído experimental e não à necessidade de um modelo de ordem superior, e a análise estatística valida a utilização do modelo quadrático completo, confirmando que, para a precisão experimental alcançada, sua forma funcional é suficiente e a complexidade observada no tratamento da Amônia neste lixiviado, decorre principalmente de fatores não controlados ou da alta variância do sistema.

Este resultado recomenda estatisticamente a necessidade de uma reparametrização do modelo, mantendo-se apenas os termos com o menor p-valor (mesmo que acima de 0,10 em um primeiro momento) para otimizar os GL dos Resíduos, e, principalmente, a realização de novos ensaios explorando intervalos operacionais diferentes para os fatores X_1 , X_2 e X_3 , ou a inclusão de novas variáveis que capturem a grande variabilidade que ainda há nos resíduos.

5.4.2 Análise qualitativa

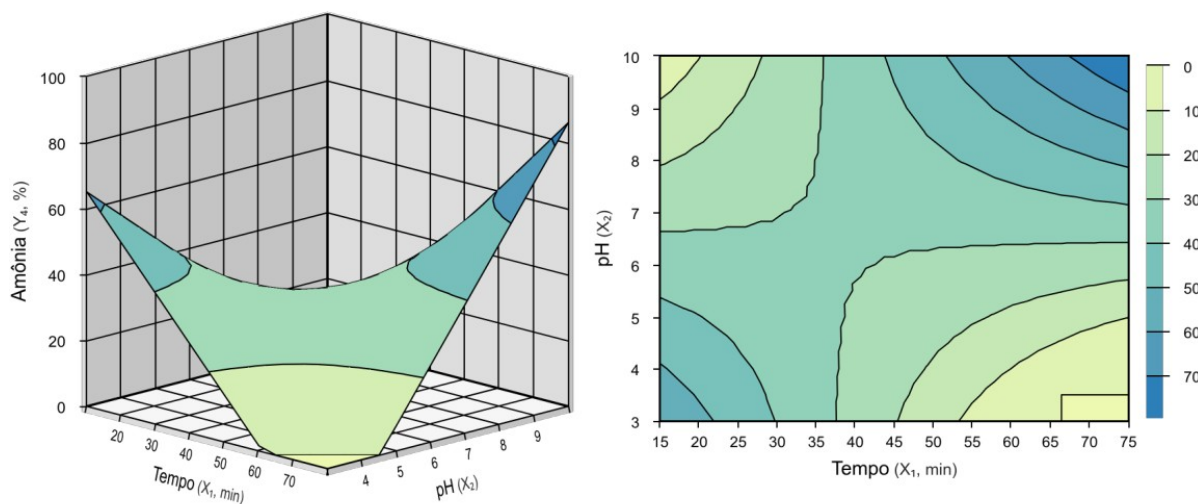
5.4.2.1 Análise qualitativa: amônia do lixiviado de Poços de Caldas

5.4.2.1.1 Relação pH e tempo (min)

A superfície de contorno ilustrada no Gráfico 3 apresenta a eficiência de remoção de Amônia em função da interação entre o tempo de eletrólise (X_1) e o pH

inicial (X_2). O formato de "sela" observado refuta a hipótese de um mecanismo único de tratamento, evidenciando que a eficiência do sistema é maximizada em dois extremos opostos do domínio experimental, onde prevalecem cinéticas distintas.

Gráfico 3- Superfície 3D e 2D dos efeitos do pH e do tempo (min) na remoção da amônia do lixiviado do aterro de Poços de Caldas



Fonte: o autor

A zona de máxima eficiência global (região em azul escuro, > 70%) situa-se no quadrante superior direito, caracterizado por pH alcalino (9,0 – 10,0) e duração de ensaio estendida (> 60 min). Este comportamento valida o mecanismo de volatilização. Em pH alcalino ($\text{pH} > 9,25$, pK_a da amônia), a forma não ionizada (NH_3) predomina. A equação de equilíbrio $\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$ desloca-se para a direita, para a formação de amônia molecular gasosa (NH_3), à medida que a concentração de íons H^+ diminui (aumento do pH), tornando o composto suscetível à volatilização (Campos et al., 2013). A geração eletrolítica de microbolhas de hidrogênio no cátodo e oxigênio no ânodo atua como um sistema de aeração local, promovendo a condução (*stripping*) do gás amônia para a atmosfera. Kabuk et al. (2014), afirmam explicitamente que o processo de eletroflotação proporciona o *stripping* de amônia através do gás hidrogênio (H_2) formado no cátodo. Essas microbolhas, ao ascenderem à superfície, arrastam a amônia gasosa (NH_3) formada pelo pH alcalino interfacial. O estudo de Hossini e Rezaee (2014) sustenta que o aumento do pH durante a EC (devido à geração de OH^- no cátodo) facilita a liberação de amônia para a atmosfera. Estudos

de Rusdianasari *et al.* (2017) demonstram que a maior redução de NH_3-N (aprox. 58%) foi alcançada justamente no tempo máximo avaliado de 60 minutos, indicando que a cinética de remoção (seja por oxidação ou volatilização) requer tempo de contato suficiente para que a transferência de massa ocorra.

A observação de que a alcalinidade atrapalha quando o ensaio é curto (canto superior esquerdo, região amarela) é algo importante. O *stripping* é um processo de transferência de massa que depende do tempo de contato gás-líquido. Em tempos curtos (< 20 min), a cinética de volatilização não é suficiente para remover a carga poluidora, e a eficiência cai drasticamente porque, neste pH, o alumínio forma aluminatos solúveis ($Al(OH)_4^-$), inibindo a formação de flocos e a remoção por varredura (Sahu, 2019). Campos *et al.* (2013) explicam porque a remoção de amônia é dependente do tempo. Em seus experimentos, mesmo em pH alcalino, a remoção significativa exigiu massivamente mais tempo de aeração. Em tempos curtos, o equilíbrio $NH_4^+ \leftrightarrow NH_3(g)$ pode até favorecer a formação de gás, mas sem tempo de residência suficiente para a transferência de massa interfacial (*volatilização*), a carga poluidora permanecerá na fase líquida.

A literatura confirma que em pH elevado (> 9,0), o precipitado de hidróxido de alumínio ($Al(OH)_3$) redissolve-se para formar o ânion aluminato solúvel ($Al(OH)_4^-$). Reátegui-Romero *et al.* (2020) afirmam que o meio alcalino aumentará a solubilidade do $Al(OH)_3$ e levará à formação de $Al(OH)_4^-$ solúvel, inútil para o tratamento de água. Mollah *et al.* (2001) e Liu *et al.* (2010) fornecem a reação exata para este fenômeno: $Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow Al(OH)_4^-$. Eles reiteram que nesta faixa de pH, a espécie aluminato é dominante e o efeito de coagulação diminui rapidamente, inibindo a varredura e a adsorção de poluentes. Há, portanto, dois impedimentos para a remoção da amônia: um físico, onde o tempo é muito curto para a amônia ser removida por *volatilização*, e um químico, onde o meio alcalino facilita a predominância de espécies de alumínio solúveis ($Al(OH)_4^-$).

Por outro lado, observa-se uma segunda zona de eficiência significativa (azul médio, ~50-60%) no canto inferior esquerdo, onde se têm pH ácido (3,0 – 4,0) e Tempos curtos (15 – 25 min). A remoção neste extremo não é física, mas química.

Lixiviados de aterro contêm altas concentrações de cloretos. Em pH ácido, a eletrólise gera cloro ativo predominantemente na forma de ácido hipocloroso (HOCl), que possui um potencial de oxidação ($E^0 = 1,49V$) muito superior ao do hipoclorito (OCl^-) predominante em meio alcalino. O HOCl oxida rapidamente a amônia a nitrogênio gasoso via cloração no ponto de quebra. Bagastyo e Anggrainy, (2024, cap. 12), estabelecem que o ácido hipocloroso (HOCl) e o íon hipoclorito (OCl^-) são as formas predominantes de cloro ativo na faixa de pH entre 3–7,5 e $pH > 7,5$, respectivamente. Portanto, conforme fundamentado por Garcia-Segura *et al.* (2017), a eficiência da oxidação indireta é bastante dependente do pH, que rege o equilíbrio entre as espécies de cloro ativo ($Cl_2 / HOCl / OCl^-$) com um pK_a de 7,55. A estratégia de operar em meio ácido ($pH 3,0-5,0$) é justificada pela predominância do ácido hipocloroso (HOCl), que, segundo Bagastyo e Anggrainy, (2024, cap. 12), possui um potencial de oxidação superior ao do íon hipoclorito (OCl^-), garantindo taxas de reação elevadas para a degradação de poluentes orgânicos e amoniacais, mesmo sob condições de menor tempo de residência.

Como o lixiviado contém altas concentrações de cloreto, a geração de $Cl_2/HOCl$ é rápida. A reação entre o cloro ativo e a amônia é termodinamicamente favorável e cineticamente rápida em meio ácido (Fernandes *et al.*, 2015; Galvão; De Souza; Vidal, 2020).

A faixa central do gráfico, ao redor de $pH 6,5$, apresenta-se como uma zona de estagnação (a sela de cor verde clara/amarela, ~30%), onde o aumento do tempo de 15 para 75 minutos exerce pouca influência na melhoria da eficiência. Nesta região o pH é baixo demais para promover a volatilização (NH_4^+ é a espécie dominante e não volátil) e alto demais para manter a estabilidade do ácido hipocloroso (HOCl dissocia-se para OCl^- , menos oxidante). Embora seja a faixa ótima para a formação de flocos de $Al(OH)_3$ (coagulação por varredura), a amônia possui baixa afinidade de adsorção pelos hidróxidos de alumínio, resultando em uma remoção física medíocre que não responde ao aumento do tempo de eletrólise. Essa situação levou Teng *et al.*, (2021), a declarar que o impacto do processo de coagulação/floculação sobre o NH_4^+-N é insignificante. Kurniawan *et al.*, (2006), também observaram que a adsorção (mesmo

com carvão ativado) é eficaz para matéria orgânica não biodegradável, mas pouco eficiente para a remoção de amônia, reforçando a natureza química refratária desse íon à adsorção física simples em pH neutro.

5.4.3 Comparativo Poços de Caldas x Andradas

A análise comparativa revela uma grande diferença na qualidade do ajuste estatístico entre as duas localidades. Para o lixiviado de Poços de Caldas, o modelo de regressão quadrático demonstrou solidez estatística, apresentando uma significância global alta ($p = 0,0085$) e um coeficiente de determinação de 49,43%. A ausência de Falta de Ajuste significativa confirmou a adequação funcional da equação proposta para descrever o fenômeno nesta matriz.

Os resultados do efluente de Andradas se mostraram imprecisos para as variáveis testadas. O modelo ajustado não apresentou significância global ($p = 0,9881$), um valor muito alto que sugere que a regressão não é melhor que a média para prever os resultados. O coeficiente foi baixo ($R^2 = 17,81\%$), indicando que a maioria da variação reside nos resíduos e não é explicada pelas variáveis do modelo. Destaca-se que o teste de Falta de Ajuste validou a *forma* do modelo (não rejeitou a equação quadrática), o que leva à conclusão estatística de que o problema não é a equação, mas sim que a variância dos dados é indistinguível do ruído experimental puro. Aparentemente o processo torna-se menos sensível às variáveis operacionais estudadas e mais dependente da própria natureza da matriz.

5.5 INTEGRAÇÃO DOS RESULTADOS - EC

A eficiência do tratamento foi qualitativamente distinta para as duas localidades, refletindo a complexidade de cada matriz. Para a DQO, o lixiviado de Poços de Caldas mostrou alta tratabilidade (remoção $> 80\%$) dependente da interação pH-Tempo, favorecida em meio ácido, enquanto o de Andradas revelou-se refratário (remoção $< 20\%$), dependendo linearmente da corrente elétrica para suprir coagulante, mas

insuficiente para a fração orgânica solúvel.

Especificamente para a Amônia, observou-se uma divisão na previsibilidade do processo: o lixiviado de Poços de Caldas apresentou um comportamento previsível e modelável, com forte influência da interação pH-Temperatura, permitindo otimização operacional. Já a remoção de amônia do lixiviado de Andradas foi marcada por alta variabilidade e baixo ajuste estatístico, indicando um sistema afetado por ruídos experimentais ou fatores não controlados. De modo geral, o estudo qualitativo aponta que o lixiviado de Poços responde bem ao ajuste fino de variáveis operacionais (especialmente pH ácido), enquanto o de Andradas se caracteriza pela recalcitrância, sugerindo que a EC atua nesta matriz apenas como um pré-tratamento de condicionamento. Recomenda-se a reparametrização, a exploração de novas faixas operacionais ou a inclusão de novas variáveis, visto que as atuais não exercem controle suficiente sobre o processo.

6 RESULTADOS DA COMBINAÇÃO DE TÉCNICAS: EC/FAD

A aplicação da FAD como etapa subsequente à EC introduz variáveis hidrodinâmicas relevantes ao tratamento de lixiviados de aterros sanitários, exigindo uma compreensão refinada das interações entre a física da separação e a química da coagulação. Neste estudo, a modelagem estatística fundamentada em DCCR foi utilizada como ferramenta para explorar relações entre variáveis operacionais e inferir possíveis mecanismos de remoção em um sistema multifatorial, avaliando as variáveis Tempo de Flotação, pH inicial e Pressão de Saturação. A investigação revelou que a eficiência do processo não é uniforme, mas estritamente dependente das características da matriz, conforme evidenciado pelos comportamentos divergentes observados nos lixiviados de Poços de Caldas e Andradas.

Para se avaliar a influência das variáveis independentes no processo de acoplamento de técnicas, foram definidas as variáveis de entrada, conforme visto na Tabela 9, para o segundo planejamento sobre as variáveis dependentes DQO, Nitritos e Nitratos (ver Anexo A) e Amônia. Leia-se X_1 : Tempo (min), X_2 : pH, X_3 : Pressão de saturação.

6.1 RESULTADOS – DQO: POÇOS E ANDRADAS

A aplicação da FAD após a EC exige uma compreensão refinada de como as variáveis operacionais influenciam a separação física dos flocos. Neste contexto, a modelagem estatística fundamentada em DCCR identifica os mecanismos predominantes de remoção em um sistema ruidoso.

A modelagem da remoção de DQO em lixiviados de aterros sanitários via sistema EC/FAD expôs características distintas para os estudos de caso avaliados. Para o lixiviado de Poços de Caldas, a análise estatística validou um modelo simplificado dependente apenas do termo quadrático do pH (X_2^2), com um coeficiente de determinação reduzido ($R^2 \approx 14\%$) e sem falta de ajuste significativa. Este sistema comportou-se conforme a teoria clássica de coagulação: a eficiência máxima ocorreu

na faixa de pH neutro (7,0–8,0), impulsionada pelo arraste de flocos em hidróxido de alumínio amorfo, decaindo nos extremos de acidez e alcalinidade devido à solubilização do coagulante.

O lixiviado de Andradas apresentou uma solidez estatística superior, gerando um modelo preditivo de alta qualidade ($R^2 \approx 82\%$, $p < 0,0001$) que incorporou efeitos lineares, quadráticos e interações de Tempo, pH e Pressão. Diferentemente do lixiviado de Poços, a superfície de resposta do lixiviado de Andradas revelou uma região de ineficiência em pH neutro, com os picos de desempenho deslocados para os extremos de pH (ácido e alcalino). A máxima eficiência foi observada em pH ácido (4,0–5,0) combinado com tempos estendidos, sugerindo a predominância de mecanismos de neutralização de carga e precipitação de complexos Al-Matéria Orgânica, que superaram a varredura física ineficaz para a fração orgânica solúvel deste lixiviado.

A análise do efluente de Andradas também trouxe à luz a sensibilidade hidrodinâmica do processo, destacando uma interação entre Pressão e Tempo. Os resultados apresentaram um sistema que opera melhor sob um regime calmo de flotação (Baixa Pressão / Alto Tempo), pois o aumento da pressão para 700 kPa resultou na baixa da eficiência. Isso sugere a hipótese de ruptura de flocos induzida pelo cisalhamento turbulento da despressurização, indicando que os agregados formados são estruturalmente frágeis e exigem uma ascensão laminar para serem removidos eficazmente.

A comparação entre os dois locais reforça que não existe uma forma única para o tratamento de lixiviados via FAD. Enquanto o lixiviado de Poços de Caldas apresentou comportamento esperado em pH neutro (mas com baixa remoção, indicando recalcitrância), o de Andradas exigiu condições operacionais não convencionais (pH ácido e baixa pressão) para atingir altas eficiências. Ambos os casos, contudo, concordam que a EC/FAD atua primordialmente como um pré-tratamento de condicionamento, limitado pela natureza refratária da matéria orgânica, exigindo integração com processos oxidativos para o abatimento completo da carga poluidora.

6.1.1 Análise estatística

6.1.1.1 Análise estatística: DQO do lixiviado de Poços de Caldas

A Equação 7 apresenta o ajuste do modelo de regressão para a remoção da DQO do lixiviado de Poços de Caldas, segundo a Tabela 19. Seu R^2 é 13,88%.

$$Y = 36,27 - 8,26X_2^2 \quad (7)$$

Tabela 19 - Fatores do modelo de regressão: DQO/Poços de Caldas.

Variável	Estimativa	Desvio Padrão	t	Pr(> t)
(Intercepto)	36,2668	5,9342	6,1115	0,0000
X_2^2	-8,2649	5,1464	-1,6059	0,1278

Fonte: o autor

Visando estabelecer a capacidade preditiva do modelo ajustado, observa-se na Tabela 20, que o valor obtido para o p-valor (0,1278) é marginalmente superior ao nível de significância e que, portanto, o coeficiente de regressão para o termo quadrático de pH é nulo.

Tabela 20 - ANOVA: DQO/Poços de Caldas

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Quadrado Médio (QM)	F_{Calc}	p-valor
Regressão	928,2062	1	928,2062	2,5790	0,1278
Resíduos	5758,4438	16	359,9027	NA	NA
Falta de Ajuste	3717,0400	13	285,9262	0,4202	0,8832
Erro Puro	2041,4038	3	680,4679	NA	NA
Total	6686,6500	17	NA	NA	NA

Fonte: o autor

Embora formalmente classificado como não significativo, o resultado apresenta relevância, já que a proximidade do p-valor ao limiar de 0,10 sugere uma tendência preditiva do pH quadrático, que pode ser confirmada em um modelo mais completo ou em uma região de estudo mais sensível. A não significância global sob este modelo reduzido indica a limitação do modelo proposto e aponta que a modelagem da DQO é mais complexa e exige a inclusão de termos adicionais, como lineares e interativos, atualmente concentrados na Soma dos Quadrados Total (SST), pois a DQO, como um

indicador agregado de matéria orgânica, é influenciada por múltiplos fatores e não pode ser descrita por um único termo quadrático.

O baixo poder preditivo do modelo ($R^2 = 13,88\%$) reforça que a otimização depende da investigação de efeitos combinados, como interações entre o pH e o Tempo (X_1) ou a Pressão (X_3), conforme a estratégia sequencial do delineamento, cujo foco é refinar o modelo e identificar variáveis dominantes.

A análise de adequação encontra na Tabela 20 um p-valor de 0,8832 e confirma que o termo quadrático de pH é funcionalmente adequado para a descrição dos dados e a variação residual ($QM_{FA}=285,93$) não difere estatisticamente do erro do processo ($QM_{EP} = 680,47$). Embora o QM_{EP} elevado revele grande variabilidade experimental, típica de ensaios com lixiviados, o fato de a falta de ajuste não ter sido significativa atesta que o modelo não possui defeitos estruturais, estando validado quanto à sua forma, ainda que sua utilidade preditiva seja limitada.

A literatura reconhece que os lixiviados apresentam muita variabilidade em quantidade e qualidade, dificultando a identificação de métodos uniformes de tratamento introduzindo variabilidade nos resultados analíticos (Ogedey; Tanyol, 2017). Estudos de caracterização revelam que parâmetros como DQO e Carbono Orgânico Total em lixiviados podem apresentar desvio padrão alto, chegando a 50% e 64% respectivamente, devido à natureza complexa e particulada da matriz. Essa variação natural da matriz justifica a dispersão observada nas repetições do ponto central (Öman; Junestedt, 2008).

6.1.1.2 Análise estatística: DQO do lixiviado de Andradas

Na Equação 8 está o modelo ajustado para a remoção da DQO do efluente de Andradas, conforme a Tabela 21. Tal modelo possui um $R^2 = 81,68\%$.

$$Y = 33,30 + 7,27X_1 + 2,48X_2^2 - 4,07X_3 - 6,90X_1X_2 \quad (8)$$

Tabela 21 - Fatores do modelo de regressão: DQO/Andradas.

Variável	Estimativa	Desvio Padrão	t	Pr(> t)
(Intercepto)	33,2963	1,5440	21,5653	0,0000
X ₁	7,2737	1,3363	5,4434	0,0001
X ₂ ²	2,4820	1,3390	1,8536	0,0866
X ₃	-4,0658	1,3363	-3,0427	0,0094
X ₁ X ₂	-6,9025	1,7451	-3,9553	0,0016

Fonte: o autor

A avaliação da ANOVA revela que o modelo ajustado para a DQO apresenta ótimo desempenho preditivo e adequação funcional, fornecendo uma base sólida para a otimização do processo. A significância global confirmou que os efeitos lineares, quadráticos e de interação incluídos (Tempo (X₁), pH quadrático (X₂²), Pressão (X₃) e a interação Tempo × pH (X₁×X₂) possuem capacidade estatística para explicar a variação da DQO, como evidenciado na Tabela 22, onde vê-se que F_{calc} = 14,4920 e p-valor = 0,0001, comprovando que os coeficientes não são simultaneamente nulos e que os fatores operacionais exercem influência sobre a resposta.

Tabela 22 - ANOVA: DQO/Andradas

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Quadrado Médio (QM)	F _{calc}	p-valor
Regressão	1412,3368	4	353,0842	14,4920	0,0001
Resíduos	316,7321	13	24,3640	NA	NA
Falta de Ajuste	109,3216	10	10,9322	0,1581	0,9888
Erro Puro	207,4105	3	69,1368	NA	NA
Total	1729,0689	17	NA	NA	NA

Fonte: o autor

Quase 82% da variabilidade total é explicada pelo modelo, valor considerado de ótima qualidade segundo a literatura, o que confere confiança para a construção e análise da superfície de resposta, etapa que permitirá identificar as condições ideais de processo. O p-valor da falta de ajuste é 0,9888, valor superior ao nível de significância, sugere que os resíduos representam apenas ruído aleatório, garantindo a validade estrutural e a confiabilidade do modelo quadrático.

Assim, modelo de regressão para a DQO (Y) é apresenta desempenho estatístico consistente, sendo altamente significativo ($p < 0,0001$), com ótima capacidade preditiva ($R^2 = 81.68\%$) e é funcionalmente adequado combinação que

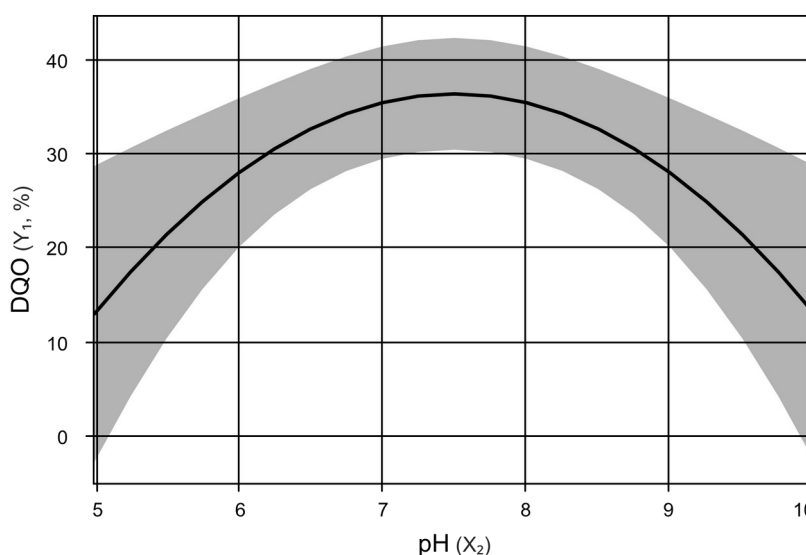
permite avançar com garantia estatística para a fase de identificação do ponto ótimo por meio de superfícies de resposta.

6.1.2 Análise qualitativa

6.1.2.1 Análise qualitativa: DQO do lixiviado de Poços de Caldas

O Gráfico 4 apresenta o corte bidimensional da superfície de resposta para a variável independente pH inicial (X_2), mantendo-se o tempo de ensaio (X_1) e a pressão de saturação (X_3) fixos em seus níveis centrais (ponto zero). A validade desta análise é sustentada pela ANOVA, que demonstrou que o modelo não apresenta Falta de Ajuste significativa ao nível de confiança de 90%, confirmando que a função quadrática descreve adequadamente a fenomenologia do processo na região estudada.

Gráfico 4- Efeitos do pH na remoção da DQO do lixiviado do aterro de Poços de Caldas.



Fonte: o autor

O comportamento parabólico côncavo observado indica que o pH inicial atua como uma variável de controle importante, definindo a eficiência do sistema acoplado de EC e FAD. O ponto de máxima eficiência técnica, estimado pelo modelo em aproximadamente 36% de remoção de DQO, ocorre na faixa de pH (entre 7,0 e 8,0), o

que confirma estudos anteriores que indicam esta faixa como ótima para a formação de precipitados de hidróxido de alumínio insolúveis (Sahu, 2019)

A otimização da resposta nesta faixa de pH inicial (7,0 – 8,0) é consistente com a termodinâmica da hidrólise do alumínio. Hakizimana *et al.* (2017b) explicam que os íons Al^{3+} liberados no ânodo contrabalançam a formação de íons OH^- gerados no cátodo. Esse balanço induz um efeito tampão que tende a manter ou levar o pH final para uma faixa entre 7 e 8. Portanto, ao iniciar o processo com o lixiviado bruto nesta condição, a liberação anódica de íons Al^{3+} encontra um meio tamponado favorável à formação imediata de espécies hidrolisadas poliméricas e, conseqüentemente, de hidróxido de alumínio amorfo insolúvel. A literatura estabelece que a solubilidade dos compostos de alumínio é mínima na faixa de pH próximo ao neutro. Liu *et al.* (2010) e Reátegui-Romero *et al.* (2020) descrevem que, na faixa de pH de 4 a 9, ocorre a formação de diversas espécies monoméricas e poliméricas (como $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}^{7+}$), que finalmente se transformam em $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorfo insolúvel.

Tais condições maximizam o mecanismo de coagulação por arraste. A precipitação massiva de $\text{Al}(\text{OH})_3$ cria uma rede tridimensional que "varre" os coloides e a matéria orgânica particulada do meio, permitindo a separação física subsequente. Adicionalmente, como o pH inicial já se encontra na região de mínima solubilidade do alumínio, a latência para o início da formação de flocos é reduzida, otimizando o uso do tempo de eletrólise para o crescimento e fortalecimento dos flocos.

A queda de eficiência observada em pH ácido deve-se à predominância de espécies monoméricas solúveis (Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$), que possuem menor capacidade de coagulação comparadas aos polímeros ou precipitados amorfos. Embora ocorra a neutralização de carga, a ausência de precipitados volumosos impede a formação de agregados floco-bolha estáveis, comprometendo a separação física na FAD (Garcia-Segura *et al.*, 2017; Sahu, 2019). Nestas condições, embora possa haver alguma neutralização de carga devido à natureza catiônica dessas espécies, não ocorre a formação do precipitado amorfo de hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Kuokkanen *et al.* (2013) declararam que "em meio ácido, o Al^{3+} é dominante, o qual não possui efeito de coagulação". Por sua vez, a ausência de precipitados volumosos impede que o arraste

forme flocos fortes o suficiente para serem arrastados pelas microbolhas. Sem a fase sólida (precipitado), a interação física necessária para a flotação é inexistente ou fraca (Reátegui-Romero et al., 2020).

Em pH alcalino, a diminuição na remoção é atribuída à redissolução dos precipitados e formação do ânion aluminato solúvel, Al(OH)_4^- . Vários autores confirmam que, ao elevar o pH, o precipitado de Al(OH)_3 se redissolve para formar o ânion aluminato solúvel. Reátegui-Romero *et al.* (2020) afirmam explicitamente que "o meio alcalino aumentará a solubilidade do Al(OH)_3 e levará à formação de Al(OH)_4^- solúvel, inútil para o tratamento de água". Ghangrekar (2022) confirma que a alta formação de Al(OH)_4^- é desfavorável, pois diminui bastante o desempenho da EC. Além da perda de massa sólida para flotação, a carga negativa destas espécies aumenta a repulsão eletrostática com os coloides do lixiviado (naturalmente negativos) e com as microbolhas de ar, inviabilizando a adesão necessária para o tratamento (Garcia-Segura et al., 2017). Acrescente-se que as bolhas em sistemas aquosos geralmente apresentam carga superficial negativa (Kyzas; Lazaridis; Matis, 2019).

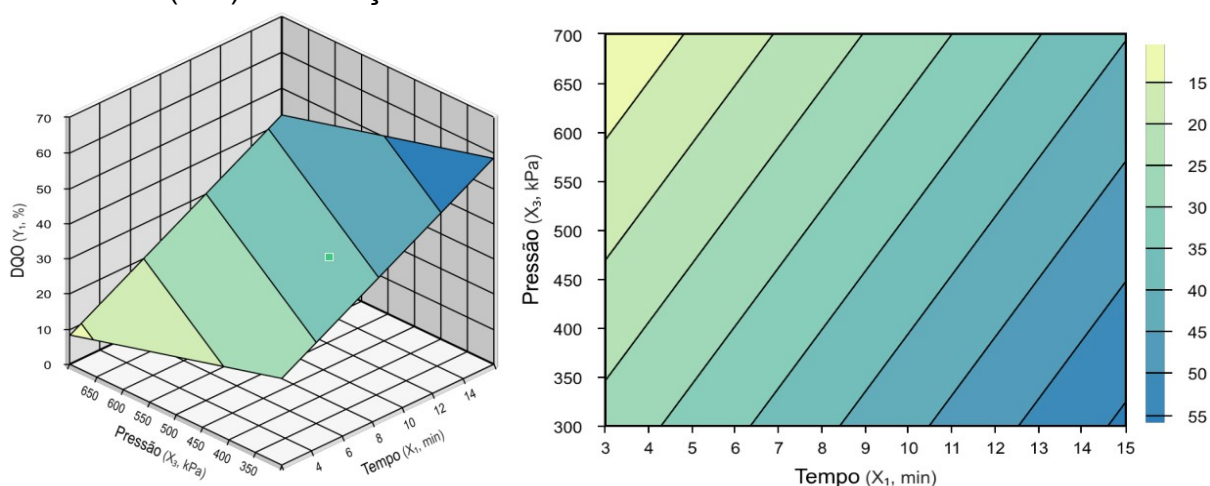
Deve-se destacar que, mesmo sob condições otimizadas de pH e com a estabilidade estatística do modelo, a remoção global de DQO permaneceu abaixo de 40%. Este patamar é consistente com a literatura (Galvão; Beber De Souza; De Sousa Vidal, 2020; Marañón et al., 2008) e reflete a natureza refratária do lixiviado de aterro sanitário estudado. A fração majoritária da DQO remanescente é, inferencialmente, composta por compostos hidrofílicos e de baixa massa molecular (como ácidos fúlvicos e ácidos graxos de cadeia curta), que, conforme elucidado por Teng *et al.* (2021) apresentam baixa afinidade pelos mecanismos de adsorção e varredura típicos da coagulação. Portanto, o sistema EC/FAD valida-se não como uma solução única, mas como uma etapa necessária de pré-tratamento (Ogedey; Tanyol, 2017) focada na remoção de sólidos em suspensão, cor e coloides, condicionando o efluente para processos subsequentes capazes de degradar a fração solúvel recalcitrante.

6.1.2.2 Análise qualitativa: DQO do lixiviado de Andradadas

6.1.2.2.1 Relação pressão de saturação (kpa) vs tempo de flotação (min)

A superfície de contorno apresentada na Erro: Origem da referência não encontrada ilustra a eficiência de remoção (%) de DQO em função da interação entre o tempo de flotação (X_1) e a pressão de saturação (X_3). A topologia de linhas paralelas diagonais revela um comportamento aditivo e independente entre as variáveis, que opera sob um regime aparentemente sensível ao cisalhamento, onde o aumento da pressão de saturação atua de forma desfavorável à estabilidade dos agregados.

Gráfico 5- Superfície 3D e 2D dos efeitos da pressão de saturação (kPa) e do tempo (min) na remoção da DQO do lixiviado do aterro de Andradadas.



Fonte: o autor

A região azul-escuro, que apresenta uma eficiência $> 50\%$, situa-se no canto inferior direito, caracterizada por baixa pressão (300 – 350 kPa) e tempos de flotação estendidos (13 – 15 min). Este comportamento indica que os flocos de hidróxido de alumínio formados na etapa prévia de EC são volumosos, hidratados e estruturalmente frágeis (típicos de arraste em lixiviados). A operação em baixa pressão gera microbolhas maiores e em menor quantidade, resultando em uma ascensão suave e laminar. Uma turbulência ou cisalhamento mais forte quebraria os flocos frágeis formados durante o tratamento químico.

Ao operar em pressões mais baixas, reduzem-se a velocidade de descompressão e a turbulência na câmara de flotação, protegendo a integridade do agregado floco-bolha (Zabel in Ives, 1983, p. 350). Muñoz-Alegría *et al.* (2021) confirmam que a pressão de saturação é um parâmetro chave para a geração de microbolhas, visto que pressões mais altas geram bolhas menores e em maior quantidade, mas a um custo de maior energia cinética de liberação. Ao operar na faixa inferior (300 kPa), gera-se um regime de ascensão menos caótico, essencial para flocos que não apresentam resistência. O tempo estendido compensa a menor probabilidade de colisão inicial, permitindo que a captura ocorra de forma suave, preservando a integridade do floco carregado de matéria orgânica.

Holt *et al.* (2005), discutem que a taxa de remoção depende da concentração de bolhas (N_b) e da eficiência de colisão. Ao reduzir a pressão, N_b é reduzida. Para manter a eficiência de remoção, é necessário aumentar o tempo de contato na zona de flotação, permitindo que as bolhas maiores e mais escassas tenham chance de interceptar os flocos.

A queda de eficiência observada na zona de alta pressão (600–700 kPa) confirma a hipótese de ruptura de flocos induzida por cisalhamento hidrodinâmico. Embora a Lei de Henry, que estabelece que a solubilidade de um gás em um líquido é diretamente proporcional à pressão parcial desse mesmo gás sobre o líquido (ou seja, se a pressão sobre o sistema for duplicada, a quantidade de gás que pode ser dissolvida também duplicará), dite que pressões mais elevadas aumentam a solubilidade do ar e a quantidade de microbolhas geradas (Muñoz-Alegría; Muñoz-España; Flórez-Marulanda, 2021) a energia cinética liberada durante a depressurização súbita cria zonas de alta turbulência no seio da câmara.

