



UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

“Aplicação de Processos Oxidativos Avançados no Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário”.

Paulo Mayovtch Martins

Campina Grande-PB

2014

Paulo Mayovtch Martins

“Aplicação de Processos Oxidativos Avançados no Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário”

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental do Centro de Ciência e Tecnologia da UEPB, em cumprimento aos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Orientador: Dr. Fernando Fernandes Vieira

Campina Grande-PB

2014

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano da dissertação.

M386a Martins, Paulo Mayovtch.

"Aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de lixiviado de aterro sanitário" [manuscrito] / Paulo Mayovtch Martins. - 2014.

87 p.

Digitado.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2014.

"Orientação: Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental".

1. Tratamento de efluente. 2. Remoção da matéria orgânica.
3. Planejamento experimental. I. Título.

21. ed. CDD 628.3

Paulo Mayovtch Martins

“Aplicação de Processos Oxidativos Avançados no
Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário”.

Aprovado em 26, de Março de 2014

Banca Examinadora



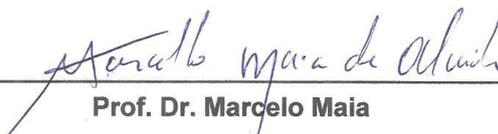
Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira

(Orientador – Universidade Estadual da Paraíba)



Prof. Dr. Rodrigo José de Oliveira

(Examinador Interno – Universidade Estadual da Paraíba)



Prof. Dr. Marcelo Maia

(Examinador Externo – Universidade Estadual da Paraíba)



Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito

(Examinador Externo – Universidade Federal de Campina Grande)

Ao meu inesquecível avô, Paulo Martins de Oliveira (in memoriam), exemplo de esposo, irmão, pai, avô e amigo, figura de grande importância em minha formação e de quem sinto muitas saudades.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelas oportunidades que me foram dadas na vida, por sua graça e divindade por ter vivido fases difíceis, que foram matérias-primas de aprendizado. O desânimo quis contagiar, porém, a garra e a tenacidade foram mais fortes, sobrepondo esse sentimento, fazendo-me seguir a caminhada, apesar da sinuosidade do caminho. Agora, ao olhar para trás, a sensação do dever cumprido se faz presente e constatar que as noites de sono perdidas; a ansiedade em querer fazer e a angústia de muitas vezes não o conseguir, por problemas estruturais, não foram em vão.

A minha Mãe pelo apoio e carinho oferecidos em todo momento de minha vida e principalmente neste.

Aos meus avós Paulo (in memoriam) e Cícera, minha tia Neide e demais familiares, por terem acreditado e fornecido condições para que eu concluísse mais uma etapa desta vida.

Ao Grupo de Oração Construtores da Paz, minha segunda família, onde pude amadurecer e conhecer verdadeiros amigos e companheiros, que sempre acreditaram em mim apoiando nos momentos de dificuldades, me ensinaram a fazer as melhores escolhas, me mostraram que a honestidade e o respeito são essenciais à vida, e que devemos sempre lutar pelo que queremos.

Ao Prof. Dr. Fernando Fernandez Vieira, meu orientador, pessoa simples, humilde, de um caráter exemplar, quero deixar o meu grande e especial agradecimento pelo apoio, paciência, credibilidade, compreensão que me proporcionou.

Ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, por todo o conhecimento repassado através de seus professores.

A CAPES pelo apoio financeiro, possibilitando a realização deste trabalho.

Aos colegas da Estação Experimental de Tratamentos Biológicos de Esgoto Sanitário pelo o companheirismo, Suely, Maria José, Aristóteles, Vólney e todos os demais colegas da turma de 2012.1 passamos muitos momentos de alegrias e tristezas mas chegamos ate o final de mais uma etapa de nossas vidas.

Muitas vezes na vida, não sabemos avaliar o que realmente necessitamos: se força ou coragem... Há momentos em que precisamos das duas! É preciso ter força

para ser firme, mas é preciso coragem para ser gentil... É preciso força para se defender, mas é preciso coragem para não revidar... É preciso ter força para ganhar uma guerra, mas é preciso coragem para não se render.

Enfim, agradeço mais uma vez a Deus, pela capacidade e inspiração com que me proveu para a realização deste trabalho e por ter me concedido a graça de poder contar com tantas pessoas maravilhosas, contribuíram direta e indiretamente na realização deste trabalho.