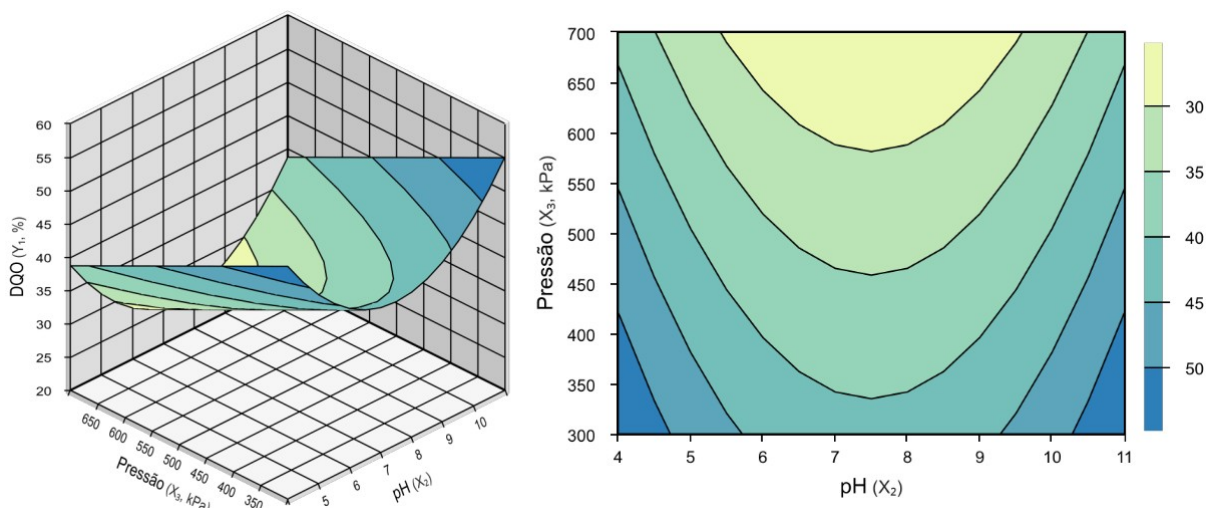
Os agregados formados na etapa de EC prévia são constituídos predominantemente por hidróxidos de alumínio amorfos ($Al(OH)_3$), caracterizados por Reátegui-Romero *et al.* (2020) como estruturas gelatinosas de baixa resistência mecânica. Sob condições de alta energia de dissipação, as forças de cisalhamento

superam as forças de coesão desses agregados frágeis. O rompimento da estrutura do floco resulta na redispersão da matéria orgânica previamente enclausurada na forma de micropartículas finas cuja eficiência de interceptação pelas bolhas é drasticamente reduzida, conforme previsto pelos modelos de colisão discutidos por Kyzas *et al.* (2019). Portanto, a operação em pressões mais baixas (300–350 kPa) mostrou-se termodinamicamente mais favorável, preservando a integridade dos agregados floco-bolha essenciais para uma separação eficaz.

6.1.2.2.2 Relação pressão de saturação (kpa) vs pH

A superfície de contorno ilustrada no Gráfico 6 apresenta a eficiência de remoção de DQO em função da interação entre o pH inicial (X_2) e a pressão de saturação (X_3). Observa-se uma zona de mínima eficiência (região amarela) justamente na faixa de pH neutro (7,0 – 8,0), onde teoricamente ocorreria a precipitação máxima de $Al(OH)_3$. Observa-se, porém, que o sistema atinge seus picos de desempenho (regiões azuis) nos extremos de acidez e alcalinidade, operando sob regime de baixa pressão.

Gráfico 6- Superfície 3D e 2D dos efeitos da pressão de saturação (kPa) e do pH na eficiência de remoção da DQO do lixiviado do aterro de Andradadas.



Fonte: o autor

O pico de eficiência no canto inferior esquerdo (pH 4,0 / 300 kPa) sugere a predominância de dois mecanismos sinérgicos: a neutralização de carga e a insolubilização de ácidos húmicos. Sobre a neutralização de cargas, conforme detalhado por Reátegui-Romero *et al.* (2020) e Mollah *et al.* (2001), a dissolução eletrolítica do ânodo de alumínio em meio ácido produz predominantemente espécies monoméricas catiônicas, especificamente Al^{3+} e $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$.

Ghangrekar (2022) defende que íon Al^{3+} (predominante em $\text{pH} < 4$) é muito eficaz na compressão da dupla camada elétrica e na neutralização das cargas negativas dos coloides presentes no lixiviado, permitindo a aglomeração sem a necessidade da formação massiva de hidróxidos insolúveis, assim elas neutralizam a carga negativa dos coloides orgânicos sem a necessidade de grandes volumes de lodo.

Quando o pH é menor que 4, o principal mecanismo pelo qual os poluentes são removidos é a precipitação, contrastando com o mecanismo de adsorção/varredura que ocorre em pH entre 4 e 9. Kurniawan *et al.* (2006) concordam que, em pH ácido ($\leq 5,5$), as substâncias húmicas são removidas preferencialmente pela formação de complexos insolúveis alumínio-humatos. Sahu (2019) reforça que a remoção orgânica é "muito melhor em condições levemente ácidas", pois a natureza hidrofóbica e de alto peso molecular dessas substâncias facilita sua precipitação quando a repulsão eletrostática é reduzida.

Este processo resulta em uma remoção de DQO com menor produção de lodo hidróxido, uma vez que a precipitação do coagulante ($\text{Al}(\text{OH})_3$) é minimizada em favor da precipitação do próprio poluente.

O pico de eficiência no canto inferior direito (pH 11,0 / 300 kPa) indica que, na ausência de flocos de alumínio, se solubilizam como aluminatos $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (ineficazes para o tratamento de água), então outro agente coagulante assume o papel: a dureza do lixiviado. Lixiviados de aterro contêm concentrações significativas de cátions divalentes. Luo *et al.* (2020) reportam faixas de Cálcio (Ca^{2+}) de 10 a 7.200 mg/L e Magnésio (Mg^{2+}) de 30 a 15.000 mg/L, provendo ampla probabilidade para a formação de precipitados, como explicam Ghernaout *et al.* (2011). Esses precipitados atuam

como coagulantes inorgânicos, promovendo uma varredura mineral que arrasta a matéria orgânica particulada e coloidal.

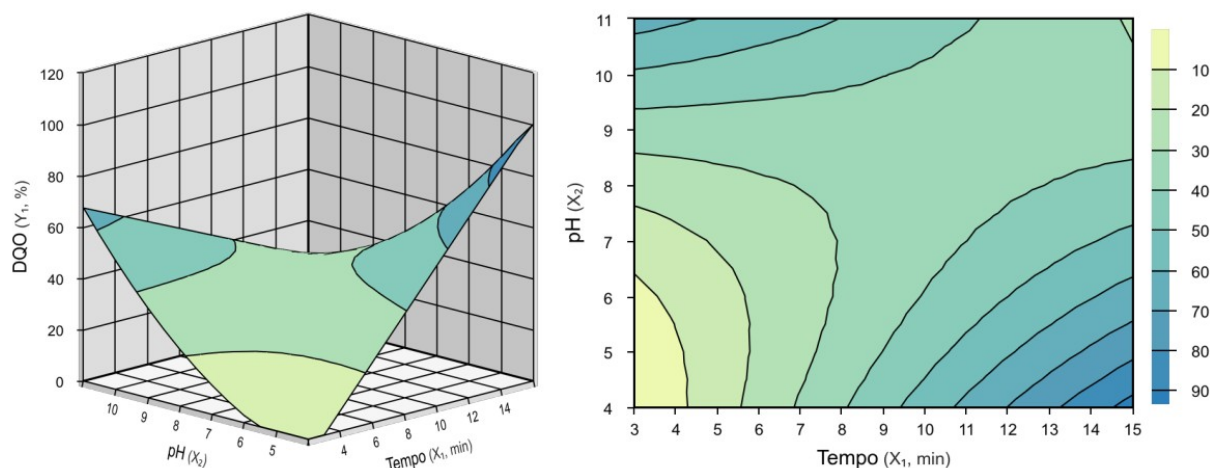
A região central superior representa o pior quadro. Embora o $\text{Al}(\text{OH})_3$ seja formado em pH 7,5, a DQO solúvel do lixiviado parece não ter afinidade por ele, pois gráfico mostra que aumentar a pressão prejudica o processo. Neste pH, Galvão *et al.* (2020) destacam que alguns compostos orgânicos solúveis e miscíveis não reagem de forma alguma com hidróxidos e não serão removidos por EC. Como a DQO em lixiviados é uma mistura complexa, a fração hidrofílica de baixo peso molecular escapa da varredura física se não houver interações eletrostáticas específicas. Isso confirma que os flocos formados em pH neutro são bem frágeis. A turbulência gerada pela depressurização de 700 kPa cisalha esses agregados fracos, devolvendo a DQO para a solução. A operação ótima exige, portanto, baixa pressão (300-400 kPa) para garantir uma flotação suave que preserve a integridade dos precipitados formados nos extremos de pH.

O efeito prejudicial do aumento da pressão para 700 kPa confirma a hipótese de ruptura de flocos induzida por cisalhamento. A turbulência hidrodinâmica gerada pela depressurização súbita supera as forças de coesão dos agregados formados em pH neutro, promovendo a redispersão dos contaminantes (Galvão; Beber De Souza; De Sousa Vidal, 2020). Portanto, a otimização do processo exige o abandono das condições clássicas de neutralidade em favor da exploração das características da matriz: operar em meio ácido para maximizar a precipitação de complexos alumínio-húmicos, ou em meio alcalino para induzir o abatimento da dureza por precipitação de carbonatos (Ghernaout; Naceur; Ghernaout, 2011), sempre sob pressões moderadas (300-400 kPa) para preservar a integridade física dos sólidos formados.

6.1.2.2.3 Relação pH vs tempo de flotação (min)

A superfície de contorno apresentada no Gráfico 7 ilustra a eficiência de remoção de DQO em função da interação entre o tempo de flotação (min) e o pH. O

Gráfico 7- Superfície 3D e 2D dos efeitos do pH e do tempo (min) na remoção da DQO do lixiviado do aterro de Andradadas.



Fonte: o autor

gráfico revela um "pico de desempenho" (região em azul escuro, eficiência > 80%) localizado especificamente no quadrante de pH Ácido (4,0 – 5,0) combinado com Tempo estendido (> 12 min).

A eficiência de remoção observada na faixa de pH 4,0 a 5,0 aponta uma mudança no mecanismo de coagulação, migrando da varredura física para a neutralização de carga e precipitação por formação de complexos, ou seja, o Al^{3+} está reagindo quimicamente com a matéria orgânica (em sua maioria composta por substâncias húmicas e fúlvicas de caráter aniônico). O mecanismo, descrito por Kurniawan *et al.* (2006) e Liu *et al.* (2010), envolve a desestabilização dos coloides orgânicos através da formação de complexos insolúveis alumínio-matéria orgânica (Al-MO). Os compostos orgânicos são neutralizados não por aprisionamento (varredura), mas por terem os coagulantes ligando-se aos seus sítios ativos, neutralizando sua carga e criando uma partícula hidrofóbica que precipita ou flota (Garcia-Segura *et al.*, 2017; İrdemez *et al.*, 2006).

A elevada eficiência de remoção de DQO observada na faixa de pH ácido (4,0–5,0) reforça a hipótese de um mecanismo híbrido, onde a oxidação indireta atua juntamente com a coagulação por neutralização de carga. Conforme estabelecido por Fernandes *et al.* (2015) e Ghangrekar (2022), a presença de cloretos na matriz

eletrolítica conduz à geração de cloro ativo. Nesta faixa específica de pH, o equilíbrio químico favorece a presença do ácido hipocloroso (HOCl), um agente oxidante com potencial de redução significativamente superior ao do íon hipoclorito (OCl^-) que prevalece em meios alcalinos.

Enquanto as espécies catiônicas de alumínio desestabilizam os coloides por neutralização eletrostática (Reátegui-Romero et al., 2020), o HOCl promove a oxidação via ataque eletrofílico às frações orgânicas recalcitrantes e dissolvidas, que, por sua natureza solúvel e baixo peso molecular, escapariam aos mecanismos físicos de varredura (Chen, 2004). Este efeito combinado é exclusivo da operação em meio ácido, visto que a alcalinização do sistema não apenas solubiliza o coagulante, mas também converte o cloro ativo em sua forma iônica menos reativa (OCl^-), reduzindo a capacidade global de mineralização do sistema.

O gráfico evidencia que, mesmo em condições químicas ideais (pH 4,0), a eficiência é baixa (< 30%) em tempos curtos (3 min) e cresce linearmente até atingir o máximo em 15 minutos. Isso indica que a cinética de agregação e flotação dos complexos Al-MO é lenta.

A dinâmica de separação na câmara de flotação mostrou-se dependente da morfologia dos agregados formados. Diferentemente dos flocos volumosos e hidratados característicos do mecanismo de varredura, os precipitados gerados por neutralização de carga em meio ácido apresentam estrutura compacta, menor diâmetro característico e maior densidade aparente (Hu et al., 2017).

Conforme postulado pelo modelo de *White Water* discutido por Holt et al. (2005), a eficiência de colisão bolha-partícula (uma das maiores fontes de incerteza nas estimativas do modelo) diminui com a redução do diâmetro da partícula.

Consequentemente, estes precipitados menores e mais densos impõem uma restrição ao sistema: eles exigem um tempo de residência superior na câmara de flotação para assegurar a probabilidade estatística de interceptação pelas microbolhas e garantir a formação de agregados floco-bolha possibilitando sua trajetória à superfície.

6.1.3 Comparativo Poços de Caldas x Andradas

6.1.3.1 Comparação estatística

A comparação estatística revela um contraste acentuado na capacidade preditiva e na complexidade dos modelos ajustados para cada localidade.

O lixiviado de Poços de Caldas apresenta baixa previsibilidade, visto que o modelo de regressão ajustado apresentou um coeficiente de determinação baixo ($R^2 = 13,88\%$). Além disso, a regressão global apresentou um p-valor marginal ($p = 0,1278$), ligeiramente acima do nível de significância, o que tecnicamente classifica o modelo como não significativo, embora aponte uma tendência. O modelo resultante foi muito simplificado, dependendo exclusivamente do termo quadrático do pH (X_2^2), sem influência estatística de tempo ou pressão.

Em oposição, os dados de Andradas geraram um modelo de alta complexidade. A regressão foi altamente significativa ($p = 0,0001$) e o R^2 foi ótimo ($81,68\%$), demonstrando que o modelo captura a grande maioria da variabilidade do processo. Diferente do resultado do lixiviado de Poços, o modelo para o lixiviado de Andradas é multivariado, incorporando efeitos lineares de Tempo (X_1) e Pressão (X_3), o termo quadrático de pH (X_2^2) e a interação entre Tempo e pH, refletindo uma dinâmica de processo muito mais rica e interconectada.

A falta de ajuste não significativa é um ponto de convergência para ambos os casos. Isso valida funcionalmente as equações propostas, indicando que, seja o modelo fraco (Poços) ou forte (Andradas), a estrutura matemática escolhida é adequada e os erros residuais devem-se à variabilidade característica (ruído) e não a falhas de modelagem.

6.1.3.2 Comparação de processo

Os dois sistemas comportam-se de maneiras opostas em relação à resposta ao pH e à eficiência global. O lixiviado de Poços de Caldas segue o comportamento

padrão da coagulação com alumínio, apresentando uma curva de eficiência em formato de sino. A melhor remoção ocorre na faixa de pH neutro (7,0–8,0), por meio do arraste de precipitados de $\text{Al}(\text{OH})_3$. Nos extremos de acidez e alcalinidade, a eficiência cai devido à solubilização do coagulante. No entanto, qualitativamente, este lixiviado mostrou-se refratário, com remoções máximas estagnadas abaixo de 40%, indicando uma predominância de matéria orgânica hidrofílica de baixo peso molecular que não interage bem com os flocos.

Já para o lixiviado de Andradas, a zona de pior eficiência é justamente o pH neutro, enquanto os picos de desempenho (> 80%) ocorrem nos extremos de pH (ácido e alcalino). Qualitativamente, isso indica uma mudança de mecanismo: em pH Ácido (4-5), isto deve-se à precipitação de hidroxicomplexos (neutralização de carga e formação de complexos Al-MO) e à oxidação por cloro ativo (HOCl), superando a varredura física. O efluente de Andradas mostrou-se sensível ao cisalhamento, diferentemente do modelo do lixiviado de Poços de Caldas, para o qual a pressão não foi relevante, o modelo para o lixiviado de Andradas mostrou que o aumento da pressão baixou a eficiência, indicando que os flocos formados são frágeis e exigem um regime calmo de flotação (baixa pressão) para não se romperem.

No que diz respeito a remoção de DQO, o lixiviado de Poços de Caldas é um sistema estável, porém ineficiente e limitado pela química clássica de varredura. O lixiviado de Andradas é um sistema sensível e misto, porém altamente eficiente quando operado em condições não convencionais (pH ácido e baixa turbulência).

6.2 RESULTADOS – AMÔNIA: POÇOS E ANDRADAS.

A aplicação de processos de separação física, como a FAD, exige uma boa compreensão de como as variáveis operacionais interagem em um ambiente tão plural. Neste contexto, a modelagem estatística fundamentada em DCCR contribui para quantificar a influência de fatores como pH, Tempo e Pressão, além de diagnosticar a adequação das funções matemáticas para descrever fenômenos físico-químicos tão distintos quanto a volatilização e a adsorção.

A investigação conduzida para o lixiviado de Poços de Caldas indicou que a eficiência depende da interação entre a hidrodinâmica e o tempo. A ANOVA validou um modelo estatisticamente significativo ao nível de 10% ($p = 0,0678$), com um coeficiente próximo a 39%. Outra coisa foi a ausência de Falta de Ajuste significativa ($p = 0,3448$), que confirma que a estrutura do modelo, envolvendo a interação linear Pressão X Tempo, é funcionalmente adequada para descrever o processo. Isso indica que a variabilidade residual decorre de ruídos do sistema e não de falhas na equação proposta, validando a estratégia de otimização focada na saturação de microbolhas.

Simultaneamente, o estudo do lixiviado de Andradas reforçou a importância do equilíbrio químico. O modelo ajustado destacou a influência do Tempo (X_1) e do termo quadrático do pH (X_2^2), sendo também significativo ao nível de 10% ($p = 0,0756$). Assim como no primeiro caso, o teste de Falta de Ajuste não significativo ($p = 0,3511$) validou a função matemática. Este modelo mapeou a zona de ineficiência de remoção em pH neutro e a alta eficiência nos extremos de pH (ácido e alcalino), confirmando que a limitação do processo não é estrutural, mas termodinâmica e cinética.

A análise comparativa entre os dois sistemas evidencia que, apesar da alta complexidade da matriz de lixiviado (refletida em coeficientes R^2 moderados), a modelagem estatística identificou os mecanismos controladores sem viés funcional. Nos dois casos, confirmou-se estatisticamente que os modelos lineares e quadráticos propostos são suficientes para representar a realidade experimental.

6.2.1 Análise estatística

6.2.1.1 Análise estatística: amônia do lixiviado de Poços de Caldas

O coeficiente de determinação do modelo de regressão para a remoção da amônia do aterro de Poços de Caldas é de 38,93% e sua representação está na Equação 9 e pode ser analisada na Tabela 23.

$$Y = 48,80 + 7,65X_2 + 6,28X_3 + 9,60X_3X_1 \quad (9)$$

Tabela 23 - Fatores do modelo de regressão: Amônia/Poços de Caldas

Variável	Estimativa	Desvio Padrão	t	Pr(> t)
(Intercepto)	48,8006	3,5921	13,5856	0,0000
X ₂	7,6487	4,1257	1,8539	0,0849
X ₃	6,2755	4,1257	1,5211	0,1505
X ₃ X ₁	9,5987	5,3881	1,7815	0,0965

Fonte: o autor

A avaliação da capacidade do modelo em explicar a variabilidade da concentração de Amônia é o primeiro indicador favorável da modelagem. Segundo a Tabela 24 verifica-se que os termos incluídos - efeitos lineares de X₂ e X₃, e a interação X₃×X₁ - contribuem significativamente para a resposta.

Tabela 24 - ANOVA: Amônia/Poços de Caldas

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Quadrado Médio (QM)	F _{Calc}	p-valor
Regressão	2072,6994	3	690,8998	2,9747	0,0678
Resíduos	3251,5772	14	232,2555	NA	NA
Falta de Ajuste	2823,8459	11	256,7133	1,8005	0,3448
Erro Puro	427,7313	3	142,5771	NA	NA
Total	5324,2767	17	NA	NA	NA

Fonte: o autor

Como o p-valor (0,0678) é inferior ao nível de significância, conclui-se que a combinação do pH, da Pressão, e da interação Tempo × Pressão – exerce influência estatisticamente expressiva sobre a concentração de Amônia no lixiviado, resultado especialmente importante em matrizes ambientais complexas, onde a alta variabilidade dificulta a detecção de efeitos.

Embora uma parte da variação permaneça nos resíduos, o R² de 38,93% indica forte correlação entre os fatores selecionados e a resposta, sugerindo que o modelo é capaz de mapear uma região de otimização potencial, e apontando para a necessidade futura de refinar o modelo de segunda ordem com termos quadráticos e interações adicionais, a fim de capturar a curvatura total da superfície de resposta e maximizar seu poder explicativo.

Quanto à adequação, o p-valor de 0,3448 superior ao limite de significância

confirma que a falta de ajuste não é significativa e valida a estrutura matemática do modelo, demonstrando que as diferenças em relação a um R^2 de 100% decorrem da variabilidade do sistema e não de falhas na forma da equação. Assim, o modelo para Amônia no lixiviado é estatisticamente significativo e funcionalmente adequado, estabelecendo a base necessária para a exploração da superfície de resposta e para o refinamento sequencial do DCCR.

6.2.1.2 Análise estatística: amônia do lixiviado de Andradas

O modelo, que apresentou um R^2 igual a 29,13%, pode ser visto na Equação 10, conforme detalha a Tabela 25:

$$Y = 19,8431 + 6,8174X_1 + 5,9726X_2^2 \quad (10)$$

Tabela 25 - Fatores do modelo de regressão: Amônia/Andradas

Variável	Estimativa	Desvio Padrão	t	Pr(> t)
(Intercepto)	19,8431	4,2143	4,7085	0,0003
X_1	6,8174	3,6474	1,8691	0,0813
X_2^2	5,9726	3,6549	1,6341	0,1230

Fonte: o autor

O modelo apresentou capacidade de explicar a variação da Amônia de forma estatisticamente superior ao ruído experimental, já que o F calculado de 3,0820, resultou em um p-valor de 0,0756, comprovando a relevância preditiva desses fatores (Tabela 26).

Mesmo em uma matriz complexa e variável como o lixiviado de aterro sanitário, a significância do modelo permite a análise das superfícies de resposta, sendo que o efeito significativo do termo quadrático do pH determina a existência de curvatura e a necessidade de buscar pontos de máximo ou mínimo na faixa estudada. Embora parte da variabilidade permaneça nos resíduos, o R^2 valida o modelo, mas também aponta que efeitos lineares e interativos adicionais (X_3 , $X_1 \times X_2$, $X_1 \times X_3$, etc.), devem ser incorporados para aumentar a fidelidade preditiva.

Tabela 26 - ANOVA: Amônia/Andradas

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Quadrado Médio (QM)	F _{Calc}	p-valor
Regressão	1118,894	2	559,4469	3,0820	0,0756
Resíduos	2722,794	15	181,5196	NA	NA
Falta de Ajuste	2386,215	12	198.8513	1,7724	0,3511
Erro Puro	336.579	3	112.1930	NA	NA
Total	3841.688	17	NA	NA	NA

Fonte: o autor

Conforme Rodrigues e Lemma, (2014), é essencial manter o modelo "tão simples quanto possível" sem comprometer a qualidade, de modo que, se a inclusão sequencial não elevar significativamente o R^2 , novas variáveis ou faixas de operação deverão ser exploradas, esperando-se que o $SQ_{\text{Regressão}}$ aumente e o $SQ_{\text{Resíduos}}$ diminua, sem afetar a adequação funcional.

O p-valor de 0,3511, comprova que a estrutura matemática que relaciona X_1 e X_2^2 com Y é funcionalmente correta, garantindo que o modelo seja simples, válido e suficiente para descrever os dados na região estudada, sem necessidade de buscar modelos cúbicos ou superiores, mas sim de aumentar as opções com novos termos quadráticos e interativos ou aumentar os intervalos de variação que reduzam o resíduo aleatório.

6.2.2 Análise qualitativa

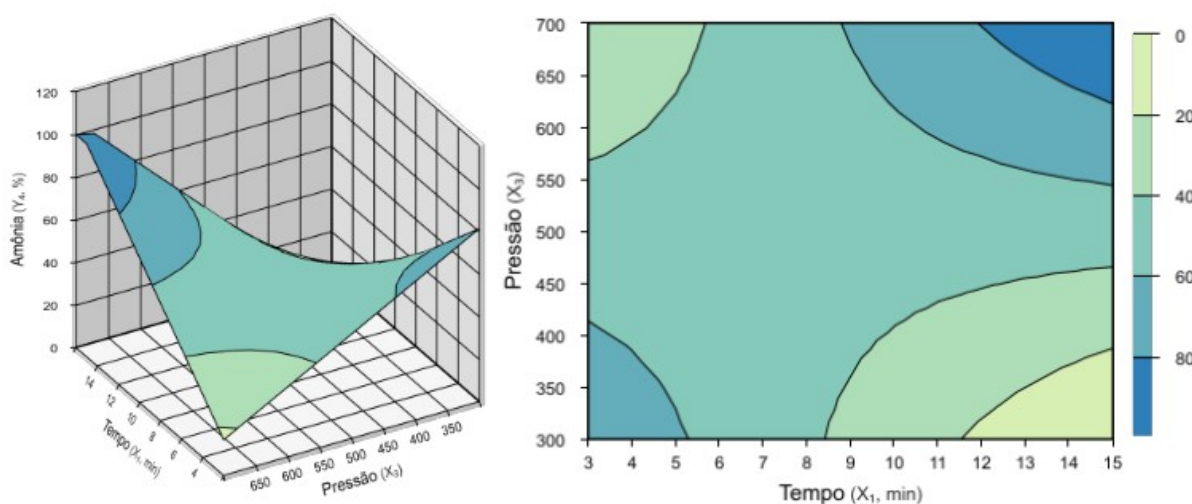
6.2.2.1 Análise qualitativa: amônia do lixiviado de Poços de Caldas

6.2.2.1.1 Relação pressão de saturação (kPa) vs tempo de flotação (min)

A análise da superfície de contorno para a eficiência de remoção de Amônia, ilustrada no Gráfico 8, revela uma interação cruzada entre o Tempo de Flotação (X_1) e

a Pressão de Saturação (X_3). A geometria de sela evidencia que a eficiência do sistema não responde linearmente ao incremento isolado das variáveis, mas depende da combinação entre a pressão de saturação (disponibilidade de bolhas) e o tempo de residência.

Gráfico 8- Superfície 3D e 2D dos efeitos da pressão de saturação (kPa) e do tempo (min) na remoção da amônia do lixiviado do aterro de Poços de Caldas.



Fonte: o autor

Identificam-se dois regimes de alto desempenho (azul escuro) situados em vértices opostos do domínio experimental, sugerindo mecanismos de captura distintos: o regime de alta pressão no quadrante superior direito, onde a zona de máxima eficiência global situa-se e onde se aplicam pressões elevadas (> 650 kPa) por tempos estendidos (> 14 min); e o regime de baixa pressão, onde o sistema também apresenta alta eficiência no quadrante inferior esquerdo com pressão de ≈ 350 a 400 kPa e tempos curtos (3 – 5 min).

No regime de alta pressão, esta maximiza a solubilidade do ar, gerando uma nuvem densa de microbolhas na câmara de flotação (Al-Shamrani; James; Xiao, 2002; Han et al., 2002). Isso resulta em uma elevada proporção de ar no líquido, aumentando a probabilidade de colisão bolha-partícula. Embora a alta turbulência da depressurização possa causar cisalhamento nos flocos, a saturação excessiva de ar e o tempo longo de contato podem permitir que os flocos (ou seus fragmentos) sejam recapturados e levados à superfície. No entanto, Mohammed e Qarani, (2023),

advertem que embora a alta pressão otimize a geração de bolhas, a velocidade elevada do fluxo e a turbulência resultante (que causam o cisalhamento) são fatores que limitam a eficiência. A flotação deve ocorrer sob condições de fluxo tais que se evite a separação destrutiva e a ruptura dos flocos. Se o objetivo de operar em pressões elevadas for aumentar o número de bolhas diminuindo seu diâmetro, a operação com pressões muito altas não oferece benefícios cinéticos adicionais que justifiquem o custo energético (Han et al., 2002).

O quadrante inferior esquerdo, regime de baixa pressão, gera menos turbulência (menor dissipação de energia), evitando a ruptura do floco. No entanto, o tempo curto não é suficiente para garantir a alta eficiência de remoção, pois falha no requisito cinético: a produção e o arraste de microbolhas. A flotação parece acontecer rapidamente, mas a baixa pressão compromete a capacidade do sistema FAD de gerar microbolhas em quantidade e tamanho ideais para uma flotação rápida e eficaz. A baixa pressão resulta em uma baixa densidade numérica de bolhas. A eficiência da FAD depende justamente da proporção de ar no líquido pressurizado. Um fornecimento insuficiente de ar falha em gerar a força ascendente necessária para flotar os flocos (Holt; Barton; Mitchell, 2005; Muñoz-Alegría; Muñoz-España; Flórez-Marulanda, 2021). Além disso, a baixa densidade de bolhas reduz a probabilidade de colisão floco-bolha, o que é essencial para o arraste eficiente dos contaminantes para a superfície.

A previsão do modelo de eficiência $> 60\%$ em baixa pressão e tempo curto pode ser explicada como a preservação do floco que permite a remoção rápida e inicial da carga de sólidos suspensos/turbidez mais concentrada. Mas essa condição parece ser cineticamente inadequada para a separação total, especialmente de poluentes recalcitrantes que requerem um fornecimento de bolhas para o arraste ou um tempo maior para a cinética de adsorção e floculação.

O quadrante inferior direito representa a pior condição do sistema, visto que a quantidade de ar é insuficiente para manter os flocos na superfície por longos períodos. Se a baixa pressão falha na produção de bolhas, o tempo prolongado não melhora a eficiência; em vez disso, o tempo longo pode, na verdade, ser

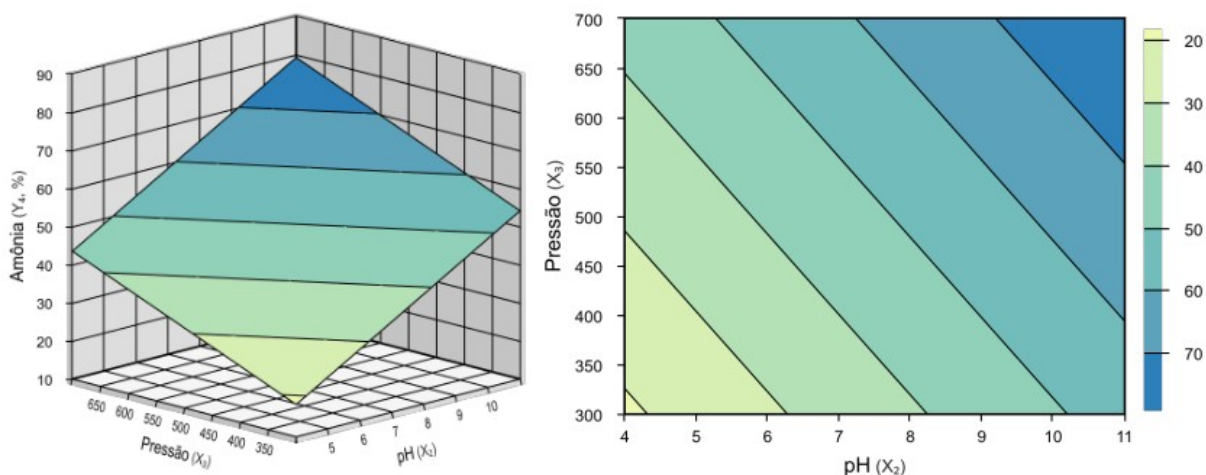
contraproducente se a suspensão não estiver estável ou se houver risco de desprendimento do floco ao longo do tempo (Huang; Chen; Yang, 2009). Embora não seja a principal causa, com o passar do tempo, ocorre a coalescência das bolhas ou o desprendimento natural, levando à sedimentação dos flocos carregados de amônia de volta para o seio da solução, isso acontece principalmente devido à falta de bolhas para sustentar o agregado floco-bolha contra a gravidade. Esta reversibilidade ressalta a importância de remover o lodo flotado rapidamente.

6.2.2.1.2 Relação pressão de saturação (kPa) vs pH

Em pH 11 o alumínio é solúvel (aluminatos) e não forma flocos, a remoção não pode ser por coagulação/flotação de sólidos. Portanto, a alta eficiência observada no topo direito do gráfico (pH 11 / 700 kPa) se deve ao arraste físico (*volatilização*) da amônia gasosa pelas microbolhas da FAD, e não à flotação de partículas.

A superfície de contorno ilustrada no Gráfico 9 apresenta a eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal em função da interação entre a pressão de saturação (X_3) e o pH (X_2). As linhas diagonais paralelas revelam um comportamento sistêmico onde as variáveis operam em regime de cooperação, na qual o aumento de qualquer um dos fatores contribui positivamente para o desempenho. A eficiência maior que 70% (região azul-escura) é alcançada na combinação de pH alcalino (> 10,5) e pressão de saturação alta (> 650 kPa).

Gráfico 9- Superfície 3D e 2D dos efeitos da pressão de saturação (kPa) e do pH na remoção da amônia do lixiviado do aterro de Poços de Caldas.



Fonte: o autor

O deslocamento da eficiência em direção ao pH alcalino é condicionado pela termodinâmica do equilíbrio amônio-amônia. O nitrogênio amoniacal ($\text{NH}_3\text{-N}$) existe em solução em duas formas inorgânicas: amônia dissociada (NH_4^+) e amônia não-dissociada (gás amônia, NH_3). O equilíbrio entre essas duas espécies é definido pelo pH e pela temperatura e o pKa da amônia é de aproximadamente 9,24 a 25°C (Öman; Junestedt, 2008). Para valores de pH inferiores a 8,0 e temperatura de 25°C, o equilíbrio da reação é deslocado para a forma ionizada (NH_4^+), mas em pH acima de 11,0, o equilíbrio se desloca para a amônia livre (NH_3), que é a forma não-ionizada e volátil (Anouzla; Souabi, 2024b; Campos et al., 2013).

Nesta condição de pH, a química do coagulante (alumínio) torna-se secundária ou até inexistente para a remoção física, uma vez que o alumínio encontra-se solubilizado como íon aluminato (Al-Marri et al., 2023; Liu; Zhao; Qu, 2010; Reátegui-Romero et al., 2020). Portanto, a remoção observada não é uma separação sólido-líquido (flotação de flocos), mas sim um processo de transferência de massa gás-líquido, conhecido como volatilização. A volatilização é um processo de transferência de massa gás-líquido que consiste na retirada de componentes voláteis por meio da injeção de um gás (ar). Segweni et al. (2017), revelaram que em pH 11,0 e tempo de operação de 4 dias, a eficiência de remoção de $\text{NH}_3\text{-N}$ atingiu 98,9%, isso confirma

que, nessas condições alcalinas, o mecanismo dominante de remoção de $\text{NH}_3\text{-N}$ é a volatilização.