“Contudo, seja qual for o grau a que chegamos, o que importa é prosseguir decididamente..

Filipenses 3,16

RESUMO

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm demonstrado ser uma opção muito interessante no tratamento de efluentes contendo compostos tóxicos e/ou não biodegradáveis, inclusive no tratamento de lixiviados. Esses processos diferenciam por transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, através de reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente os radicais hidroxila. A presente pesquisa objetivou a avaliação da potencialidade dos POA para o tratamento de lixiviado com ênfase na remoção de matéria orgânica e de substâncias recalcitrantes visando ao aumento da sua biodegradabilidade. Para este estudo foi construído um sistema de tratamento de efluentes em escala de bancada, onde foram analisados dois processos oxidativos a fotólise do H_2O_2/UV e o Foto-Fenton de modo a avaliar a eficiência dos processos. Através de um planejamento fatorial em sistema de batelada avaliou-se as variáveis independentes: concentração de peróxido de hidrogênio, Tempo e taxa de radiação UV para o processo H_2O_2/UV ; e pH, concentrações peróxido de hidrogênio e ferro para o processo Foto Fenton, analisadas em planejamento fatorial 2^3 com 3 pontos centrais. A resposta estudada foi a quantidade de matéria orgânica degradada representada pela DQO. Observou-se que os experimentos utilizando tratamento de lixiviados por estes processos, apresentaram significativa eficiência de remoção da DQO do lixiviado. O tratamento do lixiviado pelo processo foto-Fenton apresenta uma cinética de degradação do DQO muito mais rápida além de ser mais eficaz na remoção dos contaminantes. A aplicação da fotólise do peróxido de hidrogênio no lixiviado *in natura* e com pré-tratamento por dessorção de amônia apresentam percentuais de remoção de DQO com 67% e 65% respectivamente. O processo Foto-Fenton obteve bons índices de remoção para DQO com 81% e 84% de remoção de Cor. Para a otimização do processo, foi realizado um planejamento experimental, onde se buscou como respostas a maximização do percentual de redução da DQO e Cor. O sistema apresentou bons percentuais de remoção, sendo: 98,6% para a de DQO e 99,10% para a cor.

PALAVRAS – CHAVE: Remoção de matéria orgânica, Planejamento Experimental, Processo Foto-Fenton.

ABSTRACT

Advanced Oxidation Processes (AOP) have been shown to be a very interesting option for the treatment of wastewater containing toxic and/or non-biodegradable compounds, particularly in the treatment of leachates. These processes transform the majority of organic contaminants into carbon dioxide, water and inorganic anions through degradation reactions involving transient oxidant species, especially hydroxyl radicals. The present study aimed to evaluate the applicability of AOP for the treatment of leachate, focusing on removal of organic matter and recalcitrant substances to increase biodegradability. In this study, a wastewater treatment system was built in a bench scale, in which two oxidation processes were analyzed as to their efficiency: H₂O₂/UV photolysis and Photo-Fenton. A factorial design in batch system was used to assess the independent variables: concentration of hydrogen peroxide, time and rate of UV radiation for the H₂O₂/UV process; and pH, concentration of hydrogen peroxide and iron for the Photo-Fenton process. The variables were analyzed in 2³ factorial design with 3 central points. The studied response was the amount of degraded organic matter, which is represented by the COD. The experiments using these methods to treat leachate were found to show a significant efficiency of leachate COD. The treatment of leachate by the Photo-Fenton process presents much faster kinetics of degradation of COD, besides being more effective in removing contaminants. The application of hydrogen peroxide photolysis in *in natura* and pre-treated (desorption of ammonia) leachate showed percentage of COD removal of 67% and 65%, respectively. The Photo-Fenton process achieved good levels of COD removal with 81% and 84% of color removal. In order to optimize the process, an experimental design was carried out aimed at the maximization of the percentage of reduction of COD and color. The system showed good removal percentage of COD (98.6 %) and color (99.10%).

KEY-WORDS: Removal of Organic Matter, Experimental Planning, Photo-Fenton process

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Gráfico em função do tempo	36
Figura 2: Gráfico da variação da concentração com o tempo para uma cinética de primeira ordem é exponencial.....	36
Figura 3: Câmara de madeira utilizada no sistema experimental.....	42
Figura 4: Fluxograma do procedimento experimental utilizando o processo H ₂ O ₂ /UV	45
Figura 5: Fluxograma do procedimento experimental utilizando o processo Foton-Fenton.....	47
Figura 6: Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta eficiência de remoção de DQO com $\alpha = 0,05$ para o processo H ₂ O ₂ /UV do lixiviado <i>in natura</i>	50
Figura 7: Gráfico de probabilidade normal dos efeitos padronizados para a resposta eficiência de remoção de DQO com $\alpha = 0,05$ para o processo H ₂ O ₂ /UV do lixiviado <i>in natura</i>	50
Figura 8: Gráfico da cinética de degradação de DQO em função do tempo para o processo H ₂ O ₂ /UV do lixiviado <i>in natura</i>	52
Figura 9: Curvas de Contorno para remoção de DQO em função de UV e H ₂ O ₂ (a); UV e tempo (b); H ₂ O ₂ e tempo (c) para o processo H ₂ O ₂ /UV do lixiviado <i>in natura</i>	54
Figura 10: Gráfico da taxa de remoção de DQO dos experimento do processo H ₂ O ₂ /UV do lixiviado <i>in natura</i>	55
Figura 11: Gráfico da taxa de remoção de DOQ para os ensaios com 50mg/L de H ₂ O ₂ para o processo H ₂ O ₂ /UV do lixiviado <i>in natura</i>	55
Figura 12: Gráfico da taxa de remoção de DOQ para os ensaios com 100mg/L de H ₂ O ₂ para o processo H ₂ O ₂ /UV do lixiviado <i>in natura</i>	56
Figura 13: Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta eficiência de remoção de DQO com $\alpha = 0,05$ para o processo H ₂ O ₂ /UV do lixiviado.....	57
Figura 14: Gráfico de probabilidade normal dos efeitos padronizados para a resposta eficiência de remoção de DQO com $\alpha = 0,05$ para o processo H ₂ O ₂ /UV do lixiviado com <i>pré-tratamento</i>	58

Figura 15: Gráfico da cinética de degradação de DQO em função do tempo para o processo H_2O_2/UV do lixiviado com <i>pré-tratamento</i>	60
Figura 16: Curvas de Contorno para remoção de DQO em função de UV e H_2O_2 (a); UV e tempo (b); H_2O_2 e tempo (c) para o processo H_2O_2/UV do lixiviado com <i>pré-tratamento</i>	61
Figura 17: Gráfico da taxa de remoção de DQO dos experimento do processo H_2O_2/UV do lixiviado com <i>pré-tratamento</i>	62
Figura 18: Gráfico da taxa de remoção de DOQ para os ensaios com 50mg/L de H_2O_2 para o processo H_2O_2/UV do lixiviado com <i>pré-tratamento</i>	63
Figura 19: Gráfico da taxa de remoção de DOQ para os ensaios com 100mg/L de H_2O_2 para o processo H_2O_2/UV do lixiviado com <i>pré-tratamento</i>	63
Figura 20: gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta eficiência de remoção de DQO (a) e Cor (b) com $\alpha = 0,05$ para o processo Foto-Fenton.	64
Figura 21: Gráfico dos valores preditos e observados para a eficiência de decaimento da DQO remoção de Cor para o processo Foto-Fenton	65
Figura 22: Curvas de Contorno para remoção de DQO em função de pH e H_2O_2 (a); pH e ferro (b); H_2O_2 e ferro (c) para o processo Foto-Fenton.....	68
Figura 23: Curvas de Contorno para remoção de COR em função de pH e H_2O_2 (a); pH e ferro (b); H_2O_2 e ferro (c) para o processo Foto-Fenton.....	68
Figura 24: Gráfico de taxa de decaimento da DQO e Cor para o processo Foto-Fenton.....	70
Figura 25: Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta eficiência de remoção de DQO (a) e Cor (b) com $\alpha = 0,05$ para a otimização do processo Foto-Fenton.	72
Figura 26: gráfico dos valores previstos e observados para a eficiência do decaimento de DQO e remoção de Cor para a otimização do processo Foto-Fenton.....	72
Figura 27: Curvas de Contorno para decaimento de DQO (a) e remoção de COR (b) em função H_2O_2 e ferro para a otimização do processo Foto-Fenton.....	75
Figura 28: Gráfico de taxa de remoção de DQO e Cor da matriz do planejamento fatorial para o processo otimizado do foto fenton.	75
Figura 29: Aspecto do lixiviado nas diversas etapas do tratamento.....	79