O papel da pressão de saturação neste sistema é atuar como um intensificador de transferência de massa. Ao elevar a pressão de saturação para 700 kPa, a quantidade de ar dissolvido e, conseqüentemente, o volume de microbolhas liberadas na câmara de flotação aumentam. Diferente da remoção de flocos frágeis (onde a alta pressão causava ruptura), no processo de stripping a turbulência e a alta área superficial específica das microbolhas são benéficas. A nuvem densa de bolhas maximiza a interface ar-água, acelerando a taxa de volatilização da amônia livre formada pelo pH alcalino. No entanto, como foi dito, há um limite para a redução do diâmetro da bolha e uma vez atingido, qualquer aumento de pressão para este fim é desnecessário (Huang; Chen; Yang, 2009).

O gráfico mostra que, em pH 11, aumentar a pressão de 300 para 700 kPa eleva a eficiência de $\approx 40\%$ para $> 70\%$ (transição de verde para azul-escuro), comprovando que a disponibilidade de gás é o fator limitante para o arraste.

A região amarela à esquerda (pH 4,0) apresenta a ineficácia do processo físico quando a química é desfavorável. Em pH ácido, a amônia está retida na forma iônica de amônio, que não é volátil. Neste caso, mesmo aplicando-se a pressão máxima (700 kPa), a eficiência permanece estagnada abaixo de 30%.

A ineficácia observada sob essas condições não é causada pelo sistema FAD (pressão/bolhas), mas sim uma limitação da química do contaminante, que inibe o mecanismo de separação por flotação. A amônia nitrogenada (N-NH_3) existe em equilíbrio dinâmico entre a amônia não-ionizada (gás amônia, NH_3) e o íon amônio (NH_4^+). O equilíbrio é dependente do pH e com um pKa em torno de 9,25 (a 25°C), operar em pH mais baixo ($< 8,0$) desloca o equilíbrio da reação para a forma ionizada (NH_4^+) (Anouzla; Souabi, 2024b; Campos et al., 2013).

Se o pH não é ajustado para a faixa alcalina, onde a amônia é volátil e pode ser arrastada por *stripping*, ou para a faixa neutra, onde os flocos são insolúveis e formam agregados, as microbolhas não têm material sólido para se aderir e flotar. A eficiência

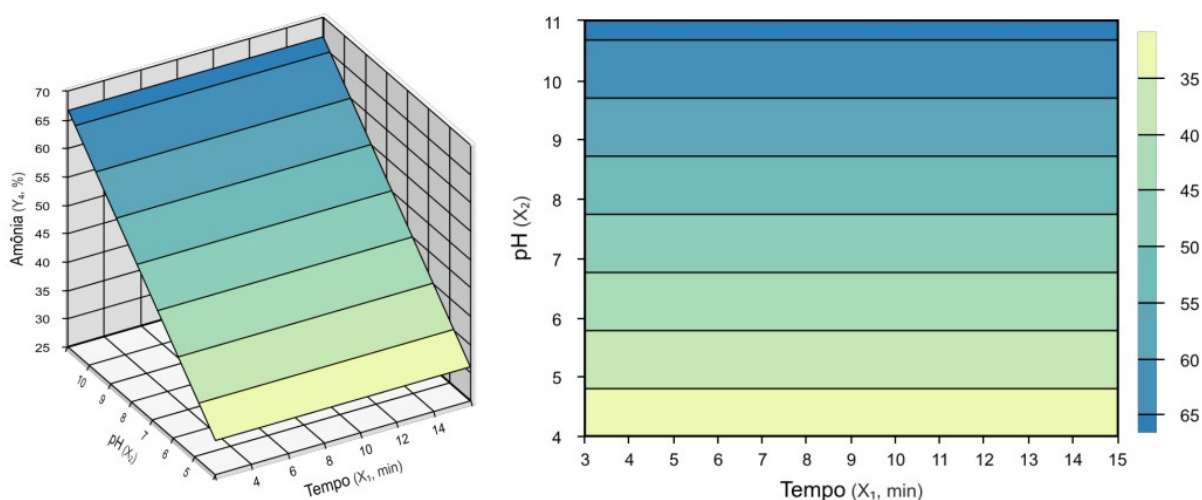
permanece baixa porque o mecanismo de separação do contaminante falha na etapa química de formação dos flocos.

Em estudos de lixiviado, onde a $\text{NH}_3\text{-N}$ era um poluente principal, a remoção da $\text{NH}_3\text{-N}$ pela coagulação e FAD foi de apenas 41% sob condições de pH 4,76 e 600 kPa de pressão, indicando que, mesmo em condições favoráveis para alumínio e alta pressão, a remoção do nitrogênio amoniacal é inerentemente mais difícil. A eficiência de $\eta < 30\%$ é, portanto, adequada para um pH ainda mais baixo (Adlan; Palaniandy; Aziz, 2011).

6.2.2.1.3 Relação tempo (min) vs pH

A superfície de contorno ilustrada na Gráfico 10 apresenta a eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal em função da interação entre o Tempo de Flotação (X_1) e o pH (X_2). A topologia do gráfico, caracterizada por um padrão de faixas horizontais, confirma a análise estatística que indicou a não-significância do termo linear da variável Tempo. Este comportamento revela que a eficiência do sistema, dentro do domínio experimental (3 a 15 minutos), é condicionada exclusivamente pelo estado de equilíbrio químico (pH), relegando o tempo de contato na FAD a uma irrelevância operacional enquanto efeito isolado.

Gráfico 10- Superfície 3D e 2D dos efeitos do tempo (min) e do pH na remoção da amônia do lixiviado do aterro de Poços de Caldas.



Fonte: o autor

O gradiente vertical de eficiência, que alcança valores máximos na região de pH alcalino (10,0 – 11,0), identifica o *stripping* como a rota predominante de remoção. O comportamento do sistema segue o equilíbrio de dissociação ácido-base da amônia. Em pH > 10, a maior parte do nitrogênio amoniacal encontra-se na forma molecular não-ionizada, que é volátil e hidrofóbica.

A introdução de microbolhas na etapa de FAD atua como um meio de transferência de massa de alta área superficial. A cinética de transferência de um gás através da interface líquido-gás é diretamente proporcional à área interfacial disponível. Para que essa remoção seja eficiente, é necessário criar e renovar constantemente a área de contato ar-água (Sperling, 2007). As bolhas capturam o gás amônia dissolvido e o transportam para a atmosfera. A ineficiência em pH ácido confirma que nestas condições, a amônia está na forma iônica, que é altamente solúvel e não suscetível ao arraste das bolhas, independentemente da presença de flocos de alumínio.

O aumento do pH desloca o equilíbrio químico da amônia em direção à espécie molecular volátil, potencializando a transferência de massa interfacial gás-líquido. A FAD atua como um sistema de transferência de massa altamente intensificado, pois, ao produzir bolhas com diâmetros reduzidos, maximiza a interface ar-água e, conseqüentemente, a velocidade com que o gás amônia (NH₃) é liberado para a atmosfera (Adlan; Palaniandy; Aziz, 2011; Pugh; Weissenborn; Paulson, 1997). As microbolhas promovem o *stripping* do contaminante, um mecanismo físico que prevalece sobre a coagulação em condições de elevada alcalinidade.

A horizontalidade das curvas de nível indica que a eficiência de remoção é constante ao longo do eixo do tempo para qualquer pH fixado. O processo de transferência de massa ocorre de maneira muito rápida, atingindo o equilíbrio de partição nas interfaces das microbolhas quase instantaneamente após a depressurização.

O fato de a variável Tempo só apresentar significância estatística na interação com a Pressão ($p = 0,0965$) reforça que o tempo de residência por si não é limitante. O sistema não depende de uma cinética lenta de agregação, mas sim da disponibilidade

termodinâmica da espécie volátil. Uma vez ajustado o pH para 11, a remoção ocorre nos primeiros minutos; aparentemente estender o ensaio para 15 minutos não altera o equilíbrio de fase já estabelecido.

A alta eficiência em pH 11 ocorre apesar da química desfavorável do alumínio (Kundu; Gupta; Kalamdhad, 2024). Neste pH, o coagulante encontra-se solubilizado como ânion aluminato, incapaz de formar flocos de varredura (Hakizimana et al., 2017b; Kuokkanen et al., 2013).

Em pH alcalino ($> 9,0$), a redissolução dos precipitados de alumínio inibe os mecanismos de adsorção e varredura, tornando o sistema dependente quase exclusivamente de processos físicos de separação gás-líquido ou oxidação, em detrimento da separação sólido-líquido. A FAD, sendo um processo de separação de sólidos (flocos) por meio de microbolhas, é essencialmente um mecanismo físico. Contudo, se o pH é elevado para promover o arraste de amônia, a remoção da $\text{NH}_3\text{-N}$ ocorre por volatilização, sendo a função das bolhas de gás (geradas na FAD) atuar como um meio de transferência de massa de alta área superficial para capturar e transportar a NH_3 dissolvida para a atmosfera.

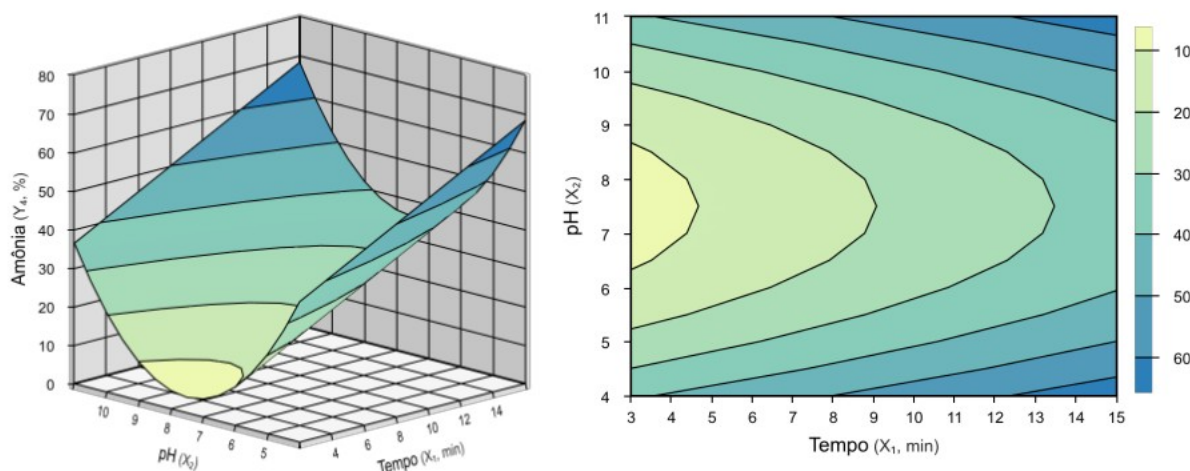
Os resultados validam o sistema EC/FAD operando em pH 11. Sua eficiência é determinada termodinamicamente pelo pH, que disponibiliza a amônia livre. O tempo de flotação é uma variável secundária, sugerindo que reatores com baixos tempos de retenção hidráulica são suficientes, desde que a alcalinidade seja mantida para garantir a volatilidade do poluente.

6.2.2.2 Análise qualitativa: amônia do lixiviado de Andradas

6.2.2.2.1 *Relação tempo (min) vs pH*

A superfície de contorno ilustrada na Gráfico 11 apresenta a eficiência de remoção de Nitrogênio Amoniacal em função da interação entre o Tempo de Flotação (X1) e o pH (X2). O formato de sela revela a coexistência de dois mecanismos de remoção distintos, segregados pelo pH e dependentes da variável Tempo.

Gráfico 11- Superfície 3D e 2D dos efeitos da tempo (min) e do pH na remoção da amônia do lixiviado do aterro de Andradas.



Fonte: o autor

A característica mais marcante do gráfico é a sua curvatura parabólica acentuada em relação ao eixo do pH. Existe um vale de ineficiência no centro do gráfico (pH neutro, entre 6,5 e 8,5), onde a remoção de amônia é mínima (10%). A eficiência de remoção aumenta à medida que o pH se afasta da neutralidade em direção aos extremos. Em pH próximo a 11, a eficiência atinge seus valores máximos. Observa-se que, neste pH, o aumento do tempo (de 3 para 15 min) intensifica ainda mais a remoção. Em pH próximo a 4, a eficiência também é alta, novamente com uma tendência de melhora conforme o tempo avança. Na região de pH neutro, aumentar o tempo efeito menos intenso. Nas regiões de pH extremo (ácido ou alcalino), o gráfico mostra uma inclinação ascendente (gráfico 3D), indicando que tempos mais longos (15 min) resultam em maiores porcentagens de remoção quando a condição química é favorável. O gráfico descreve a teoria da remoção de nitrogênio amoniacal.

A remoção por flotação depende da adsorção em flocos. O íon NH_4^+ é um cátion, e o hidróxido metálico $\text{Al}(\text{OH})_3$, que é o coagulante na remoção por FAD/EC, apresenta eficiência de coagulação/adsorção de ânions (como nitrato) em pH neutro (Garcia-Segura et al., 2017). A remoção de NH_4^+ por EC utilizando alumínio é tipicamente baixa (inferior a 40%) nesta faixa de pH, pois o mecanismo de adsorção de cátions é mais desafiador (Hassani et al., 2016).

Em $\text{pH} < 5$ ocorre a oxidação química (provavelmente por cloro ativo/ácido hipocloroso); em pH neutro a amônia está na forma iônica solúvel (NH_4^+) e o oxidante é fraco, resultando na baixa eficiência.

A base do gráfico 2D (faixa de pH 4,0 – 5,0) apresenta uma zona de eficiência $> 40\%$ que se estende horizontalmente desde os tempos iniciais. A estabilidade da cor azul ao longo do eixo do tempo (de 3 a 15 min) indica que a remoção neste regime é um fenômeno cineticamente rápido, atingindo altos patamares de conversão quase instantaneamente. O pH ideal para a coagulação com sais de alumínio (onde se formam espécies catiônicas como $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ e $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$) está tipicamente na faixa de pH 4,0 a 6,0 (Ghangrekar, 2022; Liu; Zhao; Qu, 2010). Nesta faixa, a solubilidade do alumínio começa a diminuir, mas as espécies catiônicas solúveis são muito boas para a desestabilização de coloides de carga negativa. O tempo de contato (3 a 15 min) é necessário para as cinéticas de desestabilização e agregação (floculação). Se a eficiência é alta e aumenta com o tempo, isso reforça a ocorrência de uma cinética rápida de oxidação e/ou coagulação eficaz na faixa de pH 4,0 (Kundu; Gupta; Kalamdhad, 2024; Ogedey; Tanyol, 2017).

Em pH abaixo de 9,25 (o pKa da amônia a 25°C), a maioria do nitrogênio amoniacal existe na forma ionizada (NH_4^+), que não é volátil. O processo de volatilização da amônia gasosa NH_3 é inibido, pois a conversão para NH_3 é insignificante nesta faixa de pH (Anouzla; Souabi, 2024b). O aumento do tempo (de 3 para 15 min) é necessário para intensificar a remoção. Eficiências de remoção de $\text{NH}_3\text{-N}$ acima de 90% (e até 99%) são consistentemente alcançadas em $\text{pH}\approx 11$ após tempo suficiente de aeração (Anouzla; Souabi, 2024b; Campos et al., 2013; Luo et al., 2020; Telles, 2010).

Sobre as interações nas três faixas de pH , pode-se resumir:

- Em pH Neutro: A cinética de remoção é limitada pelo equilíbrio $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$. Se o equilíbrio não é favorável, o aumento do tempo não interfere na falta de NH_3 ou a falta de adsorção eficaz.

- Em pH 11,0, o tempo é importante, pois a volatilização da NH_3 gasosa é um processo cinético de transferência de massa que exige tempo de contato ar-água suficiente para a conversão máxima.
- Em pH 4,0, o tempo é necessário para a cinética de oxidação e para a completa formação e arraste dos flocos.

6.2.3 Comparativo Poços de Caldas x Andradas

6.2.3.1 Comparação estatística

Para o lixiviado de Poços de Caldas, o modelo de regressão se caracteriza pela relação entre tempo de ensaio e pressão na câmara de saturação. A significância estatística do modelo ($p=0,0678$) apoia-se na interação entre Pressão e Tempo (X_1X_3) e no termo linear da Pressão (X_3). A ausência de falta de ajuste significativa ($p=0,3448$) confirma que a estrutura linear com interações é funcionalmente adequada para esta matriz, não exigindo termos quadráticos para descrever o processo na região estudada.

Já o lixiviado de Andradas reportou que a significância global ($p = 0,0756$) deriva do termo linear do Tempo (X_1) e do termo quadrático do pH (X_2^2). Diferentemente do lixiviado de Poços, onde a pressão foi dominante, para o lixiviado em Andradas a pressão não apresentou relevância estatística. O R^2 foi inferior (28,53%), refletindo uma variabilidade característica ainda maior. Contudo, assim como no primeiro caso, a falta de ajuste não foi significativa ($p=0,3511$), validando a curvatura parabólica do pH como a representação correta da tendência dos dados.

6.2.3.2 Comparação de processo

Os sistemas divergem na natureza da barreira que limita a eficiência: o efluente de Poços de Caldas enfrenta uma barreira física (geração de bolhas), enquanto o de Andradas enfrenta uma barreira química (especiação). O sistema do lixiviado de

Poços de Caldas opera sob um regime de limitação hidrodinâmica. O comportamento da superfície de resposta indica que o tempo de contato (X_1) só é benéfico se houver pressão suficiente para gerar a densidade de microbolhas necessária. Em pressões baixas, o sistema falha por falta de área superficial de gás para promover o arraste, independentemente do tempo. A otimização aqui é mecânica: aumentar a saturação para garantir o transporte físico.

Já o sistema do lixiviado de Andradas segue a termodinâmica de especiação, cuja superfície de resposta exibe uma topologia parabólica, onde a região de pH neutro representa uma região de ineficiência devido à solubilidade do íon amônio. A eficiência só é expressiva ao mover o sistema para os extremos químicos: a acidificação ($\text{pH} < 5$) ativa a oxidação química, enquanto a alcalinização ($\text{pH} > 10$) ativa a volatilização (*stripping*). Além disso, o lixiviado de Andradas mostrou-se dependente da cinética, visto que o tempo age diretamente na conversão, indicando que as reações químicas ou a transferência de massa gás-líquido são lentas e progridem constantemente com a duração do tratamento.

6.3 INTEGRAÇÃO DOS RESULTADOS – EC/FAD

A eficiência de remoção para os lixiviados de Poços de Caldas e Andradas foi regida por dinâmicas qualitativamente opostas. Para a DQO, o sistema do lixiviado de Poços de Caldas comportou-se de maneira clássica e conhecida, dependendo da varredura em pH neutro, porém com eficiência limitada pela recalcitrância da matéria orgânica, enquanto para o lixiviado de Andradas exigiu a exploração de extremos de pH (ácido para precipitação iônica ou alcalino para abatimento de dureza) e operou sob regime de "flotação suave" (baixa pressão) para evitar a ruptura de flocos frágeis. Com respeito aos compostos nitrogenados oxidados (ver Anexo A), o lixiviado de Poços de Caldas demonstrou um controle predominantemente hidrodinâmico, onde a pressão de saturação foi a variável determinante para o transporte físico, ao passo que o de Andradas revelou uma complexa interação físico-química, exigindo pH ácido para

maximizar a oxidação e adsorção, condicionado a pressões moderadas para preservar a integridade dos agregados.

Especificamente para a Amônia, ambos os sistemas apresentaram dependência do pH do lixiviado, onde a eficiência máxima foi alcançada em condições alcalinas através da volatilização, mas o efluente de Poços de Caldas respondeu à intensificação da pressão e volume de bolhas, enquanto o de Andradas respondeu à cinética química e à especiação. Isso reforça que a FAD não possui uma configuração universal, atuando nos lixiviados como um sistema de separação física definitivo. Nos dois casos, a tecnologia toma o papel de pré-tratamento de condicionamento, mas a persistência de carga poluidora indica a necessidade de integração com processos oxidativos complementares para a remediação completa.

7 CONCLUSÃO GERAL

A investigação da técnica combinada de Eletrocoagulação e Flotação por Ar Dissolvido (EC/FAD) permitiu remover poluentes e compreender a natureza dos lixiviados. O melhor resultado da aplicação da FAD foi observado no efluente de Andradas, onde a técnica se justificou ao ultrapassar as limitações da eletrocoagulação isolada. A remoção da DQO por EC havia ficado em 18%; no entanto, ao acoplar a flotação em meio ácido, a eficiência máxima alcançou valores superiores a 80%. Esse avanço foi acompanhado por um aumento na previsibilidade estatística, com o coeficiente de determinação de quase 82%. A calibração do sistema para uma flotação sob baixa pressão permitiu a remoção de flocos frágeis sem haver a ruptura por cisalhamento.

A remoção de amônia, que se mostrava incontrolável e estatisticamente insignificante via EC isolada ($R^2 = 17,81\%$), ganhou previsibilidade com a inclusão da FAD, elevando o R^2 para 29,13%. Em condições de pH alcalino, o sistema permitiu atingir eficiências próximas a 60%, uma vez que as microbolhas introduzidas atuaram como agentes de *air stripping*, promovendo a volatilização física do poluente.

Em Poços de Caldas, a FAD mostrou-se uma ferramenta ótima para o tratamento de amônia. Operando sob alta pressão (700 kPa), o sistema funcionou como um intensificador de transferência de massa, gerando microbolhas que transportaram o gás amônia da fase líquida para a atmosfera, alcançando eficiências superiores a 70%. Contrariando a tendência observada na outra cidade, a inclusão da flotação estabilizou a eficiência global abaixo de 40% para a DQO, o que sugere que a matéria orgânica remanescente em Poços de Caldas possui caráter hidrofílico e baixo peso molecular, apresentando baixíssima afinidade pela separação física.

A presente tese valida, portanto, a combinação de EC e Flotação por Ar Dissolvido como um pré-tratamento confiável de condicionamento para lixiviados de aterros sanitários, capaz de reduzir significativamente a carga de poluentes. No entanto, a análise estatística demonstrou que não existe uma configuração universal para a tecnologia EC-FAD, mas sim estratégias para adaptação. A persistência de

frações recalcitrantes, especialmente a DQO solúvel em matrizes complexas como a de Andradas, deixa claro que esta tecnologia deve ser integrada a processos complementares, como oxidações avançadas, para atingir a remediação completa.

O acoplamento simultâneo entre a eletrocoagulação (EC) e a flotação por ar dissolvido (FAD) proporcionou uma sinergia operacional capaz de transpor as limitações inerentes aos tratamentos físico-químicos isolados. No tratamento de lixiviados de aterros sanitários, a FAD complementou a desestabilização coloidal promovida pela EC. O lixiviado recalcitrante (como o de Andradas), que apresentava remoção de DQO limitada a 18% via EC isolada, atingiu eficiência superior a 80% na combinação EC/FAD operando em baixa pressão, condição que evitou a ruptura de flocos frágeis por cisalhamento. Observou-se uma sinergia focada na transferência de massa, onde, em regimes de pH alcalino e alta pressão, a nuvem de microbolhas da FAD atuou como agente intensificador de *air stripping*, promovendo a volatilização da amônia dissolvida e elevando a eficiência de remoção deste íon para mais de 70%. No entanto, a estabilização das taxas de remoção de DQO em determinadas matrizes evidencia a presença de matéria orgânica hidrofílica e de baixo peso molecular, a qual não possui afinidade por mecanismos de varredura ou flotação.

Para trabalhos futuros, a fim de melhorar a compreensão do fenômeno de remoção de DQO, seria interessante abordar mais fatores de influência e adotar um Planejamento Fatorial Fracionado. Uma vez identificadas, o foco seria desenvolver um modelo de regressão múltipla que englobe as variáveis principais, como pH, temperatura, ou dosagens de reagentes (que fugiram ao escopo da proposta desta tese), que podem apresentar efeitos sinérgicos. Checar a possibilidade de avaliar a utilização de reagentes químicos como depressores e coletores na fase de flotação visando alcançar remoções mais expressivas. Esta possibilidade fugiu ao escopo dessa tese, que buscou se manter afastada da utilização de compostos químicos, visto que o efluente deverá ao final do processo ser despejado na natureza após o tratamento, exigindo assim nova etapa de limpeza. Analisar também a possibilidade de utilizar esta técnica como etapa final de tratamento de lixiviado, após este ter passado por etapas anteriores de limpeza. Por fim, verificar se a espuma gerada pelo

processo pode ser reaproveitada após uma caracterização minuciosa deste lodo.

REFERÊNCIAS

ABBAS, Abdulhussain A. *et al.* Review on landfill leachate treatments. **Journal of Applied Sciences Research**, v. 5, n. 5, p. 534–545, 2009.

ABREMA. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil (2025)**: Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil. São Paulo: ABREMA, 2025. Disponível em: <<https://www.abrema.org.br/panorama/>>.

ADLAN, Mohd Nordin; PALANIANDY, Puganeshwary; AZIZ, Hamidi Abdul. Optimization of coagulation and dissolved air flotation (DAF) treatment of semi-aerobic landfill leachate using response surface methodology (RSM). **Desalination**, v. 277, n. 1–3, p. 74–82, ago. 2011.

AL-MARRI, Jawaher S. *et al.* Electrocoagulation using aluminum electrodes as a sustainable and economic method for the removal of kinetic hydrate inhibitor (polyvinyl pyrrolidone) from produced wastewaters. **Frontiers in Water**, v. 5, p. 1305347, 14 dez. 2023.

AL-QODAH, Zakaria *et al.* Combined electrocoagulation processes as a novel approach for enhanced pollutants removal: A state-of-the-art review. **Science of The Total Environment**, v. 744, p. 140806, nov. 2020.

AL-SHAMRANI, A. A.; JAMES, A.; XIAO, H. Separation of oil from water by dissolved air flotation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 209, n. 1, p. 15–26, set. 2002.

ALVES, Vitor da Costa; SPECK, Jaison Araújo. ESTUDO DA VELOCIDADE ÓTIMA EM FLOCULADORES MECÂNICOS NA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA NA UNIDADE SÃO DEFENDE – CRICIÚMA/SC. 2011.

AMARINE, Mohammed *et al.* Treatment of nitrate-rich groundwater using electrocoagulation with aluminum anodes. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 11, p. 100371, out. 2020.

AMOR, Carlos *et al.* Mature landfill leachate treatment by coagulation/flocculation combined with Fenton and solar photo-Fenton processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 286, p. 261–268, 9 abr. 2015.

ANO, Judicaël *et al.* Nitrate removal by electrocoagulation process using experimental design methodology: A techno-economic optimization. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104292, out. 2020.

ANOUZLA, Abdelkader; SOUABI, Salah (ORGS.). **Technical Landfills and Waste Management: Volume 1: Landfill Impacts, Characterization and Valorisation**. Cham: Springer Nature Switzerland, 2024a.

ANOUZLA, Abdelkader; SOUABI, Salah (ORGS.). **A Review of Landfill Leachate: Characterization Leachate Environment Impacts and Sustainable Treatment Methods**. Cham: Springer Nature Switzerland, 2024b.

BAIRD, Rodger B.; RICE, Eugene W.; POSAVEC, Steven. **Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater**. Washington, DC: Amer Public Health Assn, 2017.

BARRERA-DÍAZ, Carlos E.; BALDERAS-HERNÁNDEZ, Patricia; BILYEU, Bryan. Electrocoagulation: Fundamentals and prospectives. **Electrochemical Water and Wastewater Treatment**, p. 61–76, 2018.

BIASSIO, V. C. de; CAMPOS, J. Sinézio C. Tratamento De Efluente Utilizando Eletroflotação: Estudo De Caso Para Reutilização De Água Em Viveiro De Eucalipto. v. 357, n. 2010, p. 2311–2316, 2015.

BRASIL. LEI Nº 12.305. Política Nacional de Resíduos Sólidos. . 2010, p. 1–20.

BRASIL. Lei nº 14.026/2020. Novo Marco Legal do Saneamento Básico. . jul. 2020.

BRITO, R. C.; FREIRE, J. T. TRATAMENTO DE ÁGUA: GRADIENTE DE VELOCIDADE NA COAGULAÇÃO- FLOCULAÇÃO. **XXXVIII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados**, n. 2007, 2017.

CAMPOS, Juacyara Carbonelli *et al.* Evaluation of pH, alkalinity and temperature during air stripping process for ammonia removal from landfill leachate. **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, v. 48, n. 9, p. 1105–1113, 15 jul. 2013.

CHEN, Guohua. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 38, n. 1, p. 11–41, 15 jul. 2004.

CHEN, Xueming; CHEN, Guohua; YUE, Po Lock. Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation. **Chemical Engineering Science**, v. 57, n. 13, p. 2449–2455, 2002.

CUMBICUS, Cristian *et al.* Determination of the effectiveness of the electrocoagulation process in the treatment of leachate from the controlled landfill site in Francisco de Orellana canton. **Bionatura**, v. 9, n. 1, p. 1–12, 15 mar. 2024.

CVIJOVIĆ, Mirjana *et al.* ESI-MS study of speciation in hydrolyzed aluminum chloride solutions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2012.

DIMOGLO, A. *et al.* Electrocoagulation/electroflotation as a combined process for the laundry wastewater purification and reuse. **Journal of Water Process Engineering**, v. 31, n. December 2018, 2019.

DUAN, Jinming; GREGORY, John. Coagulation by hydrolysing metal salts. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 100–102, n. SUPPL., p. 475–502, 28 fev. 2003.

FAKHRI, Yadolah *et al.* Efficient nitrate adsorption from water by aluminum powder: kinetic, equilibrium and influence of anion competition studies. **Environment Protection Engineering**, v. 44, n. 3, 2018.

FANAIE, Vahid Reza; KHIADANI, Mehdi; SUN, Guangzhi. Effect of salinity and temperature on air dissolution in an unpacked air saturator of a dissolved air flotation system. **Desalination and Water Treatment**, v. 170, p. 91–100, dez. 2019.

FERNANDES, A. *et al.* Review on the electrochemical processes for the treatment of sanitary landfill leachates: Present and future. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176–177, p. 183–200, 1 out. 2015.

FERREIRA, Letícia Henn. **REMOÇÃO DE SÓLIDOS EM SUSPENSÃO DE EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE PAPEL POR ELETROFLOTAÇÃO**. [S.l.]: Unicamp, 2006.

FILHO, Derovil Antonio dos Santos. **AVALIAÇÃO TEMPORAL DO LIXIVIADO DA MURIBECA**. [S.l.]: UFPE, 2013.

FONSECA, Alexandra Daniela Bispo David Matos. **Monitorização de metais pesados durante tratamento electroquímico em lixiviados de aterros sanitários**. [S.l.]: Universidade da Beira Interior, 2013.

FOX, John; WEISBERG, Sanford. **An R Companion to Applied Regression**. Third ed. Thousand Oaks CA: Sage, 2019.

FRANÇA, Sílvia Cristina Alves; ANDRADE, Mônica Calixto de; LUZ, Adão Benvindo da. FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO NA RECUPERAÇÃO DE ÁGUA DE PROCESSO. *In*: XX ENCONTRONACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E MINERALOGIA EXTRATIVA. **Anais...** Florianópolis, SC: 30 jun. 2004.

GALVÃO, Neanderson; BEBER DE SOUZA, Jeanette; DE SOUSA VIDAL, Carlos Magno. ELETROCOAGULAÇÃO APLICADA AO TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO. **Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales. Investigación, desarrollo y práctica**, v. 13, n. 2, p. 500, 6 ago. 2020.

GALVÃO, Neanderson; DE SOUZA, Jeanette Beber; VIDAL, Carlos Magno De Sousa. Landfill leachate treatment by electrocoagulation: Effects of current density and electrolysis time. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104368, out. 2020.

GARCIA-SEGURA, Sergi *et al.* Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 801, p. 267–299, set. 2017.

GHANGREKAR, Makarand M. **Wastewater to Water: Principles, Technologies and Engineering Design**. Singapore: Springer Nature Singapore, 2022.

GHERNAOUT, D.; NACEUR, M. W.; GHERNAOUT, B. A review of electrocoagulation as a promising coagulation process for improved organic and inorganic matters removal by electrophoresis and electroflotation. **Desalination and Water Treatment**, v. 28, n. 1–3, p. 287–320, abr. 2011.

GORCZYCA, Beata; KLASSEN, Paul. Optimization of Solids Separation in Dissolved Air Flotation. **Water Quality Research Journal**, v. 43, n. 2–3, p. 239–247, 1 maio 2008.

GRECCO, Luís Henrique; SOUZA, Bárbara Camila; ZANONI, Maria Valnice. ELETROCOAGULAÇÃO/ELETROFLOCULAÇÃO PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS: ELETRODOS NÃO CONVENCIONAIS E ACOPLAMENTO DE TÉCNICAS. **Química Nova**, 2022.

GUO, Xiliang *et al.* The mechanism of inclusion removal from molten steel by dissolved gas flotation. **Ironmaking & Steelmaking**, v. 45, n. 7, p. 648–654, 9 ago. 2018.

HAKIZIMANA, Jean Nepo *et al.* Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches. **Desalination**, v. 404, p. 1–21, fev. 2017a.

HAN, M. *et al.* Effect of pressure on bubble size in dissolved air flotation. **Water Supply**, v. 2, n. 5–6, p. 41–46, 1 dez. 2002.

HASSANI, Ghasem *et al.* Optimization of landfill leachate treatment process by electrocoagulation, electroflotation and sedimentation sequential method. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, n. 8, p. 6705–6718, 2016.

HOLT, Peter K.; BARTON, Geoffrey W.; MITCHELL, Cynthia A. The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology. **Chemosphere**, v. 59,

n. 3, p. 355–367, 2005.

HOSSINI, Hooshyar; REZAEI, Abbas. Optimization of Nitrate Reduction by Electrocoagulation Using Response Surface Methodology. **Health Scope**, v. 3, n. 3, 10 ago. 2014.

HU, Chengzhi *et al.* Enhanced efficiency in HA removal by electrocoagulation through optimizing flocs properties: Role of current density and pH. **Separation and Purification Technology**, v. 175, p. 248–254, mar. 2017.

HUANG, Chien-Hung; CHEN, Luke; YANG, Chen-Lu. Effect of anions on electrochemical coagulation for cadmium removal. **Separation and Purification Technology**, v. 65, n. 2, p. 137–146, fev. 2009.

ILHAN, Fatih *et al.* Treatment of leachate by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, n. 1–3, p. 381–389, jun. 2008.

INGLEZAKIS, V. J. *et al.* Treatment of municipal solid waste landfill leachate by use of combined biological, physical and photochemical processes. **DESALINATION AND WATER TREATMENT**, v. 112, p. 218–231, 2018.

İRDEMEZ, Şahset *et al.* The effects of current density and phosphate concentration on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation using aluminum and iron plate electrodes. **Separation and Purification Technology**, v. 52, n. 2, p. 218–223, dez. 2006.

IVES, Kenneth J. (ORG.). **The Scientific Basis of Flotation**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1983.

KABUK, Harun Akif *et al.* Investigation of Leachate Treatment with Electrocoagulation and Optimization by Response Surface Methodology. **CLEAN – Soil, Air, Water**, v. 42, n. 5, p. 571–577, maio 2014.

KULKARNI, Bhargavi N. Environmental sustainability assessment of land disposal of municipal solid waste generated in Indian cities – A review. **Environmental Development**, v. 33, 2020.

KUNDU, Ashmita; GUPTA, Navinkumar; KALAMDHAD, Ajay S. Optimization and kinetic analysis of electrocoagulation-assisted adsorption for treatment of young landfill leachate. **Journal of Environmental Management**, v. 366, p. 121779, ago. 2024.

KUOKKANEN, Ville *et al.* Recent Applications of Electrocoagulation in Treatment of Water and Wastewater—A Review. **Green and Sustainable Chemistry**, v. 03, n. 02,

p. 89–121, 2013.