LISTA DE TABELA

Tabela 1: Classificação dos Rsu quanto a sua periculosidade	20
Tabela 2: Parâmetros da caracterização química do lixiviado.	41
Tabela 3: Processos e variáveis analisadas.	43
Tabela 4: Etapas da estratégia sequencial de planejamento empregada na otimização do POA.....	44
Tabela 5: Níveis reais e codificados das variáveis estudadas no planejamento 2^3 para o processo H_2O_2/UV	45
Tabela 6: Níveis reais e codificados das variáveis estudadas no planejamento 2^3 para o processo Foto-Fenton	46
Tabela 7: Níveis reais e codificados das variáveis estudadas no planejamento 2^3 para a otimização do processo Foto-Fenton.	48
Tabela 8: Matriz do planejamento experimental para o processo H_2O_2/UV	49
Tabela 9: Efeitos estimados e coeficientes para DQO (unidades codificadas) para o processo H_2O_2/UV do lixiviado in natura.	51
Tabela 10: Coeficientes de regressão para o processo H_2O_2/UV do lixiviado in natura ..	52
Tabela 11: Análise de variância (ANOVA) para o processo H_2O_2/UV do lixiviado <i>in natura</i>	53
Tabela 12: Matriz do planejamento experimental para o processo H_2O_2/UV do lixiviado com pré-tratamento.	57
Tabela 13: Efeitos estimados e coeficientes para DQO (unidades codificadas) para o processo H_2O_2/UV do lixiviado com pré-tratamento.	58
Tabela 14: Coeficientes de regressão para o processo H_2O_2/UV do lixiviado com pré-tratamento.	59
Tabela 15: Análise de variância (ANOVA) para o processo H_2O_2/UV do lixiviado com pré-tratamento.	60
Tabela 16: Matriz do planejamento experimental para o processo Foto-Fenton.	64
Tabela 17: Efeitos estimados e coeficientes para DQO (unidades codificadas) para o processo Foto-Fenton.	65
Tabela 18: Efeitos estimados e coeficientes para Cor (unidades codificadas) para o processo Foto-Fenton.	65
Tabela 19: Coeficientes de regressão (DQO) para o processo Foto-Fenton.....	66

Tabela 20: Análise de variância (ANOVA) para DQO para o processo Foto-Fenton.....	67
Tabela 21: Análise de variância (ANOVA) para COR para o processo Foto-Fenton.....	67
Tabela 22: Matriz do planejamento experimental para a otimização do processo Foto-Fenton.	71
Tabela 23: Efeitos estimados e coeficientes para DQO (unidades codificadas) para a otimização do processo foto fenton.	73
Tabela 24: Efeitos estimados e coeficientes para COR (unidades codificadas) para a otimização do processo foto fenton.	73
Tabela 25: Coeficientes de regressão (DQO) para a otimização do processo Foto-Fenton.	73
Tabela 26: Análise de variância (ANOVA) para DQO para a otimização do processo Foto-Fenton.....	74
Tabela 28: Análise de variância (ANOVA) para COR para a otimização do processo Foto-Fenton.....	74
Tabela 29: Caracterização química do lixiviado pós tratamento oxidativo avançado.	76

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 – OBJETIVOS	18
2.1 - Geral	18
2.2 – Específicos.....	18
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
3.1 RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS.....	19
3.2 ATERROS SANITÁRIOS	20
3.3 LIXIVIADO	22
3.3.1 Características gerais	22
3.3.2 Composição do lixiviado	24
3.3.3 Impacto ambiental.....	25
3.4 TÉCNICAS DE TRATAMENTO DE LIXIVIADO	26
3.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	28
3.5.1 Fotólise - Peróxido de hidrogênio/UV	29
3.5.2 Processo Foto-Fenton	32
3.6 ESTUDO CINÉTICO	35
3.7 PLANEJAMENTO FATORIAL.....	37
3.8 ESTADO DA ARTE	39
4 MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1 LIXIVIADO	41
4.2 SISTEMA EXPERIMENTAL.....	42
4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	43
4.4 PROCESSO H ₂ O ₂ /UV	44
4.4 PROCESSO FOTO-FENTON.....	46

4.5 OTIMIZAÇÃO PROCESSO FOTO-FENTON.....	48
4.6 CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO	48
5 RESULTADOS.....	49
5.1 PROCESSO H ₂ O ₂ /UV	49
5.1.1 Lixiviado <i>In Natura</i>	49
5.1.2 Lixiviado com pré-tratamento.....	56
5.2 PROCESSO FOTON-FENTON	64
5.3 OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON	71
5.4 CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO PÓS-TRATAMENTO	76
5.4.1 pH	77
5.4.2 Nitrogênio Amoniacal.....	77
5.4.3 Alcalinidade	77
5.4.4 Ácidos Graxos Voláteis.....	78
5.4.5 DQO.....	78
5.4.6 Cor	78
5.4.7 Sólidos totais e sua frações.	79
6 CONCLUSÕES	80
7 REFERÊNCIAS.....	82

1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional, o aumento do processo de industrialização e a mudança dos hábitos da sociedade, desenvolvimento de novos produtos, favoreceram o aumento da quantidade e da variedade dos resíduos gerados, causando graves problemas para a humanidade e para o meio ambiente.

Os resíduos sólidos urbanos são materiais orgânicos e inorgânicos, resultantes de origem variada, são classificados como resíduos residenciais, comerciais, industriais, de serviços de saúde, limpeza pública e da construção civil. São considerados rejeitos, mas podem ser reutilizados gerando economia de recursos naturais e proteção à saúde pública, ou então serem dispostos de forma adequada. Podem-se citar como disposição final dos resíduos sólidos urbanos, as unidades de compostagem, unidade de triagem, aterro sanitário, aterro controlado ou lixão.

Em função da complexidade do problema associado ao tratamento e à disposição destes resíduos sólidos, diversas alternativas têm sido propostas e estudadas ao longo das últimas décadas, dentre as que destacam processos de reciclagem, compostagem e incineração. Embora estas e outras técnicas demonstrem grande valor, a utilização de aterros sanitários como forma definitiva de disposição de resíduos sólidos urbanos continua sendo amplamente aceita e cada vez mais utilizada. (DE MORAIS, 2009)

A disposição de resíduos sólidos sem os devidos cuidados pode gerar a proliferação de agentes patogênicos, poluição do solo, do ar e de recursos hídricos através da produção de lixiviado e gases, formados no processo de degradação e solubilização da matéria orgânica e/ou inorgânica desses resíduos.

O lixiviado de aterro sanitário pode ser definido como o líquido proveniente da umidade natural e água de constituição presentes na matéria orgânica dos resíduos, dos produtos da degradação biológica dos materiais orgânicos presentes e da água de infiltração na camada de cobertura e interior das células de aterramento, somado a materiais dissolvidos ou suspensos extraídos da massa de resíduos. Este efluente é caracterizado pela intensa cor e elevada concentração de matéria orgânica refratária, amônia e compostos tóxicos. Quando descartado sem tratamento prévio,

este efluente causa problemas ambientais, como a toxicidade para a biota existente no solo e comunidades aquáticas atingidas, a diminuição do oxigênio dissolvido e a eutrofização nos corpos d'águas receptores (MORAIVA, LANGE e AMARAL, 2011).

A eficiência dos processos de tratamento de lixiviado está relacionada com a idade do aterro, tipo dos resíduos depositados, clima da região, sendo que os resultados podem ser influenciados por estes fatores. O tratamento do lixiviado representa um grande desafio, devido à variação destas características, (SILVA, 2009);

As técnicas mais usuais para o tratamento de lixiviados são as fundamentadas em processos biológicos, sendo que estas têm se mostrado insuficientes para o atendimento aos padrões de lançamento estabelecidos pela legislação nacional (Resolução CONAMA nº 430, de 13/5/2011).

Dentro deste contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) surgem como promissora alternativa, principalmente em razão de características como elevada capacidade e velocidade de degradação. Dentre as variedades desses processos, englobam-se a fotocatalise heterogênea, a fotólise (radiação ultravioleta), a oxidação por peróxido de hidrogênio com e sem radiação ultravioleta, e os processos com reagente de Fenton e Foto-Fenton.