KURNIAWAN, Tonni Agustiono; LO, Wai Hung; CHAN, Gilbert Y. S. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 129, n. 1–3, p. 80–100, 28 fev. 2006.

KYZAS, George Z.; LAZARIDIS, Nikolaos K.; MATIS, Kostas A. **Flotation: Recent innovations in an interesting and effective separation process**. [S.l.]: Elsevier, 2019. v. 30

LACASA, Engracia *et al.* Removal of nitrates from groundwater by electrocoagulation. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 3, p. 1012–1017, jul. 2011.

LIU, Huijuan; ZHAO, Xu; QU, Jiu-hui. Electrocoagulation in water treatment. *In*: COMNINELLIS, C.; CHEN, G. (Orgs.). **Electrochemistry for the Environment**. [S.l.]: Springer Science+Business Media, 2010. p. 245–262.

LUO, Hongwei *et al.* Recent advances in municipal landfill leachate: A review focusing on its characteristics, treatment, and toxicity assessment. **Science of the Total Environment**, v. 703, p. 135468, 2020.

LUZ, Patrícia Sofia Spranger. **Eletrocoagulação de Lixiviados de Aterros Sanitários**. Covilhã: Universidade da Beira Interior, jun. 2012.

MANDAL, Pubali; DUBEY, Brajesh K.; GUPTA, Ashok K. Review on landfill leachate treatment by electrochemical oxidation: Drawbacks, challenges and future scope. **Waste Management**, v. 69, p. 250–273, 2017.

MARAÑÓN, E. *et al.* Coagulation-flocculation as a pretreatment process at a landfill leachate nitrification-denitrification plant. **Journal of Hazardous Materials**, v. 156, n. 1–3, p. 538–544, 15 ago. 2008.

MECHELHOFF, Martin; KELSALL, Geoff H.; GRAHAM, Nigel J. D. Electrochemical behaviour of aluminium in electrocoagulation processes. **Chemical Engineering Science**, v. 95, p. 301–312, maio 2013.

MELLO, Victor Fernandes Bezerra de. **OTIMIZAÇÃO DO TRATAMENTO DE LIXIVIADOS E CORANTES POR PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS**. [S.l.]: UFPE, 2011.

MELLO, Victor Fernandes Bezerra de *et al.* Variáveis no processo de coagulação/floculação/decantação de lixiviados de aterros sanitários urbanos. **Ambiente e água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 7, n. 2, p. 88–100, 31 ago. 2012.

MOHAMMED, Ali; QARANI, Aziz. Dissolved Air Flotation (DAF) operational parameters and limitations for wastewaters treatment with cost study. **Reciklaza i održivi razvoj**, v. 16, n. 1, p. 91–97, 2023.

MOHTASHAMI, Reza; SHANG, Julie Q. Treatment of automotive paint wastewater in continuous-flow electroflotation reactor. **Journal of Cleaner Production**, v. 218, p. 335–346, 2019.

MOLLAH, Mohammad Yousuf A. *et al.* Electrocoagulation (EC)- Science and applications. **Journal of Hazardous Materials**, v. 84, n. 1, p. 29–41, 1 jun. 2001.

MOLLAH, Mohammad Yousuf A. *et al.* Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 114, n. 1–3, p. 199–210, 18 out. 2004.

MUKHERJEE, Sumona; MUKHOPADHYAY, Soumyadeep; HASHIM, Mohd Ali. Critical Reviews in Environmental Science and Technology Contemporary Environmental Issues of Landfill Leachate : Assessment and Remedies. n. January, p. 37–41, 2015.

MUÑOZ-ALEGRÍA, Jeimmy Adriana; MUÑOZ-ESPAÑA, Elena; FLÓREZ-MARULANDA, Juan Fernando. Dissolved Air Flotation: A Review from the Perspective of System Parameters and Uses in Wastewater Treatment. **TecnoLógicas**, v. 24, n. 52, p. e2111, 16 dez. 2021.

NASRULLAH, M.; SIDDIQUE, Md. Nurul Islam; ZULARISAM, A. W. Effect of High Current Density in Electrocoagulation Process for Sewage Treatment. **Asian Journal of Chemistry**, v. 26, n. 14, p. 4281–4285, 2014.

NÚÑEZ, Javier *et al.* Operational variable effect on the COD removal efficiency using electrocoagulation in landfill leachate treatment. **Environmental Science: Water Research & Technology**, v. 9, n. 3, p. 781–793, 2023.

OGEDEY, Aysenur; TANYOL, Mehtap. Optimizing electrocoagulation process using experimental design for COD removal from unsanitary landfill leachate. **Water Science and Technology**, v. 76, n. 11, p. 2907–2917, 6 dez. 2017.

ÖMAN, Cecilia B.; JUNESTEDT, Christian. Chemical characterization of landfill leachates - 400 parameters and compounds. **Waste Management**, v. 28, n. 10, p. 1876–1891, 2008.

OUMAR, Dia *et al.* Coupling biofiltration process and electrocoagulation using magnesium-based anode for the treatment of landfill leachate. **Journal of Environmental Management**, v. 181, p. 477–483, out. 2016.

PANIZZA, Marco; DELUCCHI, Marina; SIRÉS, Ignasi. Electrochemical process for the treatment of landfill leachate. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 40, n. 10, p. 1721–1727, out. 2010.

PAULINO, Patrícia Maria de Souza; *et al.* Optimization of the coagulation / flocculation for leachate treatment. **Geotecnia**, v. 125, p. 69–83, 2012.

PEREIRA, Magno Do Santos *et al.* Dissolved air flotation optimization for treatment of dairy effluents with organic coagulants. **Journal of Water Process Engineering**, v. 36, p. 101270, ago. 2020.

POSIT TEAM. **RStudio: Integrated Development Environment for R**. Boston, MA: Posit Software, PBC, 2025.

PRAKASH, Ritesh; MAJUMDER, Subrata Kumar; SINGH, Anugrah. Flotation technique: Its mechanisms and design parameters. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 127, p. 249–270, 2018.

PROTIMIZA. **Experimental Design**. , 2025. Disponível em: <<https://experimental-design.protimiza.com.br/>>

PUGH, R. J.; WEISSENBORN, P.; PAULSON, O. Flotation in inorganic electrolytes; The relationship between recover of hydrophobic particles, surface tension, bubble coalescence and gas solubility. **International Journal of Mineral Processing**, v. 51, n. 1–4, p. 125–138, 1997.

R CORE TEAM. **R: A Language and Environment for Statistical Computing**. Vienna, Austria: R Foundation for Statistical Computing, 2024.

RAGAZZI, Marco (ORG.). **Sewage and Landfill Leachate: Assessment and Remediation of Environmental Hazards**. 0. ed. [S.l.]: Apple Academic Press, 2016.

RAKHMANIA *et al.* Recent Applications of the Electrocoagulation Process on Agro-Based Industrial Wastewater: A Review. **Sustainability**, v. 14, n. 4, p. 1985, 10 fev. 2022.

REÁTEGUI-ROMERO, Warren *et al.* Effect of current density on COD removal efficiency for wastewater using the electrocoagulation process. **Desalination and Water Treatment**, v. 184, p. 15–29, abr. 2020.

RENOU, S. *et al.* Landfill leachate treatment: Review and opportunity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 3, p. 468–493, 11 fev. 2008.

RODRIGUES, Maria Isabel; LEMMA, Antonio Francisco. **Planejamento de Experimentos & Otimização de Processos**. 3ª ed. Campinas, SP: CRC Press, 2014.

ROOKESH, Tahereh *et al.* Investigating the Electrocoagulation Treatment of Landfill Leachate by Iron/Graphite Electrodes: Process Parameters and Efficacy Assessment. **Water**, v. 14, n. 2, p. 205, 11 jan. 2022.

RUSDIANASARI *et al.* Treatment of landfill leachate by electrocoagulation using aluminum electrodes. **MATEC Web of Conferences**, v. 101, p. 02010, 2017.

SAHU, Omprakash. Suitability of aluminum material on sugar industry wastewater with chemical and electrochemical treatment processes. **International Journal of Industrial Chemistry**, v. 10, n. 4, p. 335–347, dez. 2019.

SANTIAGO SANTOS, Géssica De O. *et al.* Electroflotation. *In: Electrochemical Water and Wastewater Treatment*. [S.l.]: Elsevier, 2018. p. 77–118.

SANTOS, Géssica de O. Santiago *et al.* Chapter 4 - Electroflotation. *In: MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos Alberto; RODRIGO, Manuel Andrés; SCIALDONE, Onofrio (Orgs.). Electrochemical Water and Wastewater Treatment*. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 2018. p. 77–118.

SARPOLA, Arja. **The hydrolysis of aluminium, a mass spectrometric study**. Faculty of Technology of the University of Oulu: FACULTY OF TECHNOLOGY, DEPARTMENT OF PROCESS AND ENVIRONMENTAL ENGINEERING, WATER RESOURCES AND ENVIRONMENTAL ENGINEERING LABORATORY, UNIVERSITY OF OULU, 2007.

SEGWENI, Doctor. **Options for Treatment of Ammonia in Landfill Leachate**. Nova Zelândia: University of Canterbury, fev. 2017.

SHAH, Maulin P. (ORG.). **Emerging technologies in wastewater treatment**. First edition ed. Boca Raton: CRC Press, 2023.

SNIS. **Diagnóstico Temático**. [S.l.]: Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento, 2023. Disponível em: <<https://www.cidades.gov.br/>>.

SOUABI, Salah; ANOUZLA, Abdelkader (ORGS.). **Landfill Leachate Treatment Techniques**. Cham: Springer Nature Switzerland, 2024.

SOUSA, Vânia Serrão; LUCAS, Helena; TEIXEIRA, Margarida RIBAU. COAGULAÇÃO, FLOCULAÇÃO E FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO NA REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA NATURAL. *In: 10º CONGRESSO DA ÁGUA. Anais...* Alvor, Portugal: 2010.

SOUTO, Gabriel D'Arrigo De Brito. **Lixiviado de aterros sanitários brasileiros: estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar**

(“stripping”). Doutorado em Hidráulica e Saneamento—São Carlos: Universidade de São Paulo, 9 jan. 2009.

SPERLING, Marcos von. **Basic principles of wastewater treatment**. London: IWA Publishing, 2007.

TATSI, A. A. *et al.* Coagulation-flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates. **Chemosphere**, v. 53, n. 7, p. 737–744, 2003.

TAYLOR, Publisher *et al.* Desalination and Water Treatment: A review of electrocoagulation as a promising coagulation process for improved organic and inorganic matters removal by electrophoresis and electroflotation Review article A review of electrocoagulation as a promising co. n. December 2012, p. 37–41, 2012.

TCHOBANOGLIOUS, George; BURTON, Franklin L.; STENSEL, H. David. **Wastewater Engineering - Treatment and Reuse (4th edition)**. [S.l.]: McGraw Hill Higher Education, 2005.

TELLES, Cláudia Anastácia Santana. **Processos combinados para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. [S.l.]: UFRJ, 2010.

TENG, Chunying *et al.* Characterization and treatment of landfill leachate: A review. **Water Research**, v. 203, p. 117525, set. 2021.

TORRETTA, Vincenzo *et al.* Novel and conventional technologies for landfill leachates treatment: A review. **Sustainability (Switzerland)**, v. 9, n. 1, p. 1–39, 2017.

VEPSÄLÄINEN, Mikko; SILLANPÄÄ, Mika. Electrocoagulation in the treatment of industrial waters and wastewaters. *In*: **Advanced Water Treatment**. [S.l.]: Elsevier, 2020. p. 1–78.

WEBLER, Alberto Dresch; MAHLER, Claudio Fernando; DEZOTTI, Márcia. Leachate treatment by combined processes: Coagulation/flocculation, air stripping, ozonation and activated sludge. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 23, n. 5, p. 901–911, 2018.

WICKHAM, Hadley. **ggplot2: Elegant Graphics for Data Analysis**. [S.l.]: Springer-Verlag New York, 2016.

WICKHAM, Hadley *et al.* **dplyr: A Grammar of Data Manipulation**. [S.l.: S.n.].

ZAHARIA, Carmen; MUSTERET, Corina-Petronela; AFRASINEI, Marius-Alexandru. The Use of Coagulation–Flocculation for Industrial Colored Wastewater Treatment—

(I) The Application of Hybrid Materials. **Applied Sciences**, v. 14, n. 5, p. 2184, 5 mar. 2024.

ZHANG, Chengliang *et al.* Greenhouse gas emissions from landfills: A review and bibliometric analysis. **Sustainability (Switzerland)**, v. 11, n. 8, p. 1–15, 2019.

ZHAO, He; LIU, Huijuan; QU, Jiuhui. Effect of pH on the aluminum salts hydrolysis during coagulation process: Formation and decomposition of polymeric aluminum species. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 330, n. 1, p. 105–112, fev. 2009.

APÊNDICES

APÊNDICE A - RESULTADOS NITRITOS E NITRATOS

8 ELETROCOAGULAÇÃO

8.1 NITRITO: POÇOS E ANDRADAS

A análise estatística da amônia do lixiviado de Andradas mostrou que a remoção foi afetada por ruídos experimentais e variações na matriz, impedindo modelagem precisa. Sem significância global, o modelo apresentou um R^2 menor que 18%. Os resultados para este contaminante podem ser vistos no Apêndice H. E a caracterização do lixiviado de Andradas também revelou uma concentração de nitrito muito próxima do limite de detecção do espectrofotômetro (0,030 mg/L), característica típica de aterros estáveis. No entanto, tal efluente contém nitrato (2,604 mg/L) e, durante a eletrólise, ocorre a redução desse poluente que pode gerar nitrito como subproduto intermediário antes de sua conversão final para amônia ou gás nitrogênio. Portanto, monitorar e modelar estatisticamente o nitrito é muito importante para avaliar sua remoção e para garantir que o tratamento não esteja gerando um subproduto ainda mais tóxico que o original. Dessa forma, a discussão sobre a remoção de compostos nitrogenados para esta matriz focará exclusivamente no nitrito e no nitrato.

Os resultados obtidos para a remoção de nitrito no lixiviado de Poços de Caldas evidencia a influência da composição do efluente e das condições operacionais sobre o desempenho da EC. O modelo de Poços de Caldas, embora significativo (p -valor = 0,0239), apresentou um ajuste de 50,45%, refletindo a variabilidade da matriz.

8.1.1 Análise estatística

8.1.1.1 Análise estatística: nitrito do lixiviado de Poços de Caldas

Verificando a significância estatística global do modelo, vê-se na Tabela 27 que

F_{calc} para a regressão é 4,4112, associado a um p-valor de 0,0239. Ao comparar este p-valor, observa-se que $0,0239 < 0,10$.

Tabela 27 - ANOVA: Nitrito/Poços de Caldas

Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F-calc	p-valor
Regressão	24,2070	3	8,0690	4,4112	0,0239
Resíduos	23,7796	13	1,8292	NA	NA
Falta de Ajuste	23,4480	11	2,1316	12,8578	0,0743
Erro Puro	0,3316	2	0,1658	NA	NA
Total	47,9866	16	NA	NA	NA

Fonte: o autor

Segue o modelo de regressão para a remoção do nitrito de lixiviado do aterro de Poços de Caldas: $Y = 8,97 - 0,64X_1 + 0,98X_2 - 0,65X_2^2$ (Vide Tabela 28)

Tabela 28 - Fatores do modelo de regressão: Nitrito/Poços de Caldas

Variável	Estimativa	Desv. Padrão	t	Pr(> t)
(Intercept)	8.9729	0.4454	20.1455	0.0000
X1	-0.6409	0.3661	-1.7504	0.1036
X2	0.9815	0.3661	2.6806	0.0189
I(X2^2)	-0.6485	0.3754	-1.7274	0.1078

Fonte: o autor

O modelo de regressão é estatisticamente significativo, validando a escolha das variáveis independentes (X_1 e X_2) como fatores determinantes no processo de tratamento e dando segurança para que as análises subsequentes de otimização e superfície de resposta sejam pertinentes ao processo. Além disso, um R^2 de 50,45% representa um resultado satisfatório em um contexto de alta variabilidade, como o tratamento de lixiviados de aterros sanitários, criando uma base sólida para a interpretação dos efeitos, ainda que os resíduos restantes indiquem complexidade não capturada e a necessidade de investigações futuras.

Ao comparar a variação devida ao erro do modelo (QM_{FA}) com o erro experimental (QM_{EP}), obteve-se um $F_{\text{Calculado}}$ de 12,8578, com um p-valor de 0,0743, que, por ser inferior a 0,10 (α), caracteriza a Falta de Ajuste como estatisticamente

significativa. Essa evidência reforça que a relação entre as variáveis e a concentração de nitrito é mais complicada do que o modelo quadrático de segunda ordem consegue descrever, sugerindo que a forma funcional do processo provavelmente envolve termos de ordem superior ou talvez interações não-lineares, fenômeno comum em sistemas bioquímicos e ambientais.

O teste de falta de ajuste alerta que os resíduos sistemáticos são maiores que o erro puro. Isto valida a precisão da experimentação (baixo erro puro) e aponta, com segurança estatística, a direção para próximos passos neste tema.

8.1.1.2 Análise estatística: nitrito no lixiviado de Andradas

A transição de um modelo linear para um polinomial de segunda ordem foi necessária para capturar a natureza não linear do processo, especialmente as curvaturas e interações que governam a cinética eletroquímica.

O modelo quadrático completo apresentou uma capacidade explicativa superior ($R^2 = 83,39\%$) em comparação ao modelo linear (67,48%), demonstrando que a inclusão de termos de ordem superior é indispensável para descrever a dinâmica do sistema. O modelo obtido é expresso pela Equação 11:

$$Y = 5.85 - 1.48 X_1 + 6.47 X_2 - 2.26 X_3 + 2.23 I(X_1^2) + 5.73 I(X_2^2) + 1.37 I(X_3^2) + 3.29 X_1 \times X_2 + 2.74 X_1 \times X_3 + 7.35 X_2 \times X_3 \quad (11)$$

A manutenção de termos com significância estatística marginal fundamenta-se na preservação da hierarquia do modelo e na interpretação físico-química dos fenômenos. Por exemplo, o termo quadrático do pH reflete a sensibilidade do nitrito a meios alcalinos, onde a rota de oxidação para nitrato é alterada em relação aos meios ácidos (Ano et al., 2020; Torretta et al., 2017). Simplificar o modelo eliminando esses termos resultaria em perda de sensibilidade e subestimação de riscos operacionais em condições específicas de pH e corrente.

Embora o teste de falta de ajuste indique a presença de variações residuais não capturadas pelo modelo, tal resultado é um indicativo da elevada complexidade da matriz do lixiviado de Andradas. Em sistemas reais e multivariados, a significância da

falta de ajuste frequentemente aponta para influências de ordem superior ou variáveis que extrapolam o escopo de um delineamento de 18 ensaios.

Comparativamente, o modelo para o lixiviado de Andradas ($R^2 = 83,39\%$) se mostra substancialmente superior ao modelo obtido para o lixiviado de Poços de Caldas ($R^2 = 50,45\%$). Essa diferença reforça que a composição da matriz do efluente é o fator determinante na previsibilidade da remoção de nitrogênio, colocando o presente modelo como uma ferramenta de tendência e otimização, apesar das limitações intrínsecas à variabilidade do efluente bruto. Os detalhes desta análise estatística podem ser vistos nos Apêndices.

8.1.2 Análise qualitativa

8.1.2.1 Análise qualitativa: Poços de Caldas

8.1.2.1.1 Relação pH vs tempo (min)

A observação, no Gráfico 12, de que a máxima remoção/conversão ocorre em pH ácido-neutro (3 a 5) e tempos prolongados (35-75 min), contraria o comportamento típico de remoção de contaminantes orgânicos por floculação de varredura, que ocorre quando um coagulante é adicionado em doses elevadas, precipitando hidróxidos insolúveis que arrastam partículas suspensas (Sahu, 2019; Taylor et al., 2012).

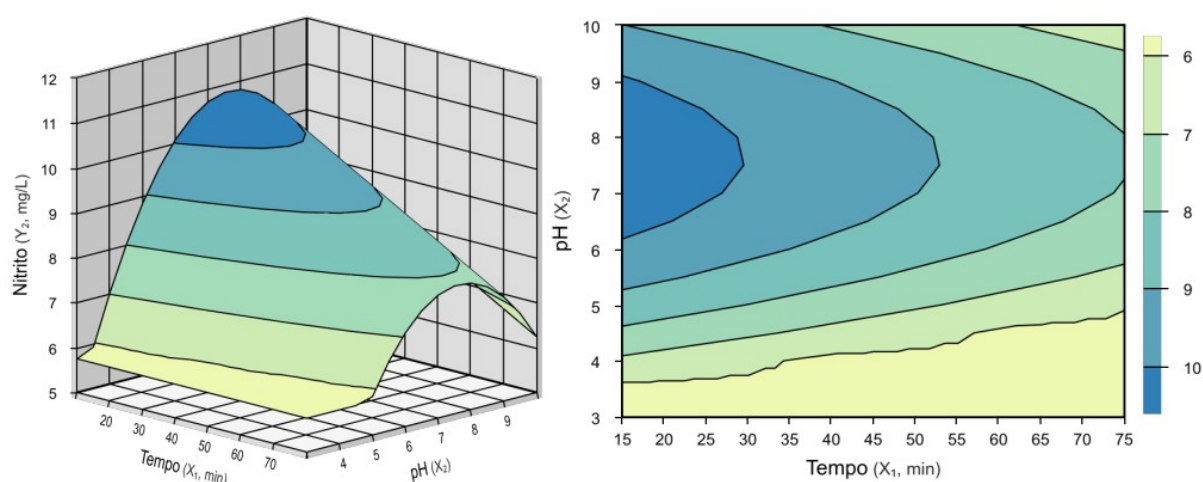
Esses hidróxidos formam flocos amorfos que capturam coloides por enredamento físico, em vez de apenas carga elétrica. Tal situação é favorecida em pH próximo à neutralidade para a precipitação de $Al(OH)_3$.

A exigência de um tempo de eletrólise mais longo (até 75 min) indica que a cinética da reação de conversão do nitrito não é instantânea. O nitrito está sendo consumido via redução ou oxidação a uma velocidade controlada pela densidade de corrente e pela disponibilidade de reagentes/superfície.

Análises cinéticas revelam que a concentração de intermediários nitrogenados, como o nitrito, exibe uma evolução gradual e lenta. Nos ensaios de EC, nota-se que os

níveis de nitrito podem elevar-se no início (caso ocorra a redução de nitrato) e somente declinam após intervalos extensos (por exemplo, 150 minutos), o que sugere que sua eliminação ou transformação depende da duração do processo e da formação de espécies coagulantes ou redutoras (Amarine et al., 2020).

Gráfico 12- Eficiência de remoção do nitrito para o lixiviado de Andradas



Fonte: o autor

Em face de eletrodos de Al, o nitrito pode ser reduzido a Amônia/Gás Nitrogênio (N₂) na superfície do cátodo (Redução Eletroquímica), processo que requer tempo para o acúmulo de carga elétrica e se compete com a evolução de H₂, ou oxidado a Nitrato (NO₃) na superfície do ânodo, um produto mais estável e de menor preocupação toxicológica como se vê nas Equações (12), (13) e (14) (Amarine et al., 2020; Ano et al., 2020):



A redução do nitrito ocorre em competição paralela com a redução da água no cátodo, que gera gás hidrogênio ($2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$) (Ano et al., 2020; Galvão; Beber De Souza; De Sousa Vidal, 2020). Esta reação secundária consome parte da carga elétrica aplicada, o que justifica a necessidade de tempos de tratamento mais

longos para atingir a conversão desejada das espécies nitrogenadas.

O pH ácido-neutro (3 a 5), sendo a região de melhor desempenho, sugere que as espécies iônicas do nitrogênio ou o comportamento do Al^{3+} na superfície são o fator influenciador. a condutividade iônica é geralmente maior em pH mais baixo devido à alta mobilidade do H^+ , o que favorece a eficiência da reação eletroquímica. Embora $\text{Al}(\text{OH})_3$ seja menos abundante em pH ácido, o cátion Al^{3+} livre e monômeros carregados positivamente ($\text{Al}(\text{OH})^{2+}$) são as espécies dominantes. Em meio ácido, observa-se a predominância do cátion livre Al^{3+} (até pH 3,5) e, à medida que o pH aumenta (até cerca de 5), formam-se complexos hidroxilados monoméricos e poliméricos com carga positiva, como $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ e $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ antes da precipitação do $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorfo (Galvão; Beber De Souza; De Sousa Vidal, 2020; Reátegui-Romero et al., 2020). A adsorção de NO_2^- (ânion) sobre essas espécies carregadas positivamente é favorecida por atração eletrostática, um mecanismo eficaz na faixa de pH onde o nitrito como ânion não sofre protonação significativa. O pH ácido evita totalmente a formação do ânion aluminato solúvel $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, ineficaz para a remoção.

A literatura sugere que a eficiência de remoção diminui com o aumento do pH (para a faixa alcalina) justamente porque, em pH básico, a superfície dos hidróxidos metálicos torna-se negativa, o que é desfavorável para a adsorção de ânions (Amarine et al., 2020; Ano et al., 2020). A queda na eficiência (concentração residual mais alta) para pH acima de 7, especialmente em tempos mais longos, pode ser reflexo da competição iônica ou da passivação do ânodo acelerada pelo excesso de OH^- . O gráfico de superfície direciona claramente a otimização para a eletro conversão em condições mais ácidas do que o esperado para a mera coagulação.

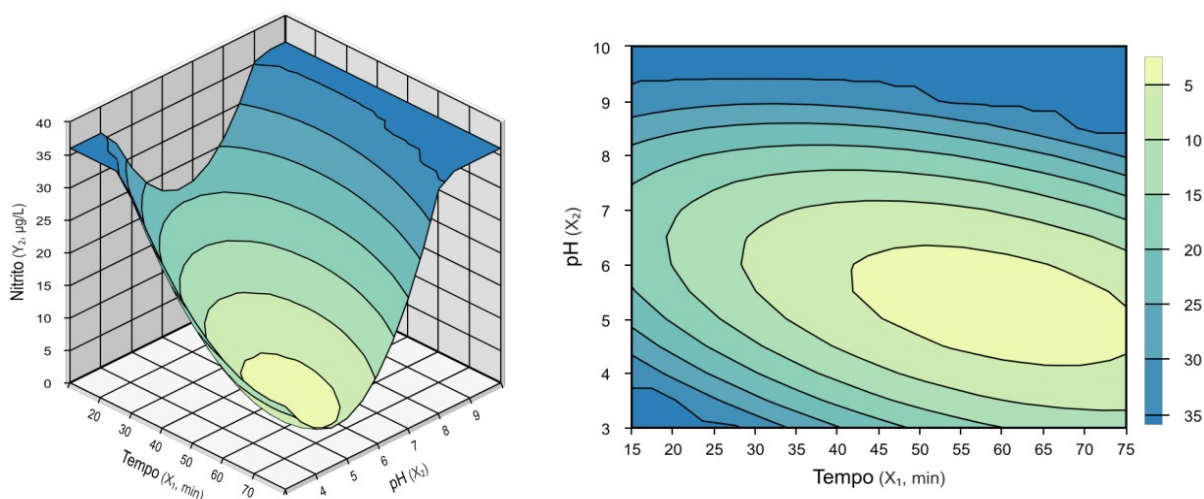
8.1.2.2 Análise qualitativa: Andradas

8.1.2.2.1 *Relação pH vs tempo (min)*

Como visto no Gráfico 13, o ponto de mínima concentração residual de NO_2^- (máxima eficiência), a área mais clara (concentrações menores que 5 mg/L), está

centrado em Tempo de Eletrólise (X_1): Aproximadamente entre 45 e 75 minutos e pH Inicial (X_2): Aproximadamente entre pH 4,5 e pH 6,5.

Gráfico 13- Superfície 3D e 2D dos efeitos do tempo e do pH na remoção do nitrito do lixiviado do aterro de Andradas



Fonte: do autor

Esta combinação de parâmetros se mostra mais favorável para o consumo do nitrito, seja por adsorção/coagulação ou por conversão eletroquímica. A dependência da concentração de NO_2^- nas variáveis X_1 e X_2 lança luz sobre os mecanismos de controle. O desempenho nesta faixa de pH é um indicativo da eficiência dos cátions monoméricos e poliméricos de alumínio. A faixa de pH entre 5,0 e 6,5 favorece a formação de espécies hidróxido-metálicas de Al^{3+} (como $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ e $\text{Al}(\text{OH})_3$) e polímeros catiônicos. Essas espécies carregadas positivamente são altamente eficazes para a neutralização de carga do ânion NO_2^- .

À medida que o pH aumenta a partir da faixa ácida ($\text{pH} > 4$), os íons Al^{3+} livres sofrem hidrólise progressiva formando espécies monoméricas como $[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}$ e $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$. É nesta faixa de pH (4,5 a 6,0) que ocorre a polimerização que leva à formação de policátions complexos antes da precipitação total do hidróxido amorfo (Sarpola, 2007; Zhao; Liu; Qu, 2009).

O processo de hidrólise do Al^{3+} produz uma variedade de espécies, incluindo o complexo Al_{13} (policátion de alumínio: $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$), que é de particular interesse para a EC devido à sua alta carga positiva (+7), o que o torna um agente de

neutralização de carga bastante eficiente, superior aos monômeros. O pH ótimo global (pH 5 a 6,5) está na região onde essas espécies catiônicas, com alta capacidade de desestabilização de coloides, são dominantes, ao invés do Al(OH)_3 amorfo (saturado em pH 5,5 a 8).

Ineficiência em pH Alcalino: A queda drástica de eficiência em $\text{pH} > 8$ é explicada pela formação do ânion aluminato solúvel (Al(OH)_4^-), ineficaz na coagulação/adsorção de NO_2^- e pode até causar repulsão eletrostática ou redissolução da camada de hidróxidos (Amarine et al., 2020; Liu; Zhao; Qu, 2010).

A necessidade de 45 a 65 minutos de eletrólise para máxima remoção do nitrito sugere que o processo é limitado pela massa e pela velocidade de reação.

É necessário um tempo mais longo para que o processo de dissolução anódica (controlado pela corrente) forneça a massa estequiométrica de Al^{3+} requerida para a adsorção/conversão de toda a concentração de nitrito. O nitrito, sendo um ânion pequeno e solúvel, demanda um tempo de contato e uma massa de coagulante maior do que contaminantes particulados.

O tempo de 45 a 65 min representa o ponto em que a interface eletrodo-solução alcança a saturação de reagente e o sistema atinge a máxima eficiência de intercâmbio de massa antes que os fenômenos de sobretratamento (saturação dos flocos, cisalhamento, aumento do custo energético) se manifestem (Galvão; Beber De Souza; De Sousa Vidal, 2020; Grecco; Souza; Zanoni, 2022; Mello et al., 2012; Panizza; Delucchi; Sirés, 2010). Em sistemas de EC, observou-se que tempos de operação ótimos situam-se frequentemente na faixa de 5 a 60 minutos, com indicações de saturação da eficiência antes de 60 minutos, dependendo da densidade de corrente (Kuokkanen et al., 2013). Otimização via metodologia de superfície de resposta confirmam essa janela temporal, identificando tempos ótimos de eletrólise em torno de 67 minutos para a máxima remoção de DQO (43%) em lixiviados, sugerindo que tempos nessa magnitude são necessários para garantir a formação suficiente de flocos de hidróxido (Ogedey; Tanyol, 2017).

O formato elíptico e inclinado da região ótima indica uma interação clara entre as variáveis. Embora a eficiência do processo de EC não seja tipicamente alta para a

totalidade da DQO de lixiviados (que contém frações refratárias), ela é muito eficaz para a remoção de nitrogênio. A remoção de nitrito via adsorção/coagulação é um mecanismo primário de remoção de nitrogênio na fase líquida.

O ponto de melhor coagulação (pH 5,0 - 6,5), em termos termodinâmicos, permite a formação de Al^{3+} livre (favorecido em pH < 4,5) e a massa precipitada de $Al(OH)_3$ (favorecida em pH > 7,5). O ótimo em pH 5,5 é o ponto onde se obtém a maior densidade de coagulantes com maior reatividade.

O tempo prolongado (45-65 min) implica em um aumento direto no custo energético e no consumo de eletrodo, que deverá ser avaliado a fim de se saber se há viabilidade econômica para tal prática (Bergamasco et al. 2024b, p. 235). Cada local tem um valor para o kWh consumido, mas a relação específica kWh/kgNO₂⁻ deve ser estudada para determinar o limite temporal do processo (Galvão; Beber De Souza; De Sousa Vidal, 2020; Panizza; Delucchi; Sirés, 2010). Em adição a isso, a operação em pH ácido (pH ≈ 5,5) pode levar a um pH final de descarte que excede a legislação, e, ao risco de Al^{3+} residual elevado (por redissolução).

8.1.2.2.2 *Relação corrente (a) vs tempo (min)*

O ponto de mínima concentração residual de nitrito (máxima eficiência) está localizado onde o tempo de ensaio (X_1) está entre 30 e 45 minutos e a corrente elétrica (X_3) entre 1,8 A e 2,5 A.

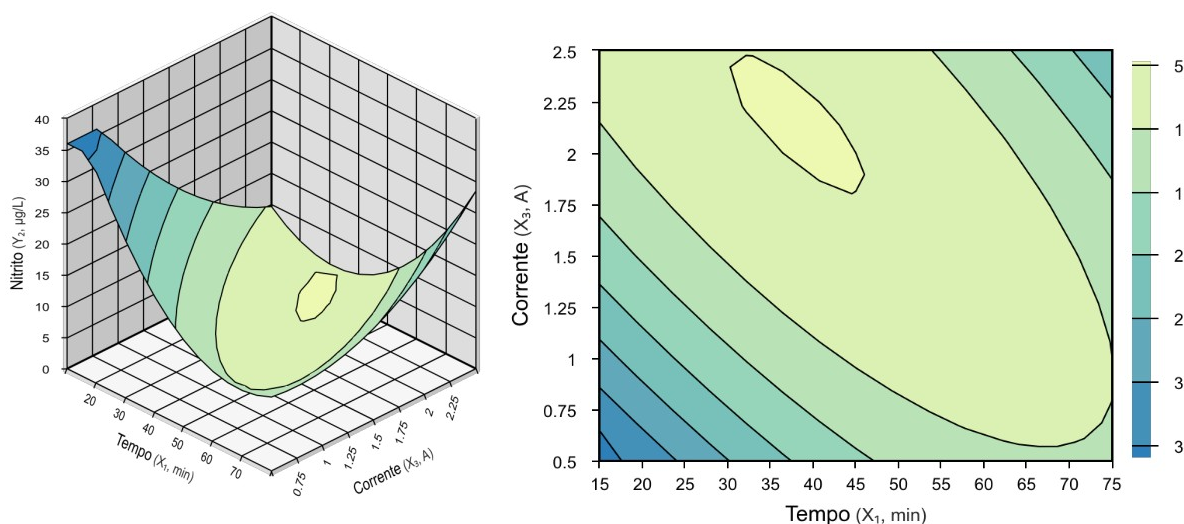
No Gráfico 14, a região de mínimo define a combinação ideal de massa de reagente produzido pelos eletrodos (Al^{3+}) e tempo de reação/contato. A necessidade de alta corrente e tempo otimizado é sustentada pela cinética de dissolução do ânodo. A localização do pico de eficiência na corrente mais alta (1,8 A a 2,5 A) é o fator mais dominante e estatisticamente significativo.