Os (POAs) têm se mostrado eficientes no tratamento de contaminantes, sendo largamente empregados no tratamento de águas de subsolo e de superfície contaminadas, efluentes industriais, água potável, lixiviados de aterros sanitários e esgoto doméstico, uma vez que estes processos são extremamente eficientes para destruir substâncias orgânicas de difícil degradação biológica e muitas vezes em baixa concentração, (SILVA, 2009).

Os Processos Oxidativos Avançados envolvem a geração de radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$), altamente reativos, que têm a capacidade de destruição total de muitos poluentes orgânicos. Os radicais livres formados atacam o composto orgânico levando à sua oxidação completa, produzindo CO_2 e H_2O , ou quando resulta em uma oxidação parcial, geralmente ocorre um aumento da biodegradabilidade dos poluentes e, neste caso, os compostos orgânicos residuais podem ser removidos por meio de técnicas biológicas (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Portanto, aos problemas relatados e para a proteção da qualidade das águas superficiais e subterrâneas, se faz necessário o tratamento adequado dos lixiviados

provenientes de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) antes de seu lançamento na natureza.

Os POA apresentam uma série de vantagens, dentre elas: Mineralizam o poluente e não somente transferem-no de fase; São muito usados para compostos refratários a outros tratamentos; Transformam produtos refratários em compostos biodegradáveis; Podem ser usados com outros processos (pré e pós-tratamento); Tem forte poder oxidante, com cinética de reação elevada.

Nesse contexto, o presente trabalho visa estudar a potencialidade dos processos oxidativos avançados no tratamento para o lixiviado de aterro sanitário de forma minimizar o impacto ocasionado pela elevada concentração da amônia, DQO, Cor e de substâncias recalcitrantes levando-se em consideração a sua contribuição com o aumento da biodegradabilidade do resíduo.

2 – OBJETIVOS

2.1 - Geral

O objetivo deste trabalho é avaliar a aplicabilidade de Processos Oxidativos Avançados (fotólise de H_2O_2/UV , e o Processo foto-Fenton) no tratamento do lixiviado proveniente do processo de decomposição dos resíduos sólidos dispostos no aterro sanitário localizado na cidade de João Pessoa – PB.

2.2 – Específicos

- Avaliar a influência da variação da intensidade da radiação ultravioleta e do tempo nos processos: H_2O_2/UV e foto-Fenton
- Avaliar a influência da variação da concentração do peróxido de hidrogênio no processo H_2O_2/UV
- Avaliar a influência da concentração de íons de ferro bivalente (Fe^{+2}) e Peróxido de Hidrogênio, usados no processo foto-Fenton.
- Monitorar a redução da Demanda Química de Oxigênio (DQO) do lixiviado durante os processos de tratamento
- Propor um modelo cinético para o decaimento da DQO nos processos H_2O_2/UV e foto-Fenton

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS

Resíduos Sólidos Urbanos (RSU), habitualmente conhecidos como lixo, são objetos velhos, sem utilidade, que são descartados. São gerados no ambiente doméstico, em indústrias, no comércio, em hospitais e sua geração está relacionada aos hábitos e/ou culturas de consumo de cada sociedade e ao seu poder econômico. A constituição desse tipo de resíduo é formada por uma mistura de substâncias facilmente, moderadamente, dificilmente e não degradáveis. Sua composição varia de acordo com fatores sociais, econômicos, culturais, geográficos e climáticos da região de origem (MASSAROTTO, 2010).

Uma definição mais técnica dada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT – de acordo com a norma brasileira NBR 10004/2004 para resíduos sólidos urbanos é:

Resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades da comunidade de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível.

Os resíduos sólidos apresentam grande diversidade e complexidade quanto as suas características físicas, químicas e biológicas, sendo determinadas de acordo com sua fonte geradora. Tanto a composição quanto a quantidade de resíduos gerados são influenciados por fatores econômicos, sociais, geográficos, educacionais, culturais, tecnológicos e legais. A forma de manejo, tratamento e destino dos resíduos alteram suas características de tal forma que podem causar riscos à saúde.

São várias as formas possíveis de se classificar os RSU. A norma brasileira NBR-10004/2004(ABNT, 2004) apresenta a classificação destes materiais quanto a sua periculosidade, mostrados na Tabela 1:

Tabela 1: Classificação dos Rsu quanto a sua periculosidade

Categoria		Especificação dos resíduos
Classe I – Perigoso		São os resíduos que podem representar risco à saúde pública e ao meio ambiente, ou apresentam uma das seguintes características: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade.
Classe II – Não perigosos	II A – Não inertes	São aqueles que não se enquadram nas classificações de resíduos: classe I ou de resíduos classe II B. Os resíduos classe II A podem apresentar as seguintes propriedades: combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.
	II B – Inertes	São os resíduos que ao sofrerem contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, conforme NBR-10006 (ABNT, 2004b), não tiverem nenhum de seus componentes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor.

Fonte: NBR-10004/2004 (ABNT, 2004a)

3.2 ATERROS SANITÁRIOS

O aterro sanitário é maneira mais adequada de disposição de resíduos sólidos urbanos, quando corretamente implantados e monitorados, de modo a minimizar os efeitos negativos ao meio ambiente e à saúde pública, causados pela disposição inadequada de tais resíduos. A técnica utiliza princípios de engenharia para dispor os resíduos em menor área possível de forma planejada, cobrindo-os com uma camada de terra após uma jornada de trabalho ou em intervalos menores se for necessário.

O Aterro Sanitário é uma técnica utilizada para a disposição de resíduos sólidos no solo, que fundamentado em normas operacionais específicas, bem como, baseado e amparado em critérios e métodos de engenharia, permite a confinamento segura, em termos de controle de poluição ambiental e proteção da saúde pública, de acordo com a Norma NBR 8419/84 da ABNT de disposição de resíduos sólidos, causa menor impacto ambiental e menor risco à saúde pública. É uma técnica que utiliza princípios de engenharia, confinando os resíduos ao menor volume possível, cobrindo-os com terra ao final de cada jornada de trabalho. Dentre os princípios de

engenharia citados na Norma, ao se planejar e operar um aterro sanitário devem ser considerados, os seguintes elementos (FERREIRA et al., 2001):

- I. Seleção da área adequada;
- II. Projeto do aterro, método de execução e operação;
- III. Controle de águas superficiais e drenagem dos líquidos lixiviados;
- IV. Controle dos gases;
- V. Monitoramento da qualidade ambiental; e
- VI. Encerramento do aterro.

Um dos grandes problemas encontrados no gerenciamento de aterros sanitários de resíduos domiciliares diz respeito à produção e ao tratamento do lixiviado produzido. Especialmente nos casos onde o aterro sanitário está situado em áreas com uma alta pluviosidade, a produção de lixiviado é abundante, conseqüentemente o risco de contaminação do solo, de lençóis freáticos e de leitos de rios é relativamente alto, podendo gerar forte impacto ambiental (MASSAROTTO, 2010).

A quantidade de lixiviado gerado em aterros é variável de acordo com a percolação de líquidos de origem externa: água de chuva, escoamento superficial, fontes e da decomposição dos resíduos orgânicos, através das camadas do aterro (FERREIRA et al., 2001).

Segundo Rodrigues (2004), o processo de decomposição de resíduos sólidos urbanos se dá em três fases: a aeróbia, a acetogênica e a metanogênica. Durante essas fases, existe o arraste de substâncias químicas pela água que escoar através dos resíduos. Este processo de arraste é denominado lixiviação. Por meio desse processo, os compostos arrastados do interior da massa de resíduo dão origem a lixiviado com composição diversa, ou seja, as reações bioquímicas que ocorrem no interior da massa de lixo em decomposição modificam as substâncias, tornando-as mais ou menos suscetíveis ao arraste do líquido que percola pelo resíduo.

Na fase aeróbia, o lixiviado libera grande quantidade de calor e concentração de sais de alta solubilidade, podendo conter alguns metais. Os microrganismos aeróbios dão início à decomposição de resíduos; é uma fase curta de aproximadamente um mês. Com a diminuição de oxigênio começam a predominar microrganismos anaeróbios que não utilizam o oxigênio no metabolismo. Estes são formados por microrganismos hidrolíticos, acidogênicos, acetogênicos e

metanogênicos, convertendo o material orgânico dissolvido a partir do processo de hidrólise.

Nas fases acidogênica e acetogênica são produzidos compostos orgânicos simples e de alta solubilidade; como ácidos graxos voláteis, ácido acético e amônia. Estes se misturam com a água percolada pela massa de resíduo e diminuem o pH do lixiviado consideravelmente. É uma fase que pode durar anos e a Demanda Química de Oxigênio (DQO) é alta.