Conforme a Lei de Faraday, como visto, a alta corrente maximiza a taxa de dissolução anódica de alumínio, liberando uma massa de coagulante (Al^{3+} e seus hidroxo-complexos) em um curto período. A remoção do nitrito, seja por adsorção, coprecipitação ou conversão eletroquímica, é, portanto, afetada pela quantidade de

carga elétrica fornecida.

A alta corrente também aumenta a taxa de geração de bolhas de hidrogênio no cátodo (Sahu, 2019). Essas bolhas facilitam a flotação dos flocos formados e fornecem a agitação ideal para o contato reagente-polvente (Hassani et al., 2016; Holt; Barton; Mitchell, 2005), além de limpar a superfície do eletrodo evitando-se a passivação. O ponto ótimo (corrente alta e tempo intermediário) representa a combinação mais eficiente para se atingir a carga elétrica mínima necessária para oxidar ou consumir o nitrito, no entanto, prolongar o tempo além do necessário (tempo intermediário) em correntes altas não resulta em ganho proporcional de remoção e aumenta drasticamente o custo operacional e o desgaste dos eletrodos (Amarine et al., 2020; Núñez et al., 2023). As regiões de baixa corrente ($I < 1,0$ A) exibem alta concentração residual (tons azuis), independentemente do tempo (mesmo a 75 min). Isso confirma que a taxa de geração de Al^{3+} é muito baixa para ser estequiometricamente eficaz (Sahu, 2019).

Gráfico 14- Superfície 3D e 2D dos efeitos do tempo e da corrente elétrica na remoção do nitrito do lixiviado do aterro de Andradas



Fonte: do autor

A delimitação do tempo ótimo entre 35 e 45 minutos deve ser considerado para a otimização operacional. O tempo de eletrólise é elementar para garantir o contato adequado e o crescimento dos flocos. O nitrito, sendo uma espécie solúvel, requer um tempo de reação suficiente para a adsorção e/ou conversão, que é normalmente mais

lenta que a mera desestabilização de sólidos suspensos.

Após o tempo ótimo, a ineficiência ou saturação na região de alta corrente ($X_1 > 45$ min) sugere o início de mecanismos de inibição/degradação. O excesso de geração de hidrogênio em alta corrente pode causar o cisalhamento hidráulico dos flocos ou a saturação das superfícies de adsorção (Galvão; Beber De Souza; De Sousa Vidal, 2020; Galvão; De Souza; Vidal, 2020; Ogedey; Tanyol, 2017). Além disso, em casos de corrente muito alta aplicada, a remoção rápida de hidróxidos metálicos pode causar uma baixa na probabilidade de colisão entre poluente e coagulante, prejudicando a eficiência do processo (Ogedey; Tanyol, 2017).

A tendência de aumento na concentração residual (ou, pelo menos, a não melhoria da eficiência) em tempos muito longos ($X_1 > 50$ min) na mesma faixa de alta corrente (região superior direita) sugere mecanismos de saturação ou inibição.

A demanda de nitrito é satisfeita, e o Al^{3+} em excesso ou o acúmulo de subprodutos competidores não aprimoram a remoção, gastando energia inutilmente. Aumentar a corrente acima de um valor ótimo não resulta em melhoria da eficiência, pois uma quantidade suficiente de flocos já está disponível para a coagulação do poluente presente. O excesso de íons não encontra contra-íons para neutralizar e acaba precipitando como hidróxido amorfo "vazio", sem contribuir para a remoção e representando um desperdício de eletrodo e energia (Galvão; De Souza; Vidal, 2020)

O tempo excessivo de agitação pelas bolhas geradas em alta corrente pode induzir o cisalhamento e a quebra dos flocos ou a redução do nitrito para amônia ($NO_2^- \rightarrow NH_4^+$), cujas concentrações não são removidas por EC de forma eficiente ou são contaminantes que permanecem no efluente.

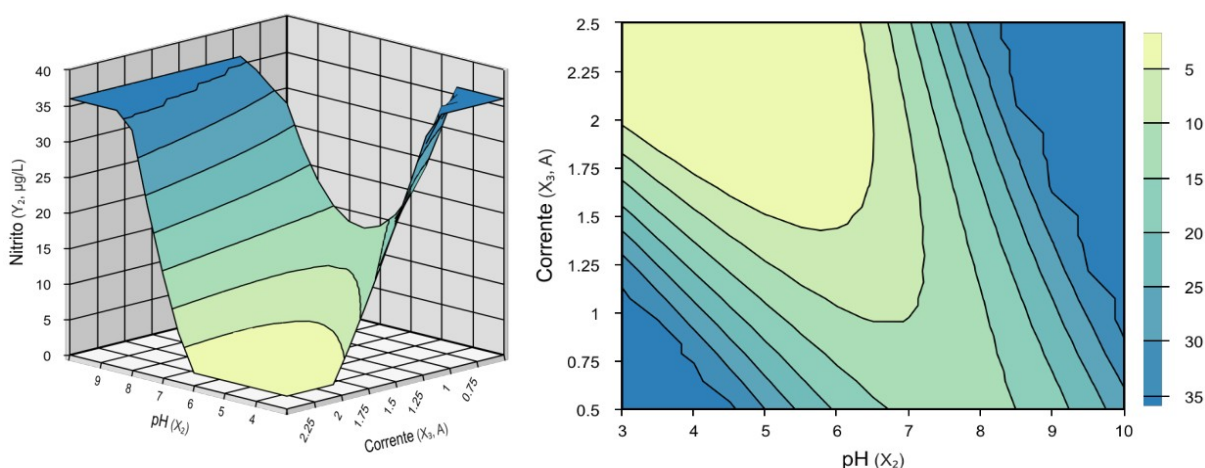
8.1.2.2.3 *Relação pH vs corrente (a)*

A região de máxima eficiência de remoção/conversão de nitrito está concentrada na porção superior esquerda e delimitada por: pH Inicial (X_2) - pH 3,0 a pH 6,5 e corrente elétrica (X_3) - alta corrente (1,5 A a 2,5 A) (Gráfico 15).

Esta combinação de parâmetros define o equilíbrio entre a química da solução

(pH) e a geração de coagulantes (corrente). A maneira como o pH e a corrente interagem para maximizar a remoção de nitrito sugere que o processo é regido pelo mecanismo de neutralização de carga e adsorção seletiva. Essa faixa de pH (3,0 a 6,5) é o ponto de inflexão da especiação do coagulante de alumínio e o controle da eletroquímica. O pH inicial determina a especiação dos coagulantes de alumínio. A faixa ótima de pH 3 a 6,5 é um indicador de que o mecanismo de remoção é primariamente adsorção e neutralização de carga do nitrito.

Gráfico 15- Superfície 3D e 2D dos efeitos do pH e da corrente elétrica na remoção do nitrito do lixiviado do aterro de Andradas.



Fonte: o autor

Nessa faixa o pH maximiza a formação de espécies hidróxido-metálicas de alumínio altamente carregadas, como $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ e $\text{Al}(\text{OH})_3$, bem como os polímeros solúveis de Al^{3+} (como o cátion conhecido por *Keggin- Al_{13}*), que são os mais eficazes para a neutralização da carga aniônica do nitrito (Sarpola, 2007; Zhao; Liu; Qu, 2009). O NO_2^- é eficientemente removido por atração eletrostática e adsorção na superfície positiva desses hidróxido-complexos e polímeros catiônicos.

O pH de ótimo está ligeiramente abaixo do ponto de carga zero (PZC) típico para o hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$), mantendo os flocos com uma carga líquida positiva (ou próxima de zero), favorecendo a adsorção de ânions (NO_3^- , NO_2^-). Para o hidróxido de alumínio amorfo, o PZC situa-se geralmente em torno de pH 8-9. Operar na faixa de pH 3 a 6,5 garante que os flocos apresentem um potencial zeta positivo,

favorável para a adsorção de ânions e desestabilização de coloides carregados negativamente (Hakizimana et al., 2017b). Em contraste, em pH alcalino, a superfície torna-se negativa e a formação de aluminato ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$) impede a adsorção, resultando em repulsão eletrostática (Ano et al., 2020).

A alta corrente anula a ineficiência de tempos curtos ao saturar a demanda de reagente, essa premissa é validada pela relação direta entre a corrente aplicada e a taxa de geração de íons metálicos. Ao utilizar-se metodologia de superfície de resposta para a remoção de nitratos (que quimicamente se comportam de forma similar aos nitritos na interação com Al), foi determinado que uma intensidade de corrente próxima de 1,80 A representa uma condição ótima. Neste ponto, a geração de coagulante é suficiente para maximizar a remoção (cerca de 73,8% a 82%) sem incorrer em gastos energéticos (Ano et al., 2020). Portanto, a corrente em questão assegura a máxima taxa de dissolução anódica, garantindo que a concentração de Al^{3+} atinja o nível estequiométrico necessário para complexar todo o nitrito presente na amostra no tempo ideal (Al-Marri et al., 2023; Galvão; De Souza; Vidal, 2020).

A região de ótimo atinge um ponto de saturação, onde o nitrito não é o fator limitante; a limitação passa a ser o tempo de contato e a eficiência do processo de separação (eletroflotação/sedimentação). As áreas escuras ($> 25 \text{ mg/L}$) indicam o domínio de mecanismos inibitórios, principalmente fora da faixa de pH ótimo. A ineficiência na faixa alcalina, mesmo com alta corrente, é o resultado da formação do ânion aluminato solúvel ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$), pois quando o pH se eleva para faixas alcalinas (geralmente $\text{pH} > 8,5$ ou $9,0$), os precipitados de hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$), que são os principais responsáveis pela remoção de poluentes via varredura e adsorção, sofrem redissolução (Núñez et al., 2023). Reátegui-Romero *et al.*, (2020), destacam que remoções muito pobres são encontradas em meio alcalino (>10) devido ao caráter anfótero do $\text{Al}(\text{OH})_3$, levando à formação do aluminato solúvel. Esta espécie anula a carga positiva necessária para a atração eletrostática e resulta em baixa capacidade de coagulação/adsorção. O excesso de OH^- gerado na reação catódica de evolução de hidrogênio acelera essa complexação, mesmo que inicialmente o pH fosse adequado (Fernandes et al., 2015; Galvão; Beber De Souza; De Sousa Vidal, 2020).

Em correntes abaixo de 1,0 A, a ineficiência é uniforme em quase todo o pH (com exceção do pH muito ácido), isso reitera que, apesar do pH ser quimicamente ideal, a massa de Al^{3+} é insuficiente para atingir a estequiometria necessária à remoção total do nitrito (Írdemez et al., 2006).

8.1.3 Comparativo: Poços de Caldas e Andradas

O maior destaque é das variáveis que governam o processo em cada localidade: as análises gráfica e estatística dos resultados de Poços de Caldas apontam para uma dependência dupla. A eficiência máxima foi atingida em pH ácido (3-5) e tempos estendidos (35-75 min). Isso sugere um mecanismo de oxidação química e redução catódica lenta. A necessidade de tempo prolongado indica que a cinética de conversão é o que está refreando o processo, possivelmente devido à competição com outras espécies redutoras presentes no lixiviado de Poços de Caldas. Em Andradas, a modelagem da remoção no lixiviado revelou uma interação forte e significativa entre pH e Corrente (X_2X_3). O sistema respondeu vigorosamente ao aumento da densidade de corrente, atingindo o ótimo em corrente alta (2,0-2,5 A) e pH ácido-neutro (5,0-6,5). Diferentemente da remoção no efluente de Poços, onde o tempo foi decisivo, para o efluente de Andradas a influência da corrente foi determinante para saturar a demanda de coagulante (Al^{3+}) e oxidantes, superando rapidamente as barreiras cinéticas.

8.1.3.1 Complexidade da modelagem

Um ponto de convergência metodológico, mas com interpretações distintas, é a questão da Falta de Ajuste: o lixiviado de Andradas apresentou falta de ajuste significativa (p -valor = 0,0027), indicando que a superfície de resposta é mais complexa do que um modelo quadrático pode descrever. Isso sugere a presença de efeitos de ordem superior (cúbicos) ou interações não-lineares intensas, típicas de sistemas onde múltiplas reações concorrentes (oxidação, redução, adsorção) ocorrem

simultaneamente sob alta corrente. A falta de ajuste do modelo de Poços de Caldas, embora seja menos significativa que o de Andradas (p -valor = 0,0743), ainda abre a discussão sobre a "necessidade de validação da conversão de nitrogênio" e a sugere investigar se produtos (NO_3^- , NH_4^+) alinham-se com a complexidade observada no lixiviado de Andradas. Ambos os casos apontam para a limitação dos modelos polinomiais simples em capturar a totalidade da dinâmica do nitrogênio em lixiviados.

8.1.3.2 Convergência no pH ótimo

Apesar das diferenças cinéticas, ambos os estudos convergem para uma janela ótima de pH entre 5,0 e 6,5. Isto valida o princípio físico-químico da EC com alumínio: nesta faixa, maximiza-se a presença de espécies catiônicas hidrolisadas (AlOH^{2+}) que neutralizam e adsorvem ânions, ao mesmo tempo em que se favorece a estabilidade de oxidantes clorados (HOCl) gerados. Tanto no efluente de Poços de Caldas quanto no de Andradas, o desvio para a alcalinidade ($\text{pH} > 8$) resultou em perda de eficiência devido à formação de aluminatos solúveis ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$).

Essa comparação sugere duas rotas de remoção de nitrito via EC: para o lixiviado de Poço de Caldas, uma rota focada em tempos de residência longos para permitir a evolução de reações mais lentas. Para o de Andradas, uma focada na aplicação de alta densidade de corrente para vencer barreiras cinéticas através da saturação de coagulantes.

Ambas as situações, no entanto, dependem do controle de pH na faixa levemente ácida (5,0-6,0), estabelecendo este parâmetro como o controlador do processo para diferentes lixiviados.

8.2 NITRATO: POÇOS E ANDRADAS

O nitrato (NO_3^-), forma mais oxidada e estável do nitrogênio em meios aquosos, é um contaminante considerável em lixiviados de aterros sanitários devido à sua alta solubilidade e potencial de contaminação de águas subterrâneas, não tanto quanto o

nitrito. Diferentemente de outras espécies nitrogenadas, como a amônia e o nitrito, cuja remoção pode ser favorecida por mecanismos rápidos de oxidação ou volatilização, o nitrato apresenta uma inércia química considerável (Ano et al., 2020). Sua mitigação em processos eletroquímicos exige a superação de barreiras cinéticas significativas, demandando condições operacionais específicas que favoreçam a redução catódica a nitrogênio gasoso ou amônia, competindo frequentemente com a reação de evolução de hidrogênio (Amarine et al., 2020; Ano et al., 2020).

A presente investigação avaliou a influência das variáveis tempo de eletrólise (X_1), pH inicial (X_2) e corrente elétrica (X_3) sobre a concentração residual de nitrato. A análise dos lixiviados provenientes de Poços de Caldas e Andradas apresentou modelagens distintas, refletindo a heterogeneidade das matrizes. Para o lixiviado de Poços de Caldas, foi possível ajustar um modelo quadrático ($R^2 = 63,53\%$), estatisticamente significativo (p -valor = 0,0036), que identificou o pH e a corrente como fatores determinantes, além de confirmar a influência não linear do tempo. A ausência de falta de ajuste significativa validou a estrutura funcional proposta, permitindo inferências seguras sobre os mecanismos de adsorção e redução eletroquímica.

O lixiviado de Andradas apresentou um comportamento mais refratário, sendo adequadamente descrito por um modelo linear simples onde apenas o tempo de eletrólise (X_1) mostrou-se estatisticamente expressivo (p -valor = 0,0243). Embora o coeficiente de determinação tenha sido modesto ($R^2 = 27,87\%$), a validação pelo teste de falta de ajuste confirmou que a relação linear é a representação matemática correta para a região experimental estudada, indicando que a variabilidade residual decorre de ruídos do processo e não de falhas na modelagem. Este resultado destaca a predominância da cinética temporal sobre os efeitos de pH e corrente para esta matriz específica, sugerindo um mecanismo de remoção lento e constante.

A comparação entre os dois estudos de caso evidencia que a eficiência da EC na remoção de nitrato não é universal, mas estritamente dependente das características físico-químicas de cada efluente. Enquanto o modelo para o lixiviado de Poços de Caldas permitiu a otimização via ajuste de múltiplos parâmetros, o modelo para o efluente de Andradas demonstrou ser controlado pela cinética de

reação. Essa dicotomia reforça a necessidade de abordagens adaptativas no tratamento de lixiviados para identificar se a estratégia deve focar na intensificação das condições de reação (corrente/pH) ou simplesmente na extensão do tempo de contato.

8.2.1 Análise estatística

8.2.1.1 Análise estatística: nitrato do lixiviado de Poços de Caldas

O modelo de regressão referente ao nitrato de Poços de Caldas apresenta o modelo ajustado da Equação 15, conforme a Tabela 29 e um $R^2 = 63,53\%$.

$$Y = 14,05 + 2,39X_2 - 1,28X_3 - 1,08X_1^2 \quad (15)$$

Tabela 29 - Fatores do modelo de regressão: Nitrato/Poços de Caldas

Variável	Estimativa	Desvio Padrão	t	Pr(> t)
(Intercepto)	14,0492	0,7420	18,9348	0,0000
X_2	2,3858	0,6099	3,9115	0,0018
X_3	-1,2773	0,6099	-2,0942	0,0564
X_1^2	-1,0760	0,6254	-1,7206	0,1090

Fonte: o autor

Averiguou-se se o modelo de regressão contribui significativamente para a explicação da variabilidade da concentração de Nitrato e vê-se, na Tabela 30, que o valor $F_{Calc}=7,5488$ foi obtido e o p -valor associado é 0,0036 ($\ll 0,10$), portanto, o modelo de regressão é significativo e possui boa capacidade preditiva onde pelo menos um dos termos incluídos (linear ou quadrático) influencia a concentração de Nitrato.

Tabela 30 - ANOVA: Nitrato/Poços de Caldas

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Quadrado Médio (QM)	F_{Calc}	p-valor
Regressão	114,9552	3	38,3184	7,5488	0,0036
Resíduos	65,9891	13	5,0761	NA	NA

(continua)

				(conclusão)	
Falta de Ajuste	61,3076	11	5,5734	2,3811	0,3328
Erro Puro	4,6815	2	2,3407	NA	NA
Total	180,9443	16	NA	NA	NA

Fonte: o autor

Em estudos de otimização de processos, como o tratamento de lixiviados, um R^2 de 63,53% é considerado um bom ajuste, indicando uma capacidade preditiva moderada a forte, embora ainda reste uma parte da variação não explicada, possivelmente atribuída ao erro inerente ou à ausência de variáveis de maior ordem.

Na Tabela 30, vê-se que o $F_{\text{calculado}}$ para falta de ajuste é 2,3811, com um p -valor de 0,3328, o que demonstra que a falta de ajuste não é significativa e confirma que a estrutura matemática do modelo de regressão, mesmo reduzida, consegue representar adequadamente a relação entre as variáveis e a resposta Nitrato na região experimental, sendo a variação não explicada indistinguível do erro puro.

A análise estatística reforça que o modelo quadrático proposto é validado em tanto pela significância das variáveis incluídas, que explicam de forma consistente a variação da concentração de Nitrato, quanto pela fidelidade estrutural, não havendo necessidade de recorrer a modelos de ordem superior. E ainda, o baixo valor de QM_{EP} (2,3407) evidencia uma boa repetibilidade do processo e sustenta que as discrepâncias entre os dados observados e os valores preditos decorrem essencialmente do erro experimental e não de inadequações na escolha da equação.

O modelo ajustado para o Nitrato é estatisticamente adequado e confiável e pode ser empregado para analisar a superfície de resposta a fim de determinar as condições ótimas de tratamento na faixa estudada.

8.2.1.2 Análise estatística: nitrato do lixiviado de Andradadas

Segundo a Tabela 31, o modelo foi ajustado para a Equação 16, apresentando um R^2 igual a 27,87%:

$$Y = 1,21 - 0,35X_1 \quad (16)$$

Tabela 31 - Fatores do modelo de regressão: Nitrato/Andradas.

Variável	Estimativa	Desvio Padrão	t	Pr(> t)
(Intercepto)	1,2071	0,1234	9,7784	0,0000
X ₁	-0,3526	0,1418	-2,4866	0,0243

Fonte: o autor

A análise estatística do modelo de regressão proposto para a concentração de Nitrato (Y), relaciona a resposta ao efeito linear da variável X₁ (Tempo) e da Tabela 32, tira-se que F_{calculado} (6,1832) resulta em um p-valor de 0,0243. Portanto, rejeita-se que o coeficiente linear de X₁ é nulo.

Tabela 32 - ANOVA: Nitrato/Andradas

Varição	Soma dos Quadrados (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Quadrado Médio (QM)	F _{Calc}	p-valor
Regressão	1,6961	1	1,6961	6,1832	0,0243
Resíduos	4,3890	16	0,2743	NA	NA
Falta de Ajuste	3,3178	13	0,2552	0,7148	0,7126
Erro Puro	1,0712	3	0,3571	NA	NA
Total	6,0851	17	NA	NA	NA

Fonte: o autor

A análise destaca a relevância estatística do fator Tempo (X₁) na determinação da concentração de nitrato, confirmando-o como variável determinante na dinâmica do contaminante e de grande valor para o planejamento e otimização da operação. O coeficiente negativo ($\beta_1 = -0,3526$) sugere que o aumento do tempo de ensaio favorece a redução e/ou transformação do nitrato. Enquanto o valor de R² é justificado pela significância do modelo e pela natureza ruidosa da matriz estudada, sugerindo a necessidade de incorporar termos de ordem superior, como efeitos quadráticos (X₁²) e interações (X₁X₂ ou X₁X₃), ou mesmo a inclusão de outros fatores importantes que ainda não foram considerados na estrutura linear simples.

A validade do modelo foi confirmada pela comparação entre a variância inexplicada devida à falta de ajuste (QM_{FA}) e o erro puro experimental (QM_{EP}), cujo p-valor de 0,7126, superior ao nível de significância, demonstra que a falta de ajuste não é significativa e que a estrutura linear adotada é funcionalmente adequada na região experimental, sendo o desvio entre os dados observados e os valores preditos

estatisticamente, indistinguível do erro puro de repetibilidade.

Destaca-se a evidência de que a variação nos resíduos não contém uma estrutura preditiva além do ruído do processo, reforçando que o modelo linear embora simples, é o mais apropriado e estatisticamente correto para descrever a forma funcional na região estudada.

O modelo de regressão para o Nitrato (Y) é estatisticamente significativo e funcionalmente adequado. O modelo valida o efeito do Tempo (X_1) e fundamenta a análise subsequente. O R^2 , conjugado à significância da regressão e à adequação funcional, indica claramente que o futuro esforço de remodelagem deverá focar na identificação de termos quadráticos e interativos que não comprometam a estrutura validada do modelo.

8.2.2 Análise qualitativa

8.2.2.1 Análise qualitativa: nitrato do lixiviado de Poços de Caldas

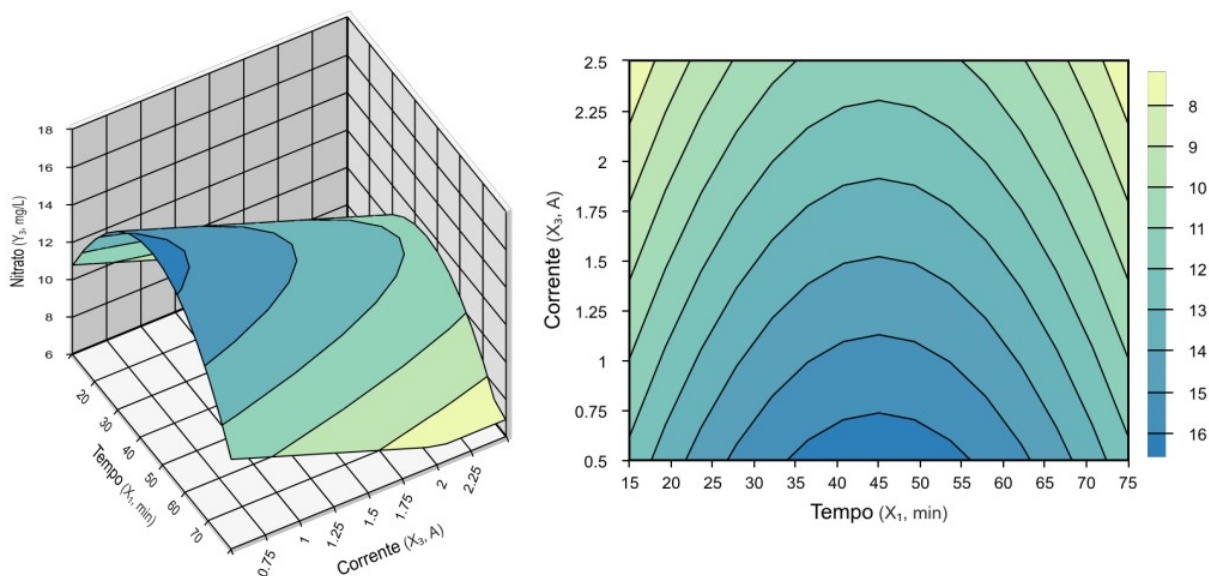
8.2.2.1.1 Relação corrente (a) vs tempo (min)

Vê-se no Gráfico 16, que a concentração diminui à medida que o tempo ou é muito baixo (15-20 min) ou é muito alto (70-75 min). Isso sugere que o processo de degradação/remoção de nitrato não é um simples decaimento exponencial. Pode haver uma reação intermediária ou um mecanismo de remoção competitivo que atinge sua maior eficiência nesses tempos extremos (muito curtos ou muito longos), enquanto no tempo intermediário o processo atinge um pico indesejado de concentração, talvez por uma reação colateral ou saturação inicial de algum reagente antes que a reação principal de remoção se estabeleça completamente.

O ponto de melhor desempenho (menor concentração) está nas regiões de Corrente (X_3) alta (próximo a 2,5 A) e Tempo (X_1) muito curto (≈ 15 a 25 min) ou muito longo (≈ 65 a 75 min). A operação com alta corrente por um período curto (≈ 20 min)

pode estar promovendo uma desnitrificação eletroquímica direta e rápida ou a formação de espécies oxidantes altamente reativas (como o Cl_2 , se houver cloretos) que atacam o nitrato antes que outras reações colaterais ou o equilíbrio do sistema se estabeleçam.

Gráfico 16- Superfície 3D e 2D dos efeitos da corrente (A) e do tempo (min) na remoção do nitrato do lixiviado do aterro de Poços de Caldas.



Fonte: o autor

A operação com alta corrente por um período longo (≈ 70 min) pode ter passado pelo pico de concentração (40-50 min), e agora o tempo prolongado permite que a reação secundária ou catalítica de remoção se torne dominante, consumindo o nitrato que se formou ou se acumulou inicialmente. Talvez a regeneração de um catalisador ou a decomposição de um intermediário indesejado seja lenta.

O pico indesejado de concentração no meio pode ser a formação temporária de um intermediário de oxidação/redução (como o nitrito), que é ainda mais reativo, mas cujo acúmulo temporário é medido como nitrato pelo método analítico, ou um subproduto que só é quebrado após um tempo significativamente maior. Evitar a janela de 35 a 55 minutos mantém baixas as concentrações de nitrato.

Economicamente, seria mais interessante utilizar a menor faixa de tempo, pois o processo seria mais rápido e mais barato, mas analisando cada extremo, observa-

se que o ponto de ótimo desempenho de Tempo Baixo (≈ 20 min) está muito próximo da região de máxima concentração indesejada (≈ 40 min).

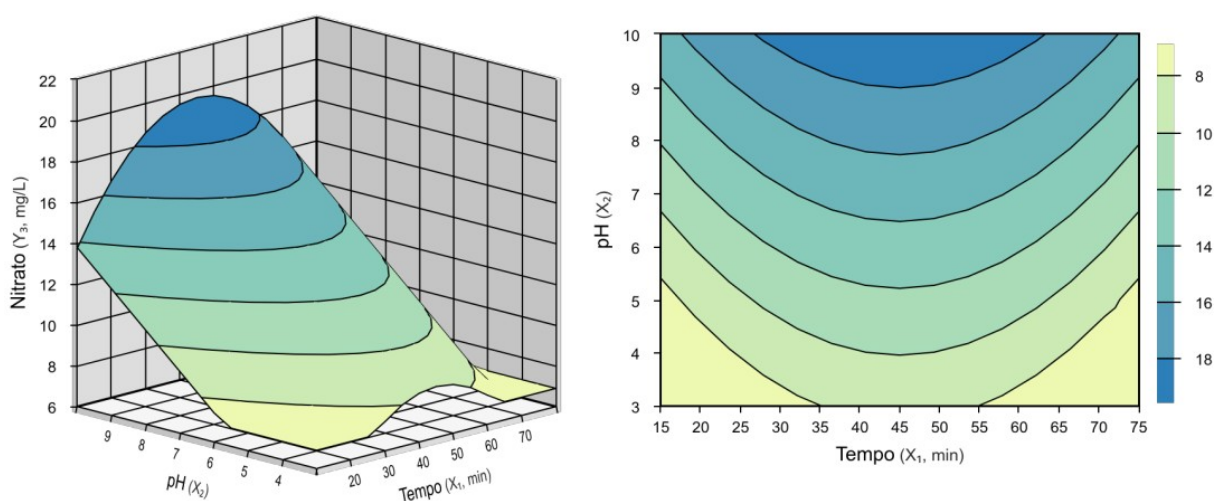
A curva de nível é íngreme ao redor de 20 minutos. Isso significa que pequenas variações na matriz do lixiviado (ex.:pH, condutividade, presença de outros contaminantes) ou no controle do tempo/corrente podem colocar o processo no pico indesejado de concentração, resultando em um lixiviado fora do padrão legal de descarte.

Já a região referente ao ensaio mais demorado está longe do pico indesejado (≈ 40 min). As curvas de nível são mais planas nesta extremidade. Isso significa que o processo nesta região é muito menos sensível a variações operacionais. Se o processo rodar por 65 min ou 75 min, ou se a corrente oscilar um pouco, o resultado da concentração de nitrato permanecerá na faixa de baixa concentração (amarela/verde).

Ou seja, apesar de o custo operacional direto ser menor para 20 minutos, o custo de risco de falha é muito maior. O regime de 70 minutos, embora tenha um custo operacional direto maior, oferece uma margem de segurança maior, tornando-o o mais confiável e estável economicamente total a longo prazo, pois minimiza a chance de operações de retrabalho.

8.2.2.1.2 Relação pH vs tempo (min)

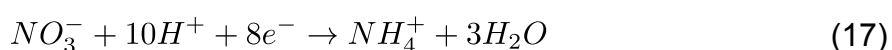
A topologia do Gráfico 17 revela um padrão de rampa acentuada em relação ao eixo do pH, indicando uma dependência termodinâmica para a remoção deste ânion. O Nitrato apresenta um comportamento unidirecional: a eficiência é máxima (concentração mínima, região amarela) exclusivamente em pH ácido, degradando-se Gráfico 17- Superfície 3D e 2D dos efeitos do pH e do tempo (min) na remoção do



longo do eixo do pH, definindo a acidez (pH 3,0 – 5,0) como uma pré-condição essencial para o tratamento efetivo deste ânion, enquanto a região alcalina (pH > 8,0) se mostra proibitiva para o processo, resultando em altas concentrações residuais (região em azul escuro, > 18 mg/L).

A zona de máxima eficiência (região amarela, concentração < 8 mg/L) concentra-se estritamente na base do gráfico, o que se explica pela demanda estequiométrica de prótons (H^+) para a redução eletroquímica do nitrato.

A reação de redução do nitrato no cátodo, seja para a formação de nitrogênio gasoso (desnitrificação) ou para a conversão em amônia, consome íons de hidrogênio intensamente, de acordo com a Equação 17:



A alta disponibilidade de prótons em pH ácido desloca o equilíbrio dessas reações para a direita, favorecendo a conversão da espécie oxidada. À medida que o pH sobe para patamares alcalinos (topo do gráfico), a escassez de H^+ inibe cineticamente a redução, resultando na permanência do nitrato na solução.

A remoção por adsorção nos flocos de alumínio também demonstrou dependência do pH, atuando simultaneamente à via eletroquímica.:

- Em pH entre 3,0 e 5,0: O alumínio hidrolisa-se formando espécies monoméricas e poliméricas predominantemente catiônicas (Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$). Como o nitrato é um ânion, ocorre uma forte atração eletrostática com os coágulos positivos, favorecendo sua adsorção e remoção por varredura na etapa de separação.
- Em pH maior que 8,0: A superfície dos flocos torna-se negativa devido à formação de aluminatos ($Al(OH)_4^-$) ou à desprotonação dos hidróxidos amorfos. A repulsão eletrostática entre o coagulante negativo e o ânion nitrato impede a adsorção, explicando a ineficiência (cor azul) observada na parte superior do gráfico.

A curvatura suave das isolinhas ao longo do eixo do Tempo (X_1) sugere que esta variável é secundária frente à imposição do pH. Na região ótima (pH ácido), a

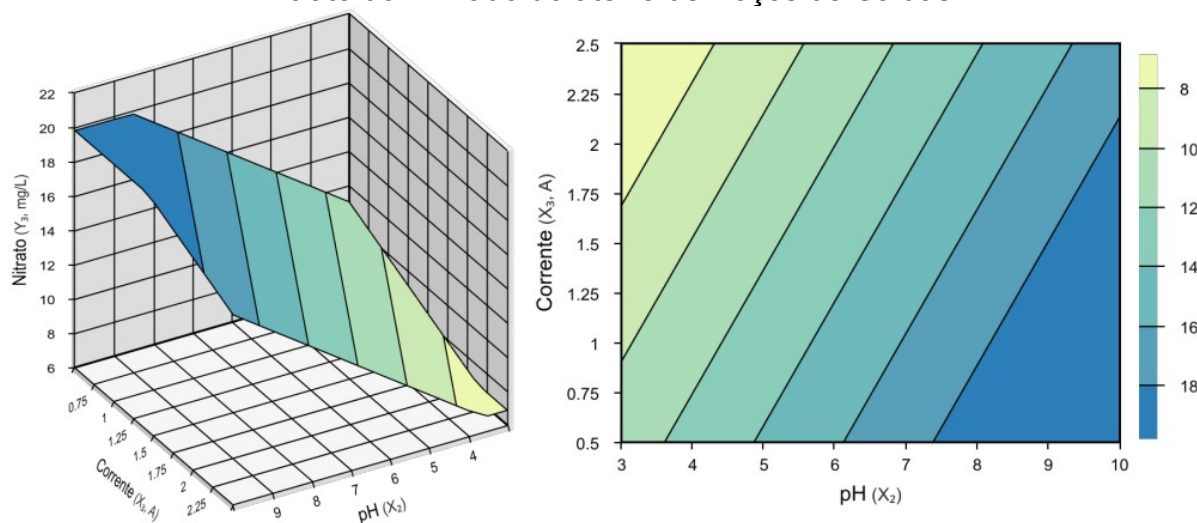
concentração de nitrato permanece abaixo dos 10mg/L ao longo de todo o intervalo de tempo, indicando que as reações de redução e adsorção são rápidas o suficiente ou que o equilíbrio é atingido precocemente. A perda de eficiência em tempos muito longos na região alcalina (azul escuro à direita) é possivelmente agravada pelo fato de que em meio alcalino os compostos presentes adquirem cargas negativas em suas superfícies, repelindo os ânions de nitrato (Ano et al., 2020; Ives, 1983).

A análise explicita que a remoção de nitrato via EC é um processo estritamente dependente do pH. A estratégia operacional deve priorizar a acidificação do lixiviado (pH inicial < 5,0) para ativar simultaneamente os mecanismos de redução catódica (química) e adsorção eletrostática (física). Operar em pH neutro ou alcalino inviabiliza o tratamento deste parâmetro específico.

8.2.2.1.3 Relação corrente (a) vs pH

A superfície de contorno ilustrada no Gráfico 18 apresenta a concentração residual de nitrato em função da interação entre o pH inicial (X_2) e a Corrente Elétrica (X_3). As linhas diagonais paralelas revelam que ambas as variáveis exercem influência significativa sobre o processo, atuando de forma complementar para definir a eficiência final.

Gráfico 18- Superfície 3D e 2D dos efeitos do pH e da Corrente (A) na remoção do nitrato do lixiviado do aterro de Poços de Caldas.



Fonte: o autor

O gradiente horizontal (eixo X) revela que a eficiência é drasticamente superior em pH ácido (3,0 a 5,0). Nesta região, observam-se as menores concentrações residuais (amarelo claro), independentemente da corrente aplicada (embora melhor com correntes altas).

Este comportamento é consistente com a termodinâmica da redução de nitrato, que é uma reação consumidora de prótons. A abundância de íons H^+ em meio ácido desloca o equilíbrio de redução catódica ($NO_3^- \rightarrow NH_4^+ / N_2$) para a direita, favorecendo a conversão do poluente. Além disso, em $pH < 5,0$, a superfície dos flocos de alumínio (se formados) ou dos polímeros catiônicos é positiva, maximizando a adsorção eletrostática do ânion nitrato.

O gradiente vertical (eixo Y) indica que o aumento da corrente elétrica melhora a eficiência. A corrente atua gerando coagulantes, pois intensifica não só a dissolução de Al^{3+} , aumentando a densidade de sítios de adsorção para o nitrato, mas também aumenta a taxa de transferência de elétrons no cátodo e a geração de cloro ativo no ânodo (oxidação indireta de intermediários como nitrito e amônia, impedindo a reversão para nitrato).

Na situação de baixa corrente e alto pH, a escassez de prótons inibe a redução, a carga negativa dos aluminatos repele o nitrato, e a baixa corrente não gera coagulante ou gás suficiente para promover separação física ou conversão química significativa.

A análise confirma que a remoção de nitrato via EC exige um regime de alta energia em meio ácido. A operação deve focar na manutenção do $pH < 5,0$ e na aplicação de correntes acima de 1,75 A para garantir a máxima eficiência.

8.2.2.2 Análise qualitativa: nitrato do lixiviado de Andradas

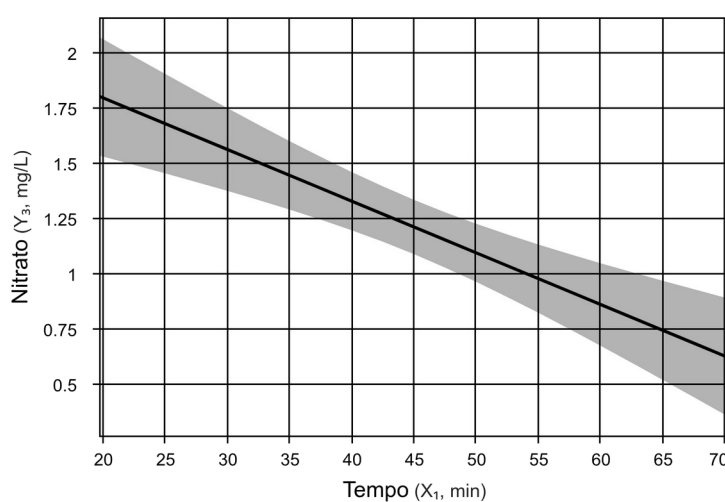
A análise do Gráfico 19 indicou uma correlação linear negativa e significativa entre o tempo de eletrólise e a concentração residual de nitrato. À medida que o tempo

de operação aumentou de 20 para 70 minutos, a concentração reduziu de 1,8 mg/L para 0,6 mg/L, confirmando que a eficiência da remoção beneficia-se diretamente da operação prolongada. Embora o intervalo de confiança do modelo se amplie levemente em tempos mais longos, a inclinação negativa da tendência central permanece estável.

A cinética lenta indica que a remoção não ocorre por varredura instantânea, sendo determinada pela interação do nitrato com a superfície dos flocos de alumínio, especialmente em faixas de pH onde estes apresentam carga líquida positiva. A conversão eletroquímica no cátodo também pode contribuir para a redução da concentração em sistemas sob altas cargas, onde o nitrato é reduzido a nitrito ou amônia. A diminuição progressiva da concentração residual sugere que parte da carga elétrica aplicada está sendo consumida para promover essa conversão.

A necessidade de 70 minutos para atingir 0,6 mg/L é típica de poluentes solúveis com baixa afinidade superficial, indicando que a cinética global é limitada por etapas de transferência de massa (difusão até a superfície dos flocos ou eletrodos). Portanto, a linearidade observada reflete um regime difuso, no qual o tempo de contato estendido é essencial para superar as resistências ao transporte de massa (Hakizimana et al., 2017b; Kurniawan; Lo; Chan, 2006; Mohtashami; Shang, 2019).

Gráfico 19 - Eficiência de remoção do nitrato para o lixiviado de Andradas



Fonte: o autor

9 FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO

9.1 NITRITO: POÇOS E ANDRADAS

A remediação de lixiviados de aterros sanitários impõe desafios técnicos significativos devido à elevada toxicidade, recalcitrância e variabilidade físico-química inerente a essa matriz. Entre os contaminantes, o nitrito (NO_2^-) destaca-se pela sua instabilidade e potencial nocivo, exigindo tecnologias de tratamento que integrem mecanismos de conversão química e separação física eficiente. Nesse contexto, o acoplamento de processos eletrolíticos com a FAD surge como uma estratégia promissora. Contudo, a otimização desses sistemas requer modelagem estatística para elucidar como variáveis operacionais pertinentes — Pressão de Saturação, pH e Tempo — interagem para maximizar a eficiência de remoção.

A investigação estatística conduzida para o lixiviado de Poços de Caldas revelou alta complexidade. A ANOVA indicou um modelo de regressão com $R^2 \approx 19\%$, refletindo a natureza ruidosa do efluente. Apesar da baixa previsibilidade global, a análise foi conclusiva ao identificar a Pressão de Saturação (X_3) como um fator estatisticamente significativo ($p < 0,10$). Este resultado aponta para um controle da hidrodinâmica da flotação, onde a eficiência de remoção do nitrito está relacionada à densidade de microbolhas geradas, essenciais para o arraste físico dos flocos de hidróxido de alumínio nos quais o poluente se encontra adsorvido.

Em contrapartida, a modelagem para o lixiviado de Andradas apresentou um ajuste estatístico com um R^2 superior a 90% e ausência de falta de ajuste significativa. Diferentemente do primeiro caso, este sistema demonstrou ser limitado por uma colaboração físico-química dominada pelo pH (X^2) e pelo Tempo de Flotação (X_1). A análise da superfície de resposta evidenciou que a eficiência é maximizada em condições de pH ácido (4,0–5,5), onde ocorrem simultaneamente a otimização da oxidação química indireta (via ácido hipocloroso) e a adsorção eletrostática em espécies catiônicas de alumínio. Além disso, a significância do tempo confirmou que o processo depende de uma cinética de contato adequada para que as reações de

transferência de massa e oxidação se completem.

A comparação desses dois estudos de caso ressalta a heterogeneidade operacional no tratamento de lixiviados. Enquanto um sistema (Poços) exige foco na intensidade física da separação (pressão/bolhas) para superar limitações de transporte, o outro (Andradas) responde de maneira previsível ao controle químico (pH) e cinético.

9.1.1 Análise estatística

9.1.1.1 Análise estatística: nitrito do lixiviado de Poços de Caldas

O modelo de regressão para a remoção do nitrito, como se vê na Tabela 33, está representado pelo Equação 18, que possui um coeficiente de determinação de 18,70%.

$$Y = 2,62 - 0,61X_3 \quad (18)$$

Tabela 33 - Fatores do modelo de regressão: Nitrito/Poços de Caldas.

Variável	Estimativa	Desvio Padrão	t	Pr(> t)
(Intercepto)	2,6191	0,2789	9,3921	0,0000
X ₃	-0,6143	0,3203	-1,9181	0,0731

Fonte: o autor

A Tabela 34 permite avaliar o primeiro critério, a verificação da significância do modelo de regressão em seu conjunto.

Tabela 34 - ANOVA: Nitrito/Poços de Caldas

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Quadrado Médio (QM)	F _{Calc}	p-valor
Regressão	5,1498	1	5,1498	3,6792	0,0731
Resíduos	22,3956	16	1,3997	NA	NA
Falta de Ajuste	20,7868	13	1,5990	2,9816	0,2000
Erro Puro	1,6088	3	0,5363	NA	NA
Total	27,5454	17	NA	NA	NA

Fonte: o autor

O coeficiente de regressão para X_3 não é nulo porque o p-valor (0,0731) é inferior ao limite de 0,10, confirmando a relevância estatística e a capacidade preditiva desse fator na determinação da concentração de nitrito. Sua tendência negativa ($\beta_3 = -0,6143$) sugere que, na faixa estudada, o aumento de X_3 favorece a redução do contaminante, validando a inclusão dessa variável na estratégia de otimização do processo.

O R^2 de 18,7% reforça a necessidade metodológica de aplicar o DCCR para explorar termos quadráticos e de interação, servindo como uma base para análises mais completas que ampliem a fidelidade da superfície de resposta. Além disso, o p-valor de 0,2000 confirma que o modelo é funcionalmente adequado, comprovando que a estrutura linear adotada é tão precisa quanto a repetibilidade do experimento. Essa adequação valida a forma da equação e, ao mesmo tempo, evidencia a complexidade do sistema, agindo como justificativa estatística para que pesquisas futuras se concentrem na inclusão de termos quadráticos e interativos capazes de maximizar o poder preditivo do modelo e garantir uma superfície de resposta fiel para a otimização final do tratamento de lixiviados.

9.1.1.2 Análise estatística: nitrito do lixiviado de Andradas

O modelo de regressão quadrático proposto para a concentração de Nitrito, apresentou um ajuste de ótima qualidade e validade estrutural, conforme a Tabela 35 e a Equação 19. Seu coeficiente R^2 é de 90,08%.

$$Y = 10,43 - 1,60X_1 + 5,35X_2 - 0,89X_1^2 + 1,69X_1 \times X_3 + 1,96X_2 \times X_3 \quad (19)$$

Tabela 35 - Fatores do modelo de regressão: Nitrito/Andradas

Variável	Estimativa	Desvio Padrão	t	Pr(> t)
(Intercepto)	10,4309	0,6625	15,7453	0,0000
X_1	-1,5740	0,5734	-2,7453	0,0178
X_2	5,3479	0,5734	9,3274	0,0000
X_1^2	-0,8915	0,5745	-1,5517	0,1467
X_1X_3	1,6905	0,7488	2,2576	0,0434
X_2X_3	1,9646	0,7488	2,6237	0,0222

Fonte: o autor

A Tabela 36 mostra um $F_{\text{calc}} = 21,7851$ com um p-valor de 0,0000 ($< 0,0001$). Visto que este p-valor é substancialmente menor que o nível de significância estabelecido, os coeficientes do modelo não são nulos.

Tabela 36 - ANOVA: Nitrito/Andradas

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Quadrado Médio (QM)	F _{Calc}	p-valor
Regressão	488,5893	5	97,7179	21,7851	0,0000
Resíduos	53,8265	12	4,4855	NA	NA
Falta de Ajuste	34,2207	9	3,8023	0,5818	0,7677
Erro Puro	19,6058	3	6,5353	NA	NA
Total	542,4158	17	NA	NA	NA

Fonte: o autor

A alta significância estatística do modelo ($p < 0,0001$) confirma que a combinação dos fatores operacionais (Tempo, pH e Pressão) e seus termos de ordem superior são determinantes na variação da concentração de Nitrito. Estabelecendo um poder preditivo sólido e uma superfície de resposta real e mensurável, um pré-requisito para a otimização do processo.

O êxito do planejamento experimental no DCCR é medido não apenas pela identificação de fatores imprescindíveis, mas também pela obtenção de um modelo simultaneamente preditivo e estruturalmente válido, o que se verifica no caso da concentração de Nitrito, fornecendo um entendimento aprofundado da superfície de resposta.

Em sistemas de alta variabilidade, como o tratamento de lixiviados, um R^2 superior a 90% é considerado um indicador de altíssima fidelidade, permitindo que o modelo seja utilizado com grande confiança na construção de superfícies de resposta e curvas de contorno para identificar com precisão as condições operacionais ideais.

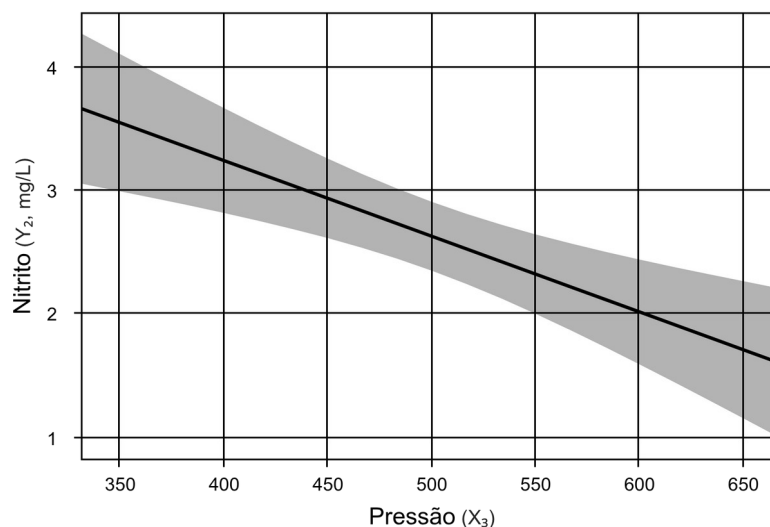
9.1.2 Análise qualitativa

9.1.2.1 Análise qualitativa: nitrito do lixiviado de Poços de Caldas

9.1.2.1.1 Relação com a pressão (kPa)

A análise da superfície de resposta para a concentração residual de nitrito em função da Pressão de Saturação (X_3), apresentada no Gráfico 20, revela uma tendência linear descendente estatisticamente significativa. Diferentemente do comportamento quadrático observado para o pH, a pressão exerceu um efeito predominantemente linear (coeficiente β_3 negativo), onde o aumento da pressão de saturação resultou na diminuição da concentração de nitrito no efluente final.

Gráfico 20- Efeitos da pressão de saturação na remoção do nitrito do lixiviado do aterro de Poços de Caldas.



Fonte: o autor

A correlação positiva entre o aumento da pressão e a eficiência de remoção é explicada pela hidrodinâmica da FAD. A operação do sistema FAD em pressões elevadas (600–650 kPa) fundamenta-se no fato de que a maior saturação de ar resulta, após a despressurização, em uma nuvem densa de microbolhas com diâmetros reduzidos (20 a 100 μm). Teoricamente, esta condição maximiza a área superficial interfacial disponível, incrementando a probabilidade de colisão e adesão aos flocos de hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) gerados na etapa prévia (Muñoz-Alegría; Muñoz-España; Flórez-Marulanda, 2021).

A remoção de nitrito (NO_2^-) observada no efluente clarificado não ocorre por

flotação direta, dada a natureza solúvel e hidrofílica deste ânion. O mecanismo governante é, portanto, indireto: a adsorção superficial e a varredura pelos precipitados de hidróxido de alumínio amorfo. Conforme elucidado por Amarine *et al.* (2020) e Lacasa *et al.* (2011), ânions nitrogenados (nitratos e nitritos) são eficientemente adsorvidos ou trocados ionicamente na superfície de complexos de hidróxido metálico em crescimento. Desta forma, o floco de eletrocoagulação atua como o veículo sólido adsorvente, permitindo que o nitrito, uma vez imobilizado na matriz do floco, seja suscetível à separação física pela nuvem de microbolhas gerada na etapa de flotação (Hossini; Rezaee, 2014).

A especiação do alumínio em pH próximo à neutralidade favorece a formação de polímeros de alumínio com carga positiva e precipitados amorfos com vasta área superficial, que possuem sítios ativos capazes de adsorver e neutralizar ânions presentes na matriz complexa do lixiviado (Cvijović *et al.*, 2012; Hakizimana *et al.*, 2017a; Lacasa *et al.*, 2011; Reátegui-Romero *et al.*, 2020). Assim, a variável "Pressão" não atua sobre o nitrito molecular, mas sim sobre a eficiência de separação física do floco carregado com o contaminante. A menor eficiência em pressões mais baixas (< 400 kPa) indica que a densidade de bolhas foi insuficiente para garantir a ascensão de todos os agregados formados, permitindo que micro-flocos contendo nitrito adsorvido permanecessem em suspensão (Ghangrekar, 2022; Holt; Barton; Mitchell, 2005; Santos *et al.*, 2018)

Não se pode descartar um efeito secundário de natureza química. A pressurização de ar a 650 kPa eleva a concentração de oxigênio dissolvido no meio e essa alta disponibilidade de O₂ favorece reações de oxidação (Ghangrekar, 2022). Embora o tempo de residência na FAD seja curto, a alta disponibilidade de oxigênio, em conjunto com o ambiente eletroquímico residual (radicais livres), pode ter favorecido a oxidação de uma fração do nitrito a nitrato (NO₃), contribuindo para o decaimento da concentração da espécie N-NO₂⁻ observada no gráfico.

Os resultados mostram que a eficiência da etapa de separação sólida (FAD) é limitante para a qualidade final do efluente. A operação em pressões de saturação elevadas (> 600 kPa) é recomendada para garantir a remoção de poluentes solúveis

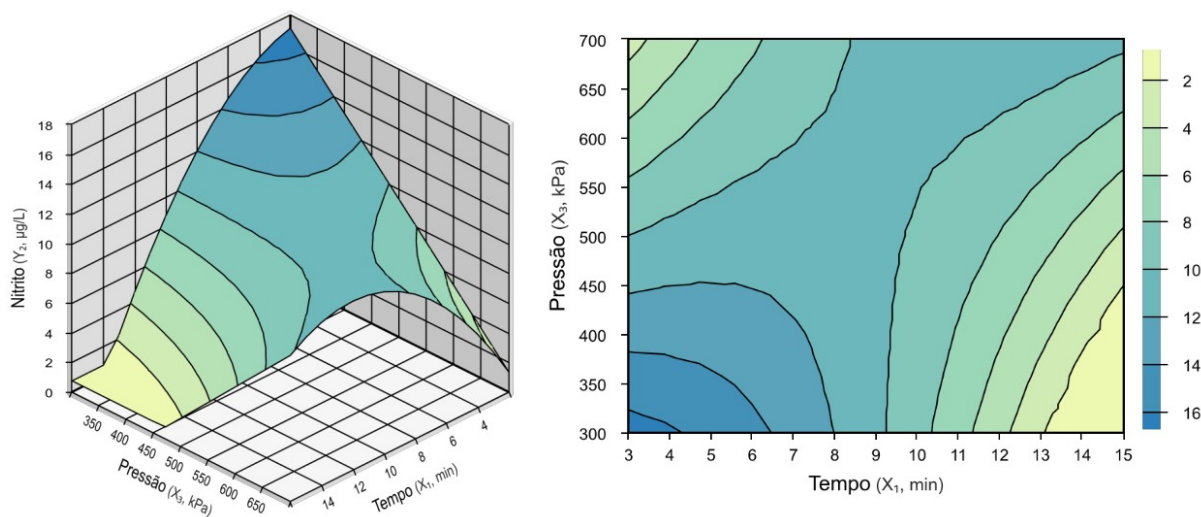
que dependem do arraste e adsorção em hidróxidos metálicos amorfos.

9.1.2.2 Análise qualitativa: nitrito do lixiviado de Andradas

9.1.2.2.1 Relação pressão de saturação (kPa) vs tempo de flotação (min)

A superfície de contorno ilustrada no Gráfico 21 apresenta a concentração residual de Nitrito em função da interação entre o Tempo de Flotação (X_1) e a Pressão de Saturação (X_3). A topologia de "sela" observada rejeita a linearidade dos efeitos individuais e evidencia que o sistema EC/FAD possui possibilidades operacionais ótimas (regiões em amarelo, concentração < 2,0 mg/L) com dinâmicas de separação opostas.

Gráfico 21- Superfície 3D e 2D dos efeitos da pressão de saturação (kPa) e do tempo (min) na remoção do nitrito do lixiviado do aterro de Andradas.



Fonte: o autor

A primeira zona de alta eficiência situa-se no quadrante de alta pressão (> 650 kPa) combinada com tempos curtos (3 – 5 min). Como visto até aqui, sob alta pressão, a quantidade de ar dissolvido e a taxa de nucleação de microbolhas são maximizadas. Isso gera uma nuvem densa de bolhas que colide quase instantaneamente com os

flocos de hidróxido de alumínio contendo nitrito adsorvido. A alta energia cinética e a elevada razão ar/sólido (A/S) garantem a ascensão rápida dos agregados.

O gráfico mostra que, mantendo-se a alta pressão e estendendo o tempo (> 8 min), a eficiência decai (a cor torna-se verde/azul). Isso sugere que a turbulência excessiva gerada pela alta pressão, se mantida por longo período, provoca o cisalhamento dos flocos ou a desorção do nitrito, devolvendo o poluente à fase líquida.

Observe-se a zona de baixa pressão (300 – 400 kPa) e tempos estendidos (13 – 15 min). Neste regime, a densidade de bolhas é menor, resultando em um ambiente hidrodinâmico laminar. Embora a probabilidade de colisão inicial seja menor, o tempo estendido compensa essa deficiência, permitindo a formação lenta de agregados floco-bolha estáveis e a flotação suave de partículas frágeis que seriam destruídas em pressões maiores. A baixa pressão na FAD é análoga a uma baixa densidade de corrente na EC pura, resultando em condições hidrodinâmicas mais suaves. Nessa situação a densidade de bolhas e a taxa de geração de bolhas são menores diminuindo a probabilidade de colisão entre as partículas e as bolhas, necessitando de tempo de contato maior para que a separação ocorra.

Na FAD o tempo de residência afeta sua eficiência. Um tempo estendido na câmara de flotação (13-15 min) é o mecanismo necessário para compensar a baixa densidade de bolhas e a baixa probabilidade de colisão inerentes ao regime de baixa pressão. O tempo de residência típico para a FAD é de 15 a 45 minutos, o que torna 13-15 minutos um valor razoável para a fase de contato (Ghangrekar, 2022; Muñoz-Alegría; Muñoz-España; Flórez-Marulanda, 2021). A eficiência neste quadrante confirma que os complexos Al-Nitrito são sensíveis à turbulência. A operação em baixa pressão preserva a integridade estrutural dos flocos de varredura formados na EC, garantindo a remoção eficaz, ainda que lenta.

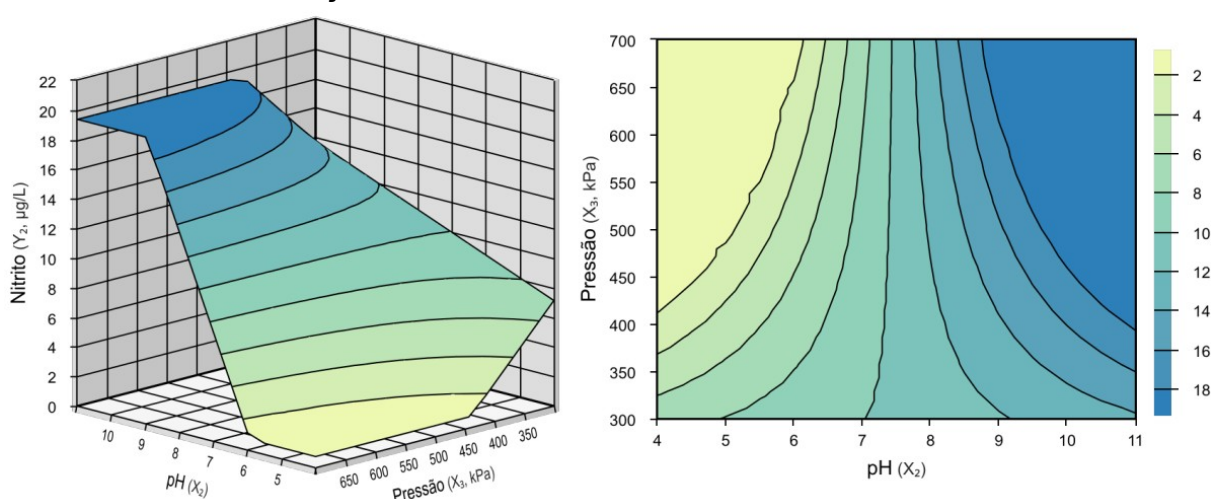
O quadrante inferior esquerdo (300 kPa / 3 min) apresenta o pior desempenho do sistema (azul escuro, > 14 mg/L). Esta região apresenta um problema duplo: não há energia suficiente para ascensão rápida (poucas bolhas), nem tempo suficiente para que a separação lenta ocorra. O resultado é a permanência dos flocos carregados de

nitrito na suspensão ou sua sedimentação, sendo contabilizados na análise do efluente.

9.1.2.2.2 Relação pressão de saturação (kpa) vs pH

A análise da superfície de contorno para a concentração residual de Nitrito (Gráfico 22) revela, à primeira vista, uma predominância massiva do pH (X_2) sobre o sistema, evidenciada pela verticalidade das isolinhas. Contudo, a significância estatística das interações Pressão vs Tempo (X_1X_3) e Pressão vs pH (X_2X_3) revela que a hidrodinâmica (Pressão) atua de forma combinada com a química e a cinética.

Gráfico 22- Superfície 3D e 2D dos efeitos da pressão de saturação (kPa) e do pH na remoção do nitrito do lixiviado do aterro de Andradas.



Fonte: o autor

A zona de máxima eficiência (concentração $< 4,0$ mg/L, região amarela) encontra-se na faixa ácida (pH 4,0 – 5,5). Este comportamento é primariamente atribuído à oxidação química indireta. Em meio ácido e na presença de cloretos (típicos de lixiviados), a EC gera ácido hipocloroso (HOCl), um oxidante forte e capaz de converter rapidamente o nitrito em nitrato, reduzindo sua concentração analítica (Amarine et al., 2020; Galvão; De Souza; Vidal, 2020; Garcia-Segura et al., 2017).

Simultaneamente, o pH ácido governa a formação de espécies de alumínio favoráveis à adsorção. Nesta faixa, predominam hidroxicomplexos catiônicos

poliméricos e precipitados amorfos com potencial zeta positivo, criando a condição eletrostática ideal para a atração dos ânions NO_2^- . Pesquisas utilizando espectrometria de massas (ESI-MS) confirmam que o aumento do pH de 4,0 para 5,0 acelera os processos de hidrólise e polimerização, resultando na formação sequencial de pequenos polímeros ($\text{Al}_3\text{-Al}_5$) e polímeros médios ($\text{Al}_6\text{-Al}_{10}$), como os polímeros de *Keggin* (e.g., $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$) (Al-Marri et al., 2023; Liu; Zhao; Qu, 2010; Zhao; Liu; Qu, 2009).

A elevada eficiência na faixa de pH 4,0–5,5 decorre da colaboração de dois mecanismos: a otimização da oxidação do nitrito pelo HOCl (favorecido pelo meio ácido e a presença de cloretos) e a maximização da capacidade de adsorção eletrostática pela formação de espécies coagulantes de alumínio altamente catiônicas.

Embora o efeito linear da pressão pareça sutil no gráfico, sua relevância estatística nas interações confirma a existência de um mecanismo físico complementar: o arraste de nitrito adsorvido.

O nitrito não é flotado na forma iônica livre. Por ser uma espécie solúvel, sua remoção física na flotação depende de sua adsorção prévia na superfície dos flocos de hidróxido de alumínio (Amarine et al., 2020). Estudos indicam que ânions nitrogenados, como nitrato e, por extensão, o nitrito, são removidos preferencialmente por adsorção nos flocos de hidróxido metálico formados abundantemente no meio eletroquímico (Amarine et al., 2020; Lacasa et al., 2011).

Sua remoção física depende de sua prévia adsorção na superfície dos flocos de hidróxido de alumínio ou sua oclusão na estrutura dos agregados. Aqui, a pressão de saturação atua não isoladamente, mas condicionada ao pH. A FAD é, basicamente, uma tecnologia de separação física. O processo depende de microbolhas (tipicamente 20–100 μm) que aderem aos flocos (Chen, 2004; Fanaie; Khiadani; Sun, 2019; Holt; Barton; Mitchell, 2005; Muñoz-Alegría; Muñoz-España; Flórez-Marulanda, 2021).

A pressão de saturação controla a quantidade de ar dissolvido que, após a despressurização, se transforma em microbolhas (Chen, 2004; Muñoz-Alegría; Muñoz-España; Flórez-Marulanda, 2021).

Em pH ácido (onde os flocos são formados e o nitrito é adsorvido), pressões

mais altas (no limite superior de 600 kPa) são frequentemente necessárias para tratar efluentes de alta carga, como o lixiviado, pois maximizam a massa de ar e o número de bolhas, fornecendo o empuxo total necessário para flotar os flocos mais densos. As bolhas geradas na despressurização da FAD, somadas às microbolhas de hidrogênio provenientes da hidrólise na etapa anterior, promovem o arraste desses sólidos para a superfície. Uma baixa pressão (<400 kPa) pode resultar em densidade de bolhas insuficiente, permitindo que microflocos (contendo nitrito adsorvido) permaneçam em suspensão.

O pH atua no controle da capacidade de adsorção/formação do floco, enquanto a pressão controla a capacidade de flotação desse floco. Se o pH não for adequado (por exemplo, muito alcalino, onde se forma o $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ que é ineficaz), não importa quão alta seja a pressão, pois o nitrito dissolvido não será fixado e, portanto, não será removido pela flotação.

A significância desta interação sugere que a estabilidade do agregado adsorvido é sensível ao cisalhamento. Pressões excessivas por tempos longos podem romper a ligação fraca de adsorção, enquanto pressões moderadas garantem o transporte suave do complexo até a superfície.

A topologia do gráfico e a ANOVA defendem que a remoção de nitrito ocorre por uma rota híbrida: conversão química (oxidação) e separação física (flotação de adsorvidos). A operação em pH ácido é o que habilita ambos os mecanismos. O ambiente com pH 4,0 a 5,0 com pressões ajustadas para evitar turbulência excessiva (500-550 kPa) representa o ponto de equilíbrio onde a oxidação é máxima e a integridade do floco adsorvente é preservada.

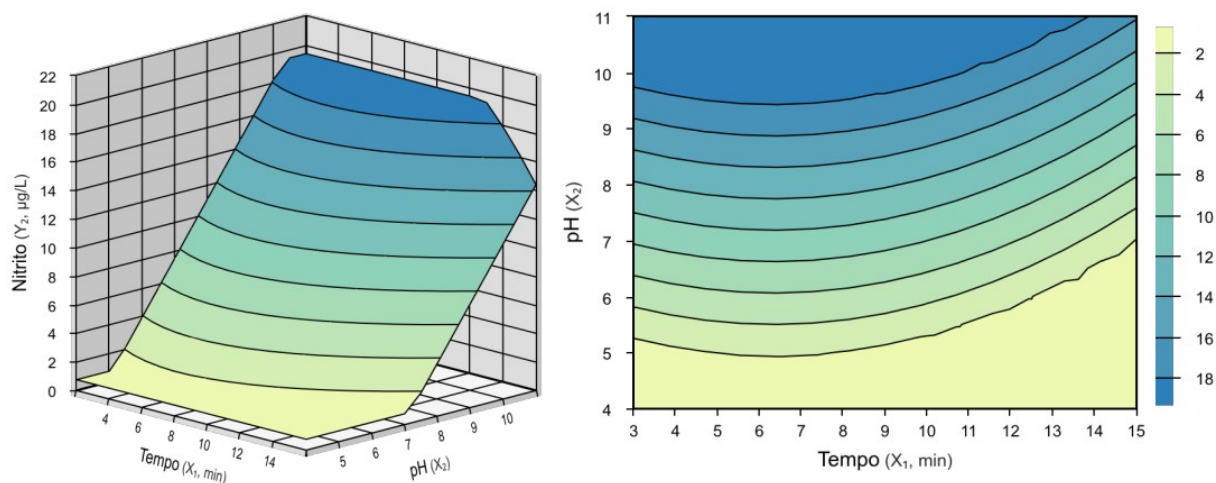
9.1.2.2.3 Relação tempo de flotação (min) vs pH

A remoção de poluentes por EC/FAD é um processo multifásico que, por natureza, depende do tempo para que as etapas químicas e físicas se concretizem. Isso é confirmado tanto pelo Gráfico 23 quanto pela análise dos coeficientes de regressão, que mostra que a variável Tempo exerce um efeito linear significativo e

benéfico sobre o processo (Coeficiente $\beta_1 = -1,57$ e $p = 0,0178$). O sinal negativo indica que o aumento do tempo de flotação resulta diretamente na redução da concentração residual de nitrito.

Em sistemas, tanto de EC quanto FAD, o tempo de reação é um dos parâmetros determinantes que afeta a eficiência do tratamento. O tratamento por FAD, e por processos correlatos como a EC seguida de FAD, não obedece a um equilíbrio imediato, mas sim a uma cinética cuja taxa de separação é função do tempo. De fato, a cinética da flotação é tipicamente descrita por uma equação de primeira ordem, onde o aumento do tempo de flotação está associado à redução da concentração residual de partículas (Prakash; Majumder; Singh, 2018).

Gráfico 23- Superfície 3D e 2D dos efeitos do pH e do tempo (min) na remoção do nitrito do lixiviado do aterro de Andradas.



Fonte: o autor

Um tempo de flotação (como 13–15 min, conforme discutido) é, portanto, necessário para garantir o contato ideal e a ascensão dos agregados. Se a operação ocorre em tempos curtos, o processo de separação é limitado, o que, de forma coerente com o sinal negativo do coeficiente (β_1), resultaria em maior concentração residual de poluentes no efluente clarificado.

Este comportamento confirma que a separação ou conversão do nitrito não é imediata. Seja pela cinética de oxidação química lenta (dependente de contato entre HOCl e o nitrito) ou pela cinética de adsorção/colisão em flocos de alumínio e após isso de colisão com as bolhas de ar, o sistema requer um tempo de residência

adequado para processar a carga poluidora (Mechelhoff; Kelsall; Graham, 2013).

A eficácia da FAD depende da probabilidade de colisão, adesão e desprendimento do agregado floco-bolha. Para que a adesão ocorra, o tempo de contato entre a bolha e a partícula deve ser maior que o tempo de indução, o qual é o tempo necessário para quebrar o filme líquido que os separa (Prakash; Majumder; Singh, 2018). O parâmetro de maior magnitude no modelo é o pH, com um coeficiente positivo elevado ($\beta_2 = +5,35$ e $p < 0,0001$). Isso indica que o aumento do pH (tornando o meio alcalino) aumenta grandemente a concentração residual de nitrito, dificultando sua remoção.

Este resultado valida, com alta confiança estatística, o mecanismo de oxidação indireta via cloro ativo. Em pH ácido, a predominância de ácido hipocloroso (HOCl) maximiza a conversão de nitrito em nitrato. Ao se elevar o pH, a dissociação para hipoclorito (OCl^-) reduz o poder oxidante, cessando a remoção e elevando o residual (Mechelhoff; Kelsall; Graham, 2013).

A variável Pressão não apresentou significância como termo linear isolado, mas atua como um agente de interação, conforme evidenciado pelos termos cruzados significativos: na interação Tempo vs Pressão o coeficiente positivo indica que aumentar a pressão prejudica o efeito benéfico do tempo. Isso sugere que, em tempos longos, uma pressão excessiva pode provocar uma turbulência desnecessária que pode romper flocos ou dessorver o nitrito, neutralizando o ganho cinético; na interação pH vs Pressão, o coeficiente positivo reforça que, em pH alcalino (onde o floco é frágil ou solúvel), o aumento da pressão é prejudicial, diminuindo a eficiência do sistema.

A modelagem definitiva comprova que a otimização da remoção de nitrito exige uma estratégia de química ácida otimizando a adsorção e oxidação; tempo prolongado permitindo que a cinética lenta avance; e baixa turbulência preservando o floco frágil. As condições ideais são atingidas minimizando o pH (para maximizar a oxidação química) e maximizando o tempo de contato, mas mantendo a pressão em níveis moderados para evitar a interferência hidrodinâmica negativa revelada pelas interações.

9.1.3 Comparativo Poços de Caldas x Andradas

9.1.3.1 Comparação estatística

A comparação estatística entre os dois sistemas revela uma grande diferença em termos de capacidade preditiva e complexidade de modelagem.

Para o lixiviado de Poços de Caldas, a análise estatística é caracterizada por uma baixa previsibilidade. O modelo de regressão ajustado é linear simples, dependendo exclusivamente da variável Pressão de Saturação (X_3). O coeficiente de determinação é limitado, atingindo apenas 18,70%, o que indica que a maior parte da variabilidade dos dados permanece nos resíduos como "ruído" não explicado. Apesar disso, o modelo é estatisticamente significativo ao nível de 10% ($p = 0,0731$) e funcionalmente adequado, visto que a falta de ajuste não foi significativa ($p = 0,2000$), validando a estrutura linear para a região estudada.

O lixiviado de Andradas apresentou um modelo de alta fidelidade, cujo coeficiente atingiu 90,08%, indicando um ajuste satisfatório onde quase toda a variância experimental é explicada pela equação. A significância global foi bastante alta ($p < 0,0001$), muito superior à de Poços de Caldas. E também, a estrutura do modelo é multivariada e complexa, incorporando efeitos lineares de Tempo (X_1) e pH (X_2), termo quadrático (X_1^2) e interações duplas entre Tempo/Pressão e pH/Pressão, evidenciando um sistema onde as variáveis não atuam isoladamente. Assim como no primeiro caso, a falta de ajuste não foi significativa ($p = 0,7677$), atestando a validade da função quadrática.

9.1.3.2 Comparação de processo

Os dois lixiviados respondem a mecanismos de controle distintos: um determinado pela física da separação e o outro pela sinergia químico-cinética. O sistema de Poços de Caldas opera sob um regime de controle hidrodinâmico linear. A única variável apropriada foi a Pressão de Saturação (X_3), com um coeficiente

negativo (-0,61), indicando que o aumento da pressão melhora a remoção de nitrito. Qualitativamente, isso sugere que o processo depende de pressões mais altas que gerem mais microbolhas, aumentando a probabilidade de colisão física e arraste dos flocos contendo o poluente adsorvido. Não houve evidência estatística de influência química direta (pH) neste modelo simplificado, sugerindo que a limitação principal é a eficiência de transporte físico.

Já o sistema de Andradas revela um comportamento de controle físico-químico mais difícil. A variável de maior impacto foi o pH (+5,35), indicando que a acidificação é algo a se monitorar. O mecanismo qualitativo identificado é a oxidação química por ácido hipocloroso (HOCl) e a adsorção eletrostática otimizada em pH ácido, que superam qualquer efeito puramente físico. Diferentemente do modelo para a remoção do lixiviado de Poços (onde mais pressão se mostrou sempre melhor), segundo o modelo para o lixiviado de Andradas a pressão atua via interações que podem ser prejudiciais. O gráfico de superfície mostra que alta pressão combinada com tempos longos prejudica a eficiência, sugerindo a ruptura de flocos frágeis devido à turbulência excessiva. Além disso, o Tempo (X_1) foi significativo e benéfico (coeficiente negativo), confirmando que as reações de oxidação e a separação lenta em regime laminar (baixa pressão) exigem períodos estendidos para se concretizarem, ao contrário da resposta puramente física de Poços.

9.2 NITRATO: POÇOS E ANDRADAS

As análises do lixiviado de Poços de Caldas revelaram que a remoção de nitrato é dependente da pressão de saturação. A análise estatística validou um modelo de regressão significativo ($p = 0,0067$ e $R^2 \approx 49\%$), que identificou o efeito do Tempo (X_1) e o efeito quadrático da Pressão (X_3) como decisivos. A superfície de resposta demonstrou que a eficiência é maximizada em tempos de flotação estendidos (> 12 min) e em uma faixa otimizada de pressão (450-550 kPa). Este comportamento confirma que a remoção não é instantânea, exigindo tempo suficiente para a adsorção do ânion nos flocos de hidróxido de alumínio e para a maturação dos agregados floco-

bolha, evitando-se, contudo, pressões excessivas que poderiam induzir o cisalhamento e a ruptura dos flocos frágeis.

Em Andradas, o lixiviado mostrou uma complexidade operacional regida pela interação entre a física da flotação e a química da solução. O modelo estatístico ajustado ($R^2 = 36,26\%$, $p = 0,0341$) destacou a significância das interações entre Pressão e Tempo (X_1X_3) e Pressão e pH (X_2X_3). A análise gráfica revelou dois regimes de alta eficiência distintos: um baseado na adsorção eletrostática em pH ácido sob alta pressão, onde a densidade de bolhas maximiza o arraste de flocos densos, e outro fundamentado na redução/volatilização em pH alcalino sob baixa pressão, onde a turbulência reduzida preserva agregados frágeis e gases dissolvidos.

Enquanto no modelo para o lixiviado de Poços de Caldas o foco recai sobre o equilíbrio hidrodinâmico para evitar a ruptura de flocos, no modelo do efluente de Andradas a estratégia deve ser adaptada ao pH do meio, escolhendo-se entre um regime turbulento (ácido) ou mais laminar (alcalino). Essa dualidade sublinha a importância de uma modelagem que vá além dos efeitos lineares, capaz de capturar as janelas de operação segura onde a química de coagulação e a física de separação atuam combinadas.

9.2.1 Análise estatística

9.2.1.1 Análise estatística: nitrato do lixiviado de Poços de Caldas

O modelo de regressão quadrático proposto para a concentração de nitrato apresentou um bom ajuste, conforme a Tabela 37 e a Equação 20. Seu coeficiente R^2 é de 48,66%.

$$Y = 8,13 - 1,14X_1 + 0,94X_3^2 \quad (20)$$

Tabela 37 - Fatores do modelo de regressão: Nitrato/Poços de Caldas

Variável	Estimativa	Desvio Padrão	t	Pr(> t)
(Intercepto)	8,1320	0,4505	18,0509	0,0000
X_1	-1,1351	0,3899	-2,9114	0,0107
X_3^2	0,9360	0,3907	2,3958	0,0301

Fonte: o autor

Segundo a Tabela 38, o F_{Calc} de 7,1079 está associado a um p-valor de 0,0067, confirma a significância estatística do modelo, apontando que a combinação do efeito linear do Tempo (X_1) e do efeito quadrático da Pressão (X_3^2) exerce influência determinante sobre a concentração de Nitrato. O baixo p-valor assegura a validade preditiva global.

Tabela 38 - ANOVA: Nitrato/Poços de Caldas

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Quadrado Médio (QM)	F _{Calc}	p-valor
Regressão	29,4875	2	14,7437	7,1079	0,0067
Resíduos	31,1142	15	2,0743	NA	NA
Falta de Ajuste	19,2814	12	1,6068	0,4074	0,8866
Erro Puro	11,8328	3	3,9443	NA	NA
Total	60,6017	17	NA	NA	NA

Fonte: o autor

O R^2 de 48,66%, aliado à forte significância, indica que os fatores incluídos capturam os mecanismos físicos e químicos primários que governam a dinâmica do contaminante, ainda que cerca de 51% da variabilidade permaneça atribuída a fatores não mapeados ou à variância experimental inerente ao sistema. Já o teste de adequação do modelo, com p-valor de 0,8866, confirma que a forma da equação de regressão é apropriada e suficiente para descrever a tendência dos dados na região estudada, e o baixo valor do F_{CalcEP} mostra que o desvio do modelo ($QM_{\text{FA}}=1,6068$) é menor do que a variabilidade esperada experimento ($QM_{\text{EP}}=3,9443$), evidenciando que os resíduos decorrem do erro experimental e não da necessidade de termos de ordem superior. Assim, o modelo de regressão para o nitrato é estatisticamente validado e funcionalmente adequado, com alta utilidade para a construção da superfície de resposta e para a otimização subsequente do processo.

9.2.1.2 Análise estatística: nitrato do lixiviado de Andradas

A remoção do nitrato do lixiviado de Andradas gerou um modelo ajustado conforme mostra a Equação 21 e como pode ser visto na Tabela 39. Este modelo apresenta um coeficiente R^2 de 36,26%.

$$Y = 1,24 - 0,20X_1 \times X_3 + 0,25X_3 \times X_2 \quad (21)$$

Tabela 39 - Fatores do modelo de regressão: Nitrato/Andradas

Variável	Estimativa	Desvio Padrão	t	(continua)
				Pr(> t)
(Intercepto)	1,2364	0,0727	17,0156	0,0000
X ₁ X ₃	-0,1973	0,1090	-1,8102	0,0903
X ₃ X ₂	0,2499	0,1090	2,2929	0,0367

Fonte: o autor

Os valores apresentados na Tabela 40 contém o F_{Calc} de 4,2670 associado a um p-valor de 0,0341, o que confirma a significância estatística do modelo e aponta que as interações entre Tempo (X_1) e Pressão (X_3), bem como entre pH (X_2) e Pressão (X_3), exercem influência real e quantificável sobre a concentração de Nitrato, ressaltando a importância de validar tais efeitos interativos em sistemas de tratamento de lixiviados, nos quais a otimização raramente depende de um único fator isolado.

Tabela 40 - ANOVA: Nitrato/Andradas

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados (SQ)	Graus de Liberdade (GL)	Quadrado Médio (QM)	F _{Calc}	p-valor
Regressão	0,8110	2	0,4055	4,2670	0,0341
Resíduos	1,4255	15	0,0950	NA	NA
Falta de Ajuste	1,2843	12	0,1070	2,2745	0,2712
Erro Puro	0,1412	3	0,0471	NA	NA
Total	2,2365	17	NA	NA	NA

Fonte: o autor

O R^2 moderado reforça a relevância dos termos incluídos, mas também indica a necessidade de explorar termos de ordem superior ou outras interações para absorver a variância remanescente e alcançar maior fidelidade preditiva, conforme previsto na estratégia sequencial do DCCR.

E ainda, o p-valor de 0,2712, superior ao nível de significância, mostra que o modelo é funcionalmente adequado, demonstrando que a forma da equação de regressão é apropriada para descrever a tendência dos dados na região estudada, já que a variância não explicada (SQ_{FA}) é, estatisticamente, indistinguível do Erro Puro

(SQ_{EP}), refletindo apenas a repetibilidade e a variabilidade do experimento. Dessa forma, não há evidências de inadequação estrutural ou necessidade de termos de ordem superior para correção da curvatura, dentro dos limites de precisão da medição experimental.

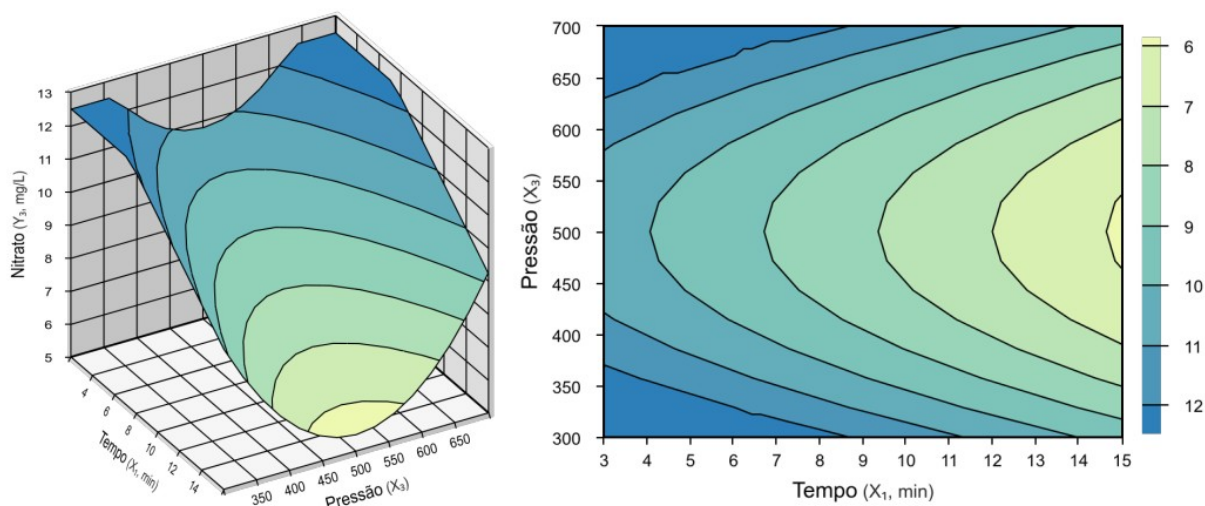
9.2.2 Análise qualitativa

9.2.2.1 Análise qualitativa: nitrato do lixiviado de Poços de Caldas

9.2.2.1.1 Relação pressão de saturação (kPa) vs tempo de flotação (min)

A superfície de contorno apresentada no Gráfico 24 ilustra a concentração remanescente de nitrato em função da interação entre o tempo de flotação (X_1) e a pressão de saturação (X_3). As curvas de nível revelam um comportamento não-linear definindo uma região em amarelo-claro, que se torna mais evidente conforme o tempo de contato avança.

Gráfico 24- Superfície 3D e 2D dos efeitos da pressão de saturação (kPa) e do tempo (min) na remoção do nitrato do lixiviado do aterro de Poços de Caldas.



Fonte: o autor

A análise gráfica aponta que a eficiência da remoção de nitrato residual é dependente do tempo, exigindo um período de contato mínimo superior a 12 minutos

para atingir as concentrações alvo. A cinética da remoção de nitratos tem sido frequentemente modelada e ajustada a uma lei exponencial em função do tempo, sugerindo que o processo segue uma cinética de pseudo-primeira ordem (Hakizimana et al., 2017b). Fakhri et al. (2018), estudaram adsorção de nitrato em pó de alumínio e ajustaram melhor seus dados ao modelo de pseudo-segunda ordem e isothermas de Freundlich. Isso sugere que, dependendo da cristalinidade do hidróxido formado, a cinética pode variar, mas que o processo é regido por fenômenos de superfície lentos e não por transferência de elétrons instantânea. O fato de que a concentração de nitrato residual diminui exponencialmente com o tempo confirma a natureza não-instantânea do processo (Amarine et al., 2020). Este comportamento cinético é consistente com o mecanismo de remoção de nitratos em sistemas de EC com alumínio, onde a adsorção de ânions na superfície dos hidróxidos metálicos amorfos ($\text{Al}(\text{OH})_3$) é o fenômeno preponderante para espécies que não sofrem redução eletroquímica completa.

A cinética da flotação depende da probabilidade de colisão, adesão e desprendimento do agregado floco-bolha. Para contaminantes adsorvidos, como o nitrato, a remoção física depende da sua oclusão ou adsorção prévia na superfície dos flocos (Hakizimana et al., 2017b; Hossini; Rezaee, 2014). Um tempo de flotação prolongado e suficiente (maior que 10 minutos) é necessário para que as microbolhas geradas, que têm tamanhos entre 20–100 μm , permitindo não apenas a ascensão dos complexos Floco-Al-Nitrato, mas possivelmente a maturação final dos agregados floco-bolha, garantindo que micro-flocos contendo o poluente adsorvido alcancem a superfície (Muñoz-Alegría; Muñoz-España; Flórez-Marulanda, 2021).

Um fenômeno interessante e contra-intuitivo é observado no quadrante superior direito do gráfico (Pressão > 600 kPa). Onde a teoria clássica da Lei de Henry sugeriria maior eficiência devido à maior massa de ar dissolvido, nota-se um aumento na concentração residual de nitrato (retorno aos tons de verde/azul). A teoria sugere que, à medida que a pressão aumenta, a taxa de geração de bolhas e a probabilidade de colisão com as partículas aumentam. Contudo, o aumento excessivo da pressão leva

a um ponto onde o ganho não é mais proporcional (Ghangrekar, 2022; Muñoz-Alegría; Muñoz-España; Flórez-Marulanda, 2021; Prakash; Majumder; Singh, 2018).

Este comportamento indica a ocorrência de ruptura de flocos induzida por micro-turbulência (Galvão; Beber De Souza; De Sousa Vidal, 2020). Pressões de saturação excessivamente elevadas geram uma liberação energética abrupta na câmara de flotação durante a despressurização e esta turbulência excessiva introduzida pela alta pressão pode, na verdade, neutralizar o ganho esperado (Holt; Barton; Mitchell, 2005). A turbulência resultante aumenta as forças de cisalhamento sobre os agregados. Como os flocos de varredura de alumínio formados em lixiviados são caracteristicamente volumosos e frágeis, o cisalhamento intenso fragmenta o agregado ou promove a dessorção física do nitrato fracamente ligado, devolvendo-o à fase líquida (Garcia-Segura et al., 2017).

Simetricamente, pressões abaixo de 400 kPa (região inferior do gráfico) resultam em baixa eficiência (tons de azul-escuro), independentemente do tempo de flotação. Neste regime, a massa de ar liberada e a razão ar/sólido são insuficientes para garantir o empuxo necessário para flotar a totalidade dos flocos carregados com nitrato. Estudos revelam que a pressão de saturação ótima para gerar microbolhas está em torno de 350 kPa (Guo et al., 2018; Han et al., 2002). Se a pressão for muito baixa (abaixo de 400 kPa), embora alguma separação por flotação possa ocorrer, a baixa densidade de bolhas gerada não é suficiente para garantir altas taxas de remoção. A baixa densidade numérica de bolhas reduz a probabilidade de colisão bolha-floco, permitindo que uma fração significativa da carga poluidora permaneça em suspensão ou sedimento, sendo contabilizada na análise do efluente clarificado, conforme princípios de separação sólido-líquido em EC discutidos na literatura (Gorczyca; Klassen, 2008). A baixa pressão induz uma baixa densidade de bolhas e um baixo fluxo de momento ascendente, favorecendo a sedimentação do poluente em vez da flotação, neste caso operando primariamente no modo coagulação apenas.

A análise da superfície de resposta evidencia que a remoção de nitrato via FAD pós-EC não segue uma linearidade em relação à pressão. Identifica-se um ponto ótimo de operação hidrodinâmica na faixa de 450 a 550 kPa, onde o equilíbrio entre a

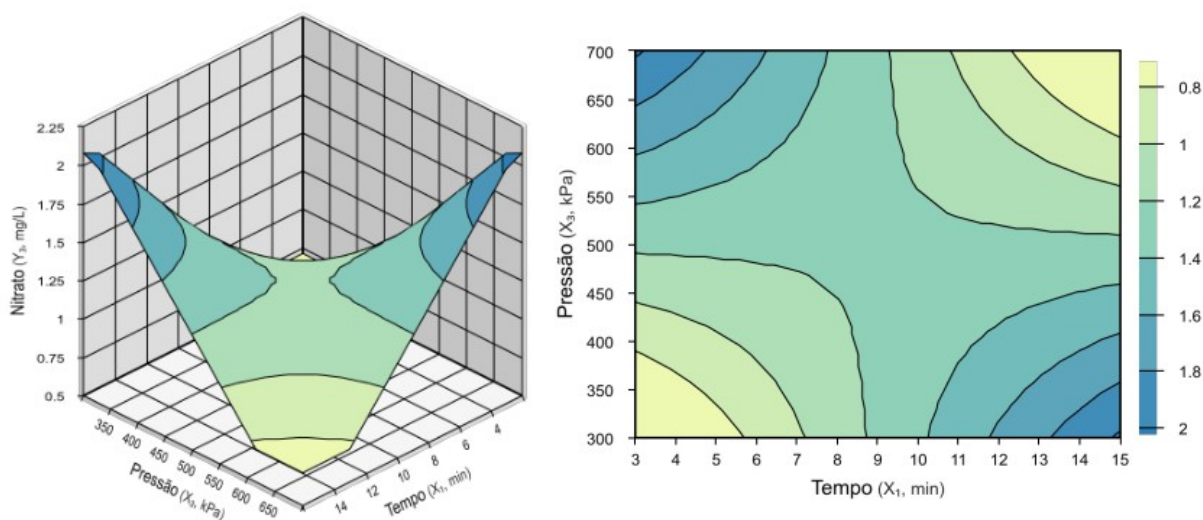
força de empuxo (necessária para a separação) e a tensão de cisalhamento (que causa ruptura do floco) é maximizado. Operar fora desta janela resulta em perda de eficiência por falta de ar (baixa pressão) ou por instabilidade mecânica do floco (alta pressão).

9.2.2.2 Análise qualitativa: nitrato do lixiviado de Andradas

9.2.2.2.1 Relação pressão de saturação (kPa) vs tempo de flotação (min)

A superfície de contorno apresentada no Gráfico 25 revela um comportamento de difícil interação entre a Pressão de Saturação (X_3) e o Tempo de Flotação (X_1), caracterizado por uma geometria de sela. As curvas de nível indicam que as menores concentrações residuais de nitrato (regiões em amarelo-claro, < 0,8 - 1,0 mg/L) são alcançadas em dois regimes operacionais de mecanismos diferentes.

Gráfico 25- Superfície 3D e 2D dos efeitos da pressão de saturação (kPa) e do tempo (min) na remoção do nitrato do lixiviado do aterro de Andradas.



Fonte: o autor

No quadrante superior direito observa-se uma zona de alta eficiência quando se opera com Pressões elevadas (> 650 kPa) combinadas com Tempos de flotação

estendidos (> 13 min). Hossini *et al.* (2014) destacam que a remoção de nitrato em processos eletroquímicos com alumínio ocorre preferencialmente pela adsorção dos ânions na superfície dos precipitados de hidróxido metálico. Neste quadrante, a alta densidade de microbolhas maximiza a probabilidade de colisão e adesão aos flocos de $\text{Al}(\text{OH})_3$ que carregam o nitrato adsorvido. O tempo estendido permite que mesmo os flocos menores ou com menor relação ar/sólido ascendam à superfície, garantindo uma clarificação profunda e a remoção eficaz do contaminante adsorvido.

No quadrante inferior esquerdo, o modelo prevê uma eficiência similarmente alta em condições de Baixa Pressão (< 400 kPa) e Tempos curtos (< 6 min). Este comportamento pode ser explicado pela fragilidade dos flocos de hidróxido de alumínio formados no lixiviado. Em pressões muito baixas, a turbulência na câmara de flotação é mínima. É concebível que, neste regime, ocorra uma separação inicial onde os flocos maiores e mais pesados sedimentam rapidamente (Liu; Zhao; Qu, 2010) ou flutam com poucas bolhas maiores antes que a turbulência hidrodinâmica possa quebrá-los, preservando a eficiência de remoção imediata.

No entanto, foi discutido que a pressão de saturação mínima ideal para gerar microbolhas está em torno de 350 kPa. Pressões abaixo disso são consideradas insuficientes para garantir altas taxas de remoção, pois a baixa densidade de bolhas gerada não fornece o empuxo e a colisão necessários para flotar a totalidade dos sólidos (Ghangrekar, 2022; Han *et al.*, 2002). A pressão de saturação na FAD é equivalente à corrente elétrica na EC, com base nessa informação pode-se aferir em similaridade do que foi constatado por Galvão *et al.* (2020) e por Irdemez *et al.* (2006) que as taxas de remoção de poluentes eram baixas quando a menor densidade de corrente (equivalente à baixa pressão na EF) era aplicada. Em tempos de eletrólise curtos (como 15 min), não foram observadas eficiências significativas de remoção para vários parâmetros (Kundu; Gupta; Kalamdhad, 2024).

As regiões de azul escuro (concentrações $> 1,8$) representam as condições a serem evitadas e confirmam a importância da interação X_1X_3 . No quadrante superior esquerdo, a alta turbulência gerada pela despressurização de 700 kPa pode fragmentar os flocos. Sem tempo suficiente para a reagregação ou ascensão dos

fragmentos menores, o nitrato adsorvido permanece na fase líquida ou é redisperso por cisalhamento. No quadrante inferior direito, com pressão insuficiente (300 kPa), a quantidade de bolhas gerada é baixa. Em tempos longos, pode ocorrer a instabilidade das poucas bolhas aderidas (coalescência) ou a dessorção do nitrato devido a alterações no equilíbrio químico local, resultando no retorno do contaminante à solução.

A análise gráfica diz que a otimização da FAD para a remoção de nitrato (via arraste de flocos) não é linear. Recomenda-se a operação no quadrante superior direito (Pressão > 600 kPa; Tempo > 12 min), pois, embora energeticamente mais custoso, este regime oferece maior segurança operacional e garantia de flotação eficiente através da saturação plena de ar, alinhando-se aos princípios de separação de precipitados finos discutidos aqui.

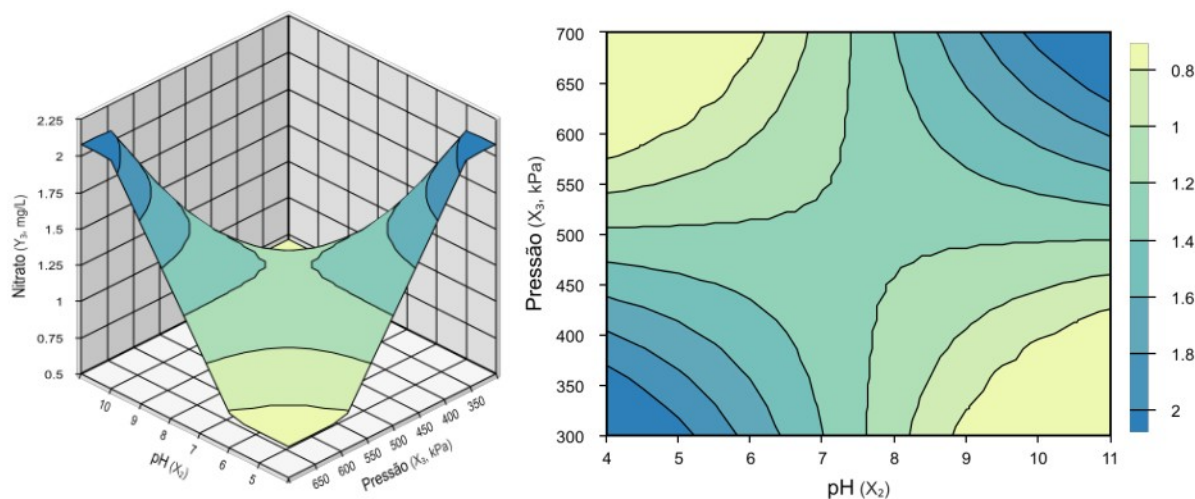
9.2.2.2.2 Relação pressão de saturação (kPa) vs pH

A superfície de contorno para a concentração remanescente de nitrato, apresentada no Gráfico 26, revela uma interação cruzada estatisticamente significativa entre o pH inicial (X_2) e a Pressão de Saturação (X_3). O gráfico mostra que a eficiência máxima (concentrações residuais < 0,8 mg/L, regiões em amarelo-claro) não se encontra em uma região central única, mas sim em dois regimes operacionais extremos e opostos.

No quadrante superior esquerdo, a primeira zona de alta eficiência ocorre em condições de pH ácido (4,0 – 6,0) combinadas com pressões elevadas (> 600 kPa).

Nesta faixa de pH, a especiação do alumínio favorece a formação de espécies

Gráfico 26- Superfície 3D e 2D dos efeitos da pressão de saturação (kPa) e do pH na remoção do nitrato do lixiviado do aterro de Andradadas.



9.2.3 Comparativo Poços de Caldas x Andradas

9.2.3.1 Comparação estatística

A comparação estatística revela que, embora ambos os sistemas sejam caracterizados pela alta complexidade da matriz (refletida em coeficientes de determinação moderados), eles respondem a estruturas de modelagem distintas.

Para o lixiviado de Poços de Caldas, o modelo ajustado demonstrou maior estabilidade preditiva. O R^2 alcançou 48,66%, explicando praticamente metade da variabilidade dos dados. O modelo foi altamente significativo ($p = 0,0067$), baseando-se em efeitos diretos como a influência linear do Tempo (X_1) e o efeito quadrático da Pressão (X_3^2). A ausência de falta de ajuste significativa ($p = 0,8866$) validou essa estrutura polinomial como a forma correta de descrever o processo na região estudada.

O lixiviado de Andradas apresentou um modelo com menor poder explicativo, com um R^2 de 36,26%. Embora estatisticamente significativo ($p = 0,0341$), sua estrutura é inteiramente dependente de interações, sem a presença de termos lineares ou quadráticos isolados significativos. O modelo é controlado pelas interações Tempo x Pressão (X_1X_3) e Pressão x pH (X_2X_3). Isso indica estatisticamente que, no efluente de Andradas, nenhuma variável controla o processo sozinha; o efeito de uma depende do nível da outra, configurando um sistema de controle mais complicado e dependente.

9.2.3.2 Comparação de processo

Os dois sistemas divergem na estratégia de otimização: o lixiviado de Poços de Caldas busca um equilíbrio hidrodinâmico, visto que se a pressão for baixa demais (< 400 kPa), o sistema falha porque faltam bolhas para flotar o poluente. Se a pressão for alta demais (> 600 kPa), o sistema falha porque a turbulência quebra os flocos.

Enquanto o lixiviado de Andradas exige um ajuste físico-químico, visto que um pH ácido gera flocos densos e pesados. Para removê-los, deve-se usar alta pressão (> 600 kPa) para ter força de empuxo. O pH básico gera flocos frágeis ou gases. Para removê-los, deve-se usar baixa pressão (< 400 kPa), pois se usar a pressão alta do caso anterior, os flocos são destruídos.

No sistema do lixiviado de Poços, a pressão é uma variável de otimização única (curva de sino). No de Andradas, a pressão é uma variável de ajuste que deve ser modulada drasticamente (alta ou baixa) dependendo da acidez do lixiviado para evitar a incompatibilidade físico-química.

APÊNDICE B

Resultados: Poços | Eletroflotação - DQO

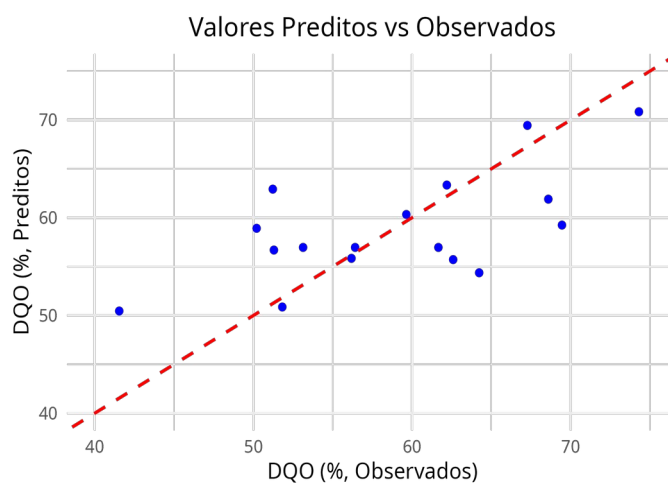
Resumo do modelo de regressão - R²: 42.32%

Variável	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	56.9580	5.6435	10.0928	0.0000
X1	0.8959	2.6518	0.3378	0.7454
X2	-2.5463	2.6518	-0.9602	0.3689
X3	-0.9531	2.6518	-0.3594	0.7299
I(X1^2)	1.7271	2.9214	0.5912	0.5730
I(X2^2)	0.5968	2.9214	0.2043	0.8439
I(X3^2)	0.1256	2.9214	0.0430	0.9669
X1:X2	5.3075	3.4632	1.5326	0.1692
X1:X3	-3.0850	3.4632	-0.8908	0.4026
X2:X3	-2.3375	3.4632	-0.6750	0.5214

$$Y = 56.958 + 0.8959 X_1 - 2.5463 X_2 - 0.9531 X_3 + 1.7271 I(X_1^2) + 0.5968 I(X_2^2) + 0.1256 I(X_3^2) + 5.3075 X_1 \times X_2 - 3.085 X_1 \times X_3 - 2.3375 X_2 \times X_3$$

Tabela ANOVA

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Fcalc	pvalor
Regressão	492.7539	9	54.7504	0.5706	0.7873
Resíduos	671.6380	7	95.9483	NA	NA
Falta de Ajuste	634.6107	5	126.9221	6.8556	0.1322
Erro Puro	37.0273	2	18.5136	NA	NA
Total	1164.3918	16	NA	NA	NA



APÊNDICE C

Resultados: Poços | Eletroflotação - Nitrito

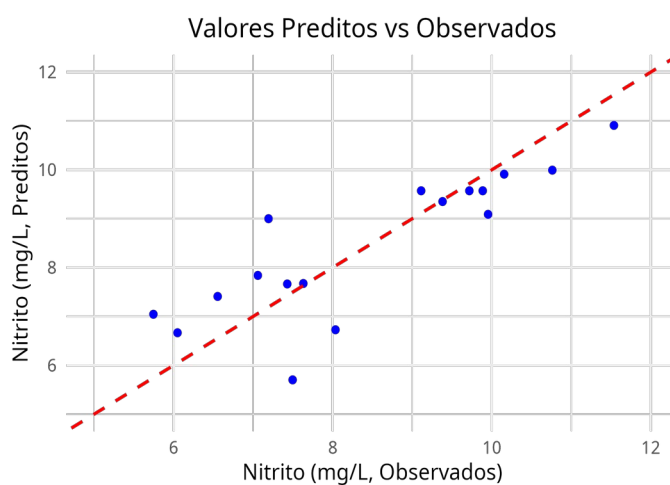
Resumo do modelo de regressão - R^2 : 71.28%

Variável	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	9.5710	0.8084	11.8401	0.0000
X1	-0.6409	0.3798	-1.6873	0.1354
X2	0.9815	0.3798	2.5840	0.0363
X3	-0.4992	0.3798	-1.3142	0.2302
I(X1^2)	-0.2320	0.4185	-0.5544	0.5966
I(X2^2)	-0.7865	0.4185	-1.8796	0.1022
I(X3^2)	-0.3751	0.4185	-0.8964	0.3998
X1:X2	-0.6101	0.4961	-1.2298	0.2585
X1:X3	-0.3408	0.4961	-0.6870	0.5142
X2:X3	-0.3408	0.4961	-0.6870	0.5142

$$Y = 9.571 - 0.6409 X_1 + 0.9815 X_2 - 0.4992 X_3 - 0.232 I(X_1^2) - 0.7865 I(X_2^2) - 0.3751 I(X_3^2) - 0.6101 X_1 \times X_2 - 0.3408 X_1 \times X_3 - 0.3408 X_2 \times X_3$$

Tabela ANOVA

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Fcalc	pvalor
Regressão	34.2066	9	3.8007	1.9307	0.1989
Resíduos	13.7800	7	1.9686	NA	NA
Falta de Ajuste	13.4485	5	2.6897	16.2239	0.0591
Erro Puro	0.3316	2	0.1658	NA	NA
Total	47.9866	16	NA	NA	NA



APÊNDICE D

Resultados: Poços | Eletroflotação - Nitrato

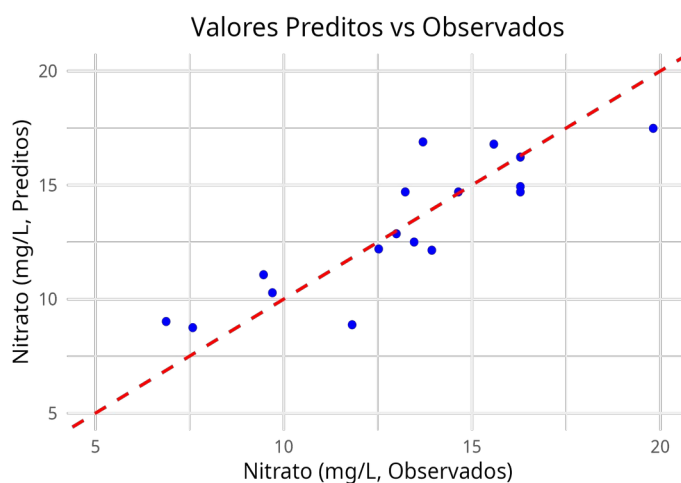
Resumo do modelo de regressão - R^2 : 74.95%

Variável	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	14.7011	1.4661	10.0270	0.0000
X1	-0.5715	0.6889	-0.8295	0.4342
X2	2.3858	0.6889	3.4631	0.0105
X3	-1.2773	0.6889	-1.8541	0.1061
I(X1^2)	-1.2265	0.7590	-1.6160	0.1501
I(X2^2)	-0.6433	0.7590	-0.8476	0.4247
I(X3^2)	-0.0184	0.7590	-0.0243	0.9813
X1:X2	-1.0875	0.8997	-1.2088	0.2660
X1:X3	-0.3821	0.8997	-0.4247	0.6838
X2:X3	0.2645	0.8997	0.2940	0.7773

$$Y = 14.7011 - 0.5715 X_1 + 2.3858 X_2 - 1.2773 X_3 - 1.2265 I(X_1^2) - 0.6433 I(X_2^2) - 0.0184 I(X_3^2) - 1.0875 X_1 \times X_2 - 0.3821 X_1 \times X_3 + 0.2645 X_2 \times X_3$$

Tabela ANOVA

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Fcalc	pvalor
Regressão	135.6126	9	15.0681	2.3268	0.1392
Resíduos	45.3316	7	6.4759	NA	NA
Falta de Ajuste	40.6502	5	8.1300	3.4733	0.2385
Erro Puro	4.6815	2	2.3407	NA	NA
Total	180.9443	16	NA	NA	NA



APÊNDICE E

Resultados: Poços | Eletroflotação - Amônia

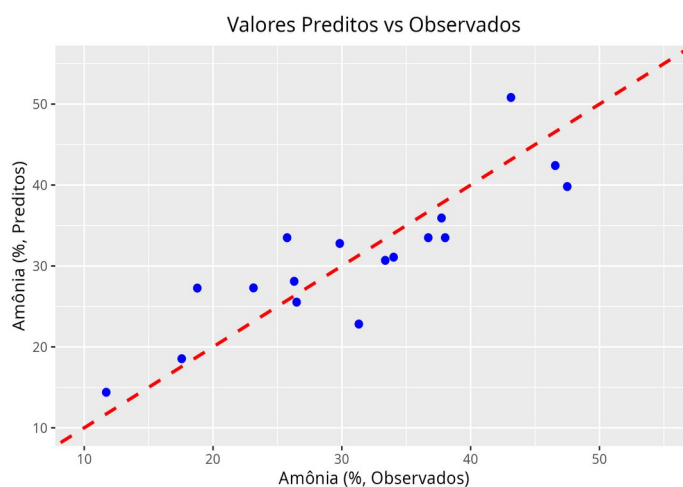
Resumo do modelo de regressão - R^2 : 73.89%

Variável	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	33.4939	4.5044	7.4358	0.0001
X1	-1.3238	2.1166	-0.6254	0.5515
X2	4.4993	2.1166	2.1258	0.0711
X3	2.3283	2.1166	1.1000	0.3077
I(X1^2)	-2.9934	2.3318	-1.2838	0.2401
I(X2^2)	0.4806	2.3318	0.2061	0.8426
I(X3^2)	-0.5239	2.3318	-0.2247	0.8286
X1:X2	8.1688	2.7642	2.9552	0.0212
X1:X3	3.2187	2.7642	1.1644	0.2824
X2:X3	3.4737	2.7642	1.2567	0.2492

$$Y = 33.4939 - 1.3238 X_1 + 4.4993 X_2 + 2.3283 X_3 - 2.9934 I(X_1^2) + 0.4806 I(X_2^2) - 0.5239 I(X_3^2) + 8.1688 X_1 \times X_2 + 3.2187 X_1 \times X_3 + 3.4737 X_2 \times X_3$$

Tabela ANOVA

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Fcalc	pvalor
Regressão	1210.9407	9	134.5490	2.2012	0.1554
Resíduos	427.8838	7	61.1263	NA	NA
Falta de Ajuste	337.0870	5	67.4174	1.4850	0.4491
Erro Puro	90.7969	2	45.3984	NA	NA
Total	1638.8246	16	NA	NA	NA



APÊNDICE F

Resultados: Andradas | Eletroflotação - DQO

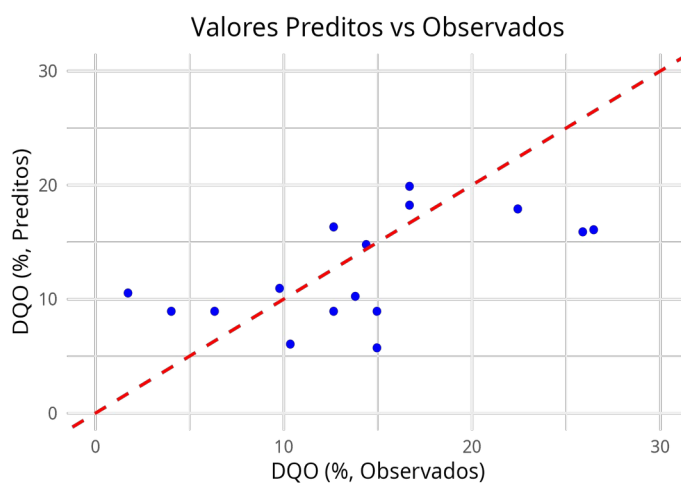
Resumo do modelo de regressão - R^2 : 27.3%

Variável	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	8.9355	5.2161	1.7130	0.1251
X1	1.7249	2.8287	0.6098	0.5589
X2	-0.6999	2.8287	-0.2474	0.8108
X3	3.5020	2.8287	1.2381	0.2508
I(X1^2)	1.5941	2.9422	0.5418	0.6027
I(X2^2)	0.8802	2.9422	0.2991	0.7725
I(X3^2)	1.7978	2.9422	0.6110	0.5581
X1:X2	-1.3662	3.6942	-0.3698	0.7211
X1:X3	-2.0862	3.6942	-0.5647	0.5877
X2:X3	0.5038	3.6942	0.1364	0.8949

$$Y = 8.9355 + 1.7249 X_1 - 0.6999 X_2 + 3.502 X_3 + 1.5941 I(X_1^2) + 0.8802 I(X_2^2) + 1.7978 I(X_3^2) - 1.3662 X_1 \times X_2 - 2.0862 X_1 \times X_3 + 0.5038 X_2 \times X_3$$

Tabela ANOVA

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Fcalc	pvalor
Regressão	327.9582	9	36.4398	0.3338	0.9387
Resíduos	873.4062	8	109.1758	NA	NA
Falta de Ajuste	793.8118	5	158.7624	5.9839	0.0859
Erro Puro	79.5944	3	26.5315	NA	NA
Total	1201.3644	17	NA	NA	NA



APÊNDICE G

Resultados: Andradas | Eletroflotação - Nitrito

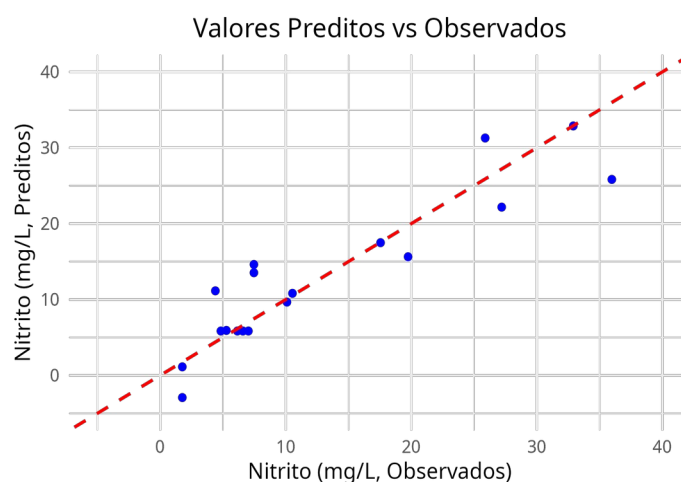
Resumo do modelo de regressão - R^2 : 83.39%

Variável	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	5.8518	3.2254	1.8143	0.1072
X1	-1.4761	1.7491	-0.8439	0.4232
X2	6.4676	1.7491	3.6977	0.0061
X3	-2.2630	1.7491	-1.2938	0.2318
I(X1^2)	2.2295	1.8193	1.2254	0.2553
I(X2^2)	5.7261	1.8193	3.1474	0.0137
I(X3^2)	1.3747	1.8193	0.7556	0.4715
X1:X2	3.2896	2.2843	1.4401	0.1878
X1:X3	2.7413	2.2843	1.2001	0.2644
X2:X3	7.3468	2.2843	3.2162	0.0123

$$Y = 5.8518 - 1.4761 X_1 + 6.4676 X_2 - 2.263 X_3 + 2.2295 I(X_1^2) + 5.7261 I(X_2^2) + 1.3747 I(X_3^2) + 3.2896 X_1 \times X_2 + 2.7413 X_1 \times X_3 + 7.3468 X_2 \times X_3$$

Tabela ANOVA

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Fcalc	pvalor
Regressão	1676.5459	9	186.2829	4.4625	0.0233
Resíduos	333.9517	8	41.7440	NA	NA
Falta de Ajuste	331.2583	5	66.2517	73.7940	0.0024
Erro Puro	2.6934	3	0.8978	NA	NA
Total	2010.4976	17	NA	NA	NA



APÊNDICE H

Resultados: Andradas | Eletroflotação - Nitrato

Resumo do modelo de regressão - R^2 : 50.54%

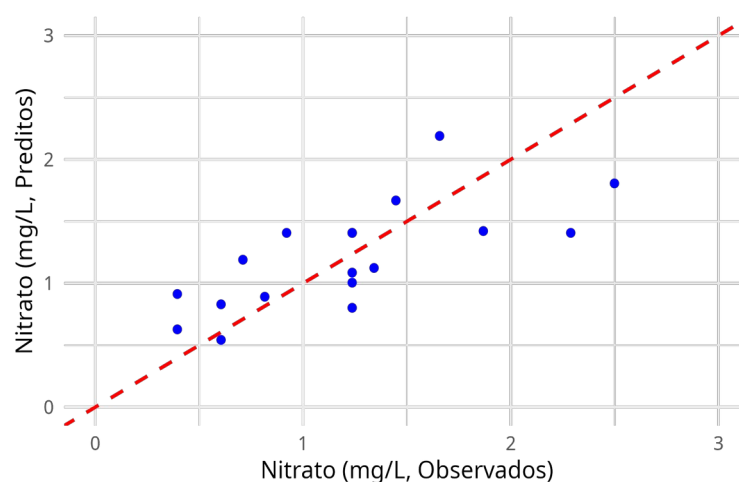
Variável	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	1.4071	0.3062	4.5957	0.0018
X1	-0.3526	0.1660	-2.1234	0.0665
X2	0.0626	0.1660	0.3771	0.7159
X3	0.0182	0.1660	0.1096	0.9154
I(X1^2)	0.0674	0.1727	0.3902	0.7066
I(X2^2)	-0.1377	0.1727	-0.7970	0.4484
I(X3^2)	-0.1936	0.1727	-1.1208	0.2949
X1:X2	0.0132	0.2168	0.0607	0.9531
X1:X3	-0.2236	0.2168	-1.0311	0.3326
X2:X3	-0.1184	0.2168	-0.5459	0.6000

$$Y = 1.4071 - 0.3526 X_1 + 0.0626 X_2 + 0.0182 X_3 + 0.0674 I(X_1^2) - 0.1377 I(X_2^2) - 0.1936 I(X_3^2) + 0.0132 X_1 \times X_2 - 0.2236 X_1 \times X_3 - 0.1184 X_2 \times X_3$$

Tabela ANOVA

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Fcalc	pvalor
Regressão	3.0757	9	0.3417	0.9085	0.5594
Resíduos	3.0094	8	0.3762	NA	NA
Falta de Ajuste	1.9382	5	0.3876	1.0857	0.5055
Erro Puro	1.0712	3	0.3571	NA	NA
Total	6.0851	17	NA	NA	NA

Valores Preditos vs Observados



APÊNDICE I

Resultados: Andradas | Eletroflotação - Amônia

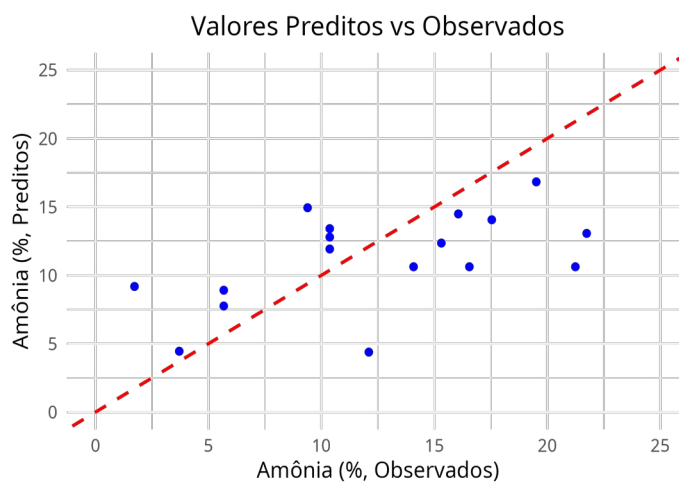
Resumo do modelo de regressão - R^2 : 17.81%

Variável	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	10.6251	5.2505	2.0237	0.0776
X1	1.0014	2.8473	0.3517	0.7341
I(X1^2)	-1.6129	2.9616	-0.5446	0.6009
X2	-0.1032	2.8473	-0.0363	0.9720
I(X2^2)	0.9258	2.9616	0.3126	0.7626
X3	1.3313	2.8473	0.4676	0.6526
I(X3^2)	1.4059	2.9616	0.4747	0.6477
X1:X2	-1.8237	3.7185	-0.4905	0.6370
X1:X3	-2.1912	3.7185	-0.5893	0.5719
X2:X3	-0.6462	3.7185	-0.1738	0.8663

$$Y = 10.6251 + 1.0014 X_1 - 1.6129 I(X_1^2) - 0.1032 X_2 + 0.9258 I(X_2^2) + 1.3313 X_3 + 1.4059 I(X_3^2) - 1.8237 X_1 \times X_2 - 2.1912 X_1 \times X_3 - 0.6462 X_2 \times X_3$$

Tabela ANOVA

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Fcalc	pvalor
Regressão	191.7523	9	21.3058	0.1926	0.9881
Resíduos	884.9445	8	110.6181	NA	NA
Falta de Ajuste	284.6836	5	56.9367	0.2846	0.8952
Erro Puro	600.2609	3	200.0870	NA	NA
Total	1076.6968	17	NA	NA	NA



APÊNDICE J

Resultados: Poços | FAD - DQO

Resumo do modelo de regressão - R^2 : 38.06%

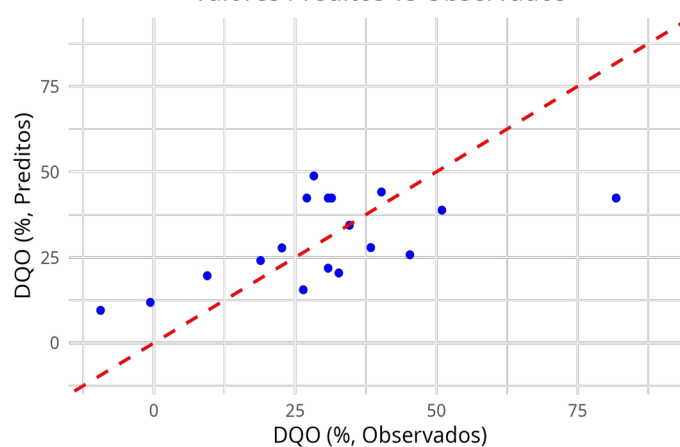
Variável	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	42.3565	11.3591	3.7289	0.0058
X1	-4.3916	6.1599	-0.7129	0.4962
X2	3.6666	6.1599	0.5952	0.5681
X3	6.2326	6.1599	1.0118	0.3413
I(X1^2)	-5.4322	6.4072	-0.8478	0.4212
I(X2^2)	-9.4465	6.4072	-1.4744	0.1786
I(X3^2)	-1.4196	6.4072	-0.2216	0.8302
X1:X2	0.0000	8.0448	0.0000	1.0000
X1:X3	1.7300	8.0448	0.2150	0.8351
X2:X3	5.5075	8.0448	0.6846	0.5129

$$Y = 42.3565 - 4.3916 X_1 + 3.6666 X_2 + 6.2326 X_3 - 5.4322 I(X_1^2) - 9.4465 I(X_2^2) - 1.4196 I(X_3^2) + 0 X_1 \times X_2 + 1.73 X_1 \times X_3 + 5.5075 X_2 \times X_3$$

Tabela ANOVA

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Fcalc	pvalor
Regressão	2544.688	9	282.7431	0.5461	0.8071
Resíduos	4141.962	8	517.7453	NA	NA
Falta de Ajuste	2100.559	5	420.1117	0.6174	0.7030
Erro Puro	2041.404	3	680.4679	NA	NA
Total	6686.650	17	NA	NA	NA

Valores Preditos vs Observados



APÊNDICE K

Resultados: Poços | FAD - Nitrito

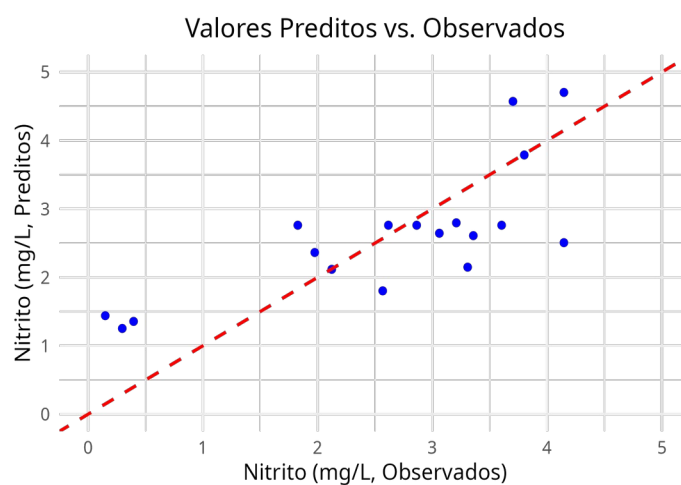
Resumo do modelo de regressão - R^2 : 56.99%

Variável	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	2.7616	0.6075	4.5460	0.0019
X1	0.0638	0.3294	0.1936	0.8513
X2	-0.0936	0.3294	-0.2841	0.7835
X3	-0.6143	0.3294	-1.8649	0.0992
I(X1^2)	-0.1792	0.3427	-0.5230	0.6151
I(X2^2)	-0.2841	0.3427	-0.8291	0.4311
I(X3^2)	0.2753	0.3427	0.8036	0.4449
X1:X2	-0.5613	0.4302	-1.3046	0.2283
X1:X3	0.5490	0.4302	1.2760	0.2378
X2:X3	-0.5613	0.4302	-1.3046	0.2283

$$Y = 2.7616 + 0.0638 X_1 - 0.0936 X_2 - 0.6143 X_3 - 0.1792 I(X_1^2) - 0.2841 I(X_2^2) + 0.2753 I(X_3^2) - 0.5613 X_1 \times X_2 + 0.549 X_1 \times X_3 - 0.5613 X_2 \times X_3$$

Tabela ANOVA

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Fcalc	pvalor
Regressão	15.6992	9	1.7444	1.1780	0.4140
Resíduos	11.8462	8	1.4808	NA	NA
Falta de Ajuste	10.2374	5	2.0475	3.8179	0.1497
Erro Puro	1.6088	3	0.5363	NA	NA
Total	27.5454	17	NA	NA	NA



APÊNDICE L

Resultados: Poços | FAD - Nitrato

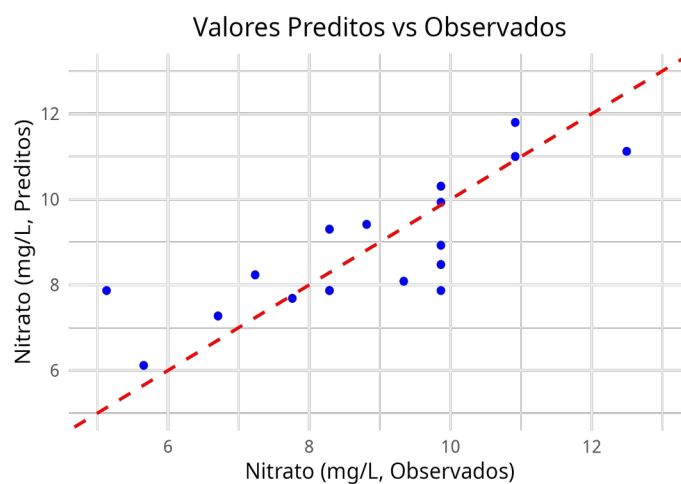
Resumo do modelo de regressão - R^2 : 63.66%

Variável	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	7.8682	0.8283	9.4996	0.0000
X1	-1.1351	0.4492	-2.5272	0.0354
X2	0.5151	0.4492	1.1469	0.2846
X3	0.2067	0.4492	0.4601	0.6577
I(X1^2)	0.0552	0.4672	0.1182	0.9089
I(X2^2)	0.2416	0.4672	0.5171	0.6190
I(X3^2)	0.9872	0.4672	2.1131	0.0675
X1:X2	-0.6576	0.5866	-1.1211	0.2948
X1:X3	0.1315	0.5866	0.2242	0.8282
X2:X3	0.2631	0.5866	0.4484	0.6657

$$Y = 7.8682 - 1.1351 X_1 + 0.5151 X_2 + 0.2067 X_3 + 0.0552 I(X_1^2) + 0.2416 I(X_2^2) + 0.9872 I(X_3^2) - 0.6576 X_1 \times X_2 + 0.1315 X_1 \times X_3 + 0.2631 X_2 \times X_3$$

Tabela ANOVA

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Fcalc	pvalor
Regressão	38.5794	9	4.2866	1.5572	0.2719
Resíduos	22.0223	8	2.7528	NA	NA
Falta de Ajuste	10.1895	5	2.0379	0.5167	0.7579
Erro Puro	11.8328	3	3.9443	NA	NA
Total	60.6017	17	NA	NA	NA



APÊNDICE M

Resultados: Poços | FAD - Amônia

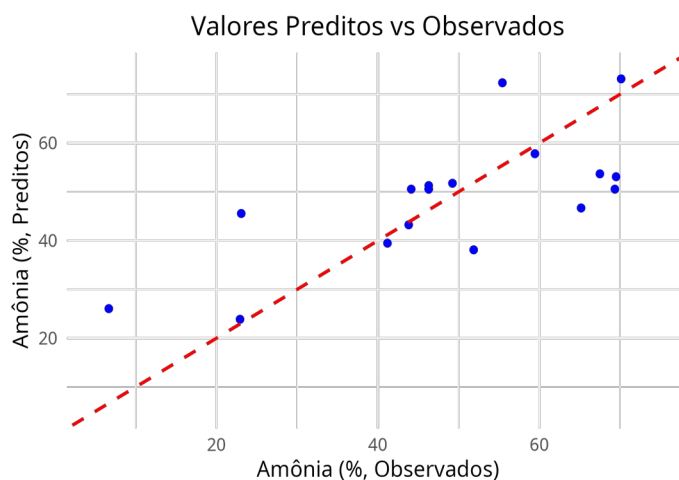
Resumo do modelo de regressão - R^2 : 50.43%

Variável	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	50.5519	9.0673	5.5752	0.0005
X1	-0.6896	4.9171	-0.1403	0.8919
X2	7.6487	4.9171	1.5555	0.1584
X3	6.2755	4.9171	1.2763	0.2377
I(X1^2)	-2.1785	5.1145	-0.4259	0.6814
I(X2^2)	-4.1254	5.1145	-0.8066	0.4432
I(X3^2)	3.9936	5.1145	0.7808	0.4574
X1:X2	1.1213	6.4217	0.1746	0.8657
X1:X3	9.5988	6.4217	1.4947	0.1733
X2:X3	0.9662	6.4217	0.1505	0.8841

$$Y = 50.5519 - 0.6896 X_1 + 7.6487 X_2 + 6.2755 X_3 - 2.1785 I(X_1^2) - 4.1254 I(X_2^2) + 3.9936 I(X_3^2) + 1.1213 X_1 \times X_2 + 9.5988 X_1 \times X_3 + 0.9662 X_2 \times X_3$$

Tabela ANOVA

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Fcalc	pvalor
Regressão	2685.0531	9	298.3392	0.9043	0.5619
Resíduos	2639.2236	8	329.9029	NA	NA
Falta de Ajuste	2211.4923	5	442.2985	3.1022	0.1902
Erro Puro	427.7313	3	142.5771	NA	NA
Total	5324.2767	17	NA	NA	NA



APÊNDICE N

Resultados: Andradas | FAD - DQO

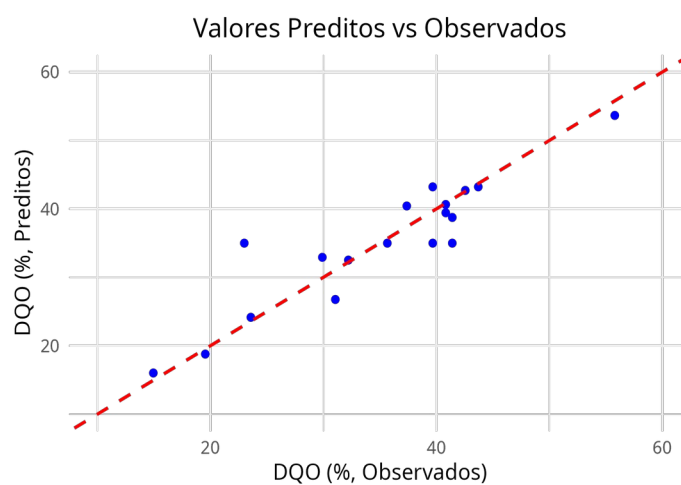
Resumo do modelo de regressão - R^2 : 84.22%

Variável	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	34.9931	2.9151	12.0040	0.0000
X1	7.2737	1.5808	4.6012	0.0018
X2	0.9723	1.5808	0.6150	0.5556
X3	-4.0658	1.5808	-2.5720	0.0330
I(X1^2)	-1.4134	1.6443	-0.8596	0.4150
I(X2^2)	2.1527	1.6443	1.3092	0.2268
I(X3^2)	-0.4957	1.6443	-0.3015	0.7707
X1:X2	-6.9025	2.0646	-3.3433	0.0102
X1:X3	-0.5750	2.0646	-0.2785	0.7877
X2:X3	0.5775	2.0646	0.2797	0.7868

$$Y = 34.9931 + 7.2737 X_1 + 0.9723 X_2 - 4.0658 X_3 - 1.4134 I(X_1^2) + 2.1527 I(X_2^2) - 0.4957 I(X_3^2) - 6.9025 X_1 \times X_2 - 0.575 X_1 \times X_3 + 0.5775 X_2 \times X_3$$

Tabela ANOVA

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Fcalc	pvalor
Regressão	1456.2760	9	161.8084	4.7452	0.0195
Resíduos	272.7929	8	34.0991	NA	NA
Falta de Ajuste	65.3824	5	13.0765	0.1891	0.9479
Erro Puro	207.4105	3	69.1368	NA	NA
Total	1729.0689	17	NA	NA	NA



APÊNDICE O

Resultados: Andradas | FAD - Nitrito

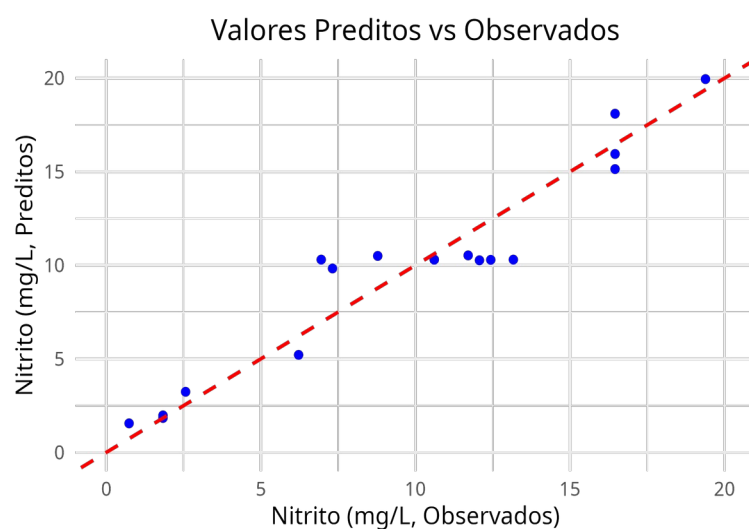
Resumo do modelo de regressão - R^2 : 91.65%

Variável	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	10.3023	1.1878	8.6737	0.0000
X1	-1.5740	0.6441	-2.4437	0.0403
X2	5.3479	0.6441	8.3027	0.0000
X3	0.1297	0.6441	0.2013	0.8455
I(X1^2)	-0.8665	0.6700	-1.2934	0.2320
I(X2^2)	0.2342	0.6700	0.3496	0.7356
I(X3^2)	-0.0895	0.6700	-0.1336	0.8970
X1:X2	0.9595	0.8412	1.1406	0.2870
X1:X3	1.6905	0.8412	2.0096	0.0793
X2:X3	1.9646	0.8412	2.3355	0.0478

$$Y = 10.3023 - 1.574 X_1 + 5.3479 X_2 + 0.1297 X_3 - 0.8665 I(X_1^2) + 0.2342 I(X_2^2) - 0.0895 I(X_3^2) + 0.9595 X_1 \times X_2 + 1.6905 X_1 \times X_3 + 1.9646 X_2 \times X_3$$

Tabela ANOVA

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Fcalc	pvalor
Regressão	497.1277	9	55.2364	9.7573	0.0019
Resíduos	45.2881	8	5.6610	NA	NA
Falta de Ajuste	25.6823	5	5.1365	0.7860	0.6213
Erro Puro	19.6058	3	6.5353	NA	NA
Total	542.4158	17	NA	NA	NA



APÊNDICE P

Resultados: Andradas | FAD - Nitrato

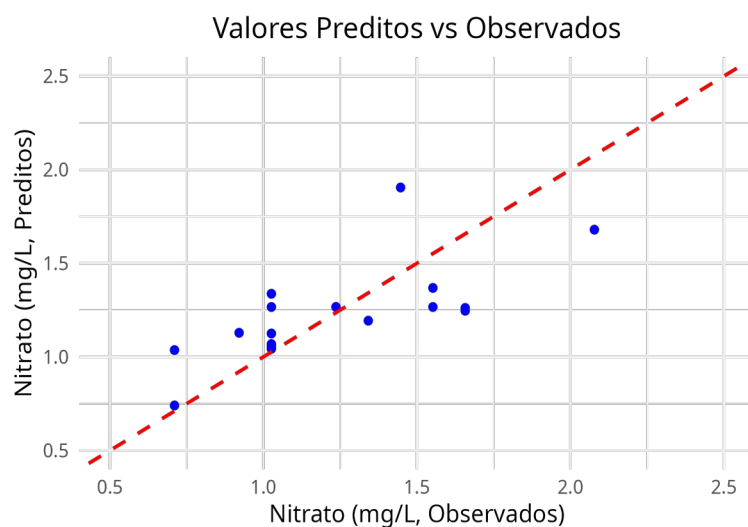
Resumo do modelo de regressão - R^2 : 48.55%

Variável	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	1.2664	0.1893	6.6888	0.0002
X1	-0.0725	0.1027	-0.7060	0.5002
X2	0.0626	0.1027	0.6099	0.5589
X3	-0.0225	0.1027	-0.2193	0.8319
I(X1^2)	-0.0070	0.1068	-0.0656	0.9493
I(X2^2)	-0.0443	0.1068	-0.4147	0.6893
I(X3^2)	0.0116	0.1068	0.1089	0.9159
X1:X2	-0.1184	0.1341	-0.8828	0.4031
X1:X3	-0.1973	0.1341	-1.4713	0.1794
X2:X3	0.2499	0.1341	1.8637	0.0994

$$Y = 1.2664 - 0.0725 X_1 + 0.0626 X_2 - 0.0225 X_3 - 0.007 I(X_1^2) - 0.0443 I(X_2^2) + 0.0116 I(X_3^2) - 0.1184 X_1 \times X_2 - 0.1973 X_1 \times X_3 + 0.2499 X_2 \times X_3$$

Tabela ANOVA

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Fcalc	pvalor
Regressão	1.0857	9	0.1206	0.8386	0.6036
Resíduos	1.1508	8	0.1438	NA	NA
Falta de Ajuste	1.0096	5	0.2019	4.2912	0.1301
Erro Puro	0.1412	3	0.0471	NA	NA
Total	2.2365	17	NA	NA	NA



APÊNDICE Q

Resultados: Andradas | FAD - Amônia

Resumo do modelo de regressão - R^2 : 47.82%

Variável	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
(Intercept)	22.5210	7.9021	2.8500	0.0215
X1	6.8174	4.2852	1.5909	0.1503
X2	-2.3156	4.2852	-0.5404	0.6037
X3	-4.9976	4.2852	-1.1662	0.2771
I(X1^2)	1.2066	4.4573	0.2707	0.7935
I(X2^2)	5.4530	4.4573	1.2234	0.2560
I(X3^2)	-4.2196	4.4573	-0.9467	0.3715
X1:X2	-1.1737	5.5965	-0.2097	0.8391
X1:X3	1.1113	5.5965	0.1986	0.8476
X2:X3	0.4337	5.5965	0.0775	0.9401

$$Y = 22.521 + 6.8174 X_1 - 2.3156 X_2 - 4.9976 X_3 + 1.2066 I(X_1^2) + 5.453 I(X_2^2) - 4.2196 I(X_3^2) - 1.1737 X_1 \times X_2 + 1.1113 X_1 \times X_3 + 0.4337 X_2 \times X_3$$

Tabela ANOVA

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Fcalc	pvalor
Regressão	1837.175	9	204.1305	0.8147	0.6193
Resíduos	2004.513	8	250.5642	NA	NA
Falta de Ajuste	1667.934	5	333.5869	2.9733	0.1994
Erro Puro	336.579	3	112.1930	NA	NA
Total	3841.688	17	NA	NA	NA