Na última fase, a metanogênica, os compostos orgânicos começam a serem consumidos por microrganismos denominados arqueasmetanogênicas. Nesta fase, com o consumo dos ácidos voláteis, o pH volta a subir, surgindo esses organismos que se desenvolvem em meios com pH próximo ao neutro. As arqueasmetanogênicas transformam os compostos orgânicos em metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2).

Para diminuir riscos e danos ao solo, o lixiviado deve ser tratado antes de ser lançado no meio ambiente, evitando assim danos à saúde pública (FERREIRA et al., 2001).

3.3 LIXIVIADO

3.3.1 Características gerais

O lixiviado de aterro sanitário pode ser definido como o líquido proveniente da umidade natural e água de constituição presente na matéria orgânica dos resíduos, dos produtos da degradação biológica dos materiais orgânicos e da água de infiltração na camada de cobertura e interior das células de aterramento, somado a materiais dissolvidos ou suspensos extraídos da massa de resíduos. É um líquido escuro, de odor desagradável, contendo alta carga orgânica e inorgânica (MORAIVA, 2010).

Segundo Moravia (2007), lixiviados de aterro sanitário podem ser definidos como o efluente líquido originado da umidade natural e da água presente nos resíduos, do resultado da degradação biológica dos materiais orgânicos e da água que infiltra na camada de cobertura e no interior das células existentes no aterro.

Pela norma brasileira NBR 8849/1985 (ABNT, 1985), o lixiviado é definido como sendo o líquido produzido pela decomposição de substâncias contidas nos resíduos sólidos, de cor escura e mau cheiro.

Segundo o IPT/CEMPRE (2000), os líquidos originados em locais de decomposição de resíduos sólidos podem receber as seguintes denominações: chorume, sumeiro, chumeiro, lixiviado e percolado.

Apesar de estes termos serem usualmente utilizados para designar o líquido proveniente das células de aterramento dos RSU, existem diferenças nos significados de cada um deles. Para vários autores, o termo lixiviado se mostra mais adequado para se denominarem os líquidos drenados em células de aterros sanitários. Este termo engloba o líquido gerado a partir da combinação da umidade inicial dos resíduos, a água gerada durante o processo de decomposição biológica e a água de infiltração na camada de cobertura da célula do aterro.

O lixiviado é originado da digestão da matéria orgânica sólida por ação de exoenzimas produzidas pelos microrganismos envolvidos na degradação biológica, em combinação com a água de infiltração e umidade natural dos resíduos. A função dessas exoenzimas é solubilizar a matéria orgânica para que possa ser assimilada pelas células bacterianas.

O processo de geração do lixiviado pode ser influenciado por fatores climáticos (precipitação pluviométrica, evapotranspiração e temperatura), hidrogeológicos (escoamento superficial, infiltração, topografia, geologia e recirculação do lixiviado), pelas características da camada de cobertura (umidade, vegetação, declividade), características dos resíduos (composição gravimétrica, compactação, permeabilidade, granulometria, peso específico, etc.) e pelo método de impermeabilização de fundo do local.

Uma estimativa aproximada da quantidade de lixiviado gerado é necessária para o dimensionamento dos sistemas de drenagem, armazenamento e tratamento de efluentes em um aterro sanitário. Além disto, um melhor entendimento do fluxo de umidade no aterro é particularmente importante para a avaliação da degradação dos resíduos e produção de biogás.

3.3.2 Composição do lixiviado

O lixiviado é resultado da mistura da água que infiltra e percola através dos resíduos com os produtos da decomposição destes mesmos resíduos. Dessa forma, para compreender suas características é preciso conhecer os processos de degradação que ocorrem no interior do aterro (SOUTO, 2009).

Alguns fatores interferem nas características químicas, físicas e biológicas do lixiviado. O tipo de resíduo disposto no aterro, o grau de decomposição, o clima, a idade e a profundidade do aterro, o tipo de operação aplicada no aterro, entre outros, dão origem às características químicas, físicas e biológicas do lixiviado. Assim, a sua composição pode variar de um local para outro ou em um mesmo local em períodos do ano diferentes.

Segundo Andrade (2002), os lixiviados de aterro sanitário apresentam em sua composição, basicamente, uma mistura de substâncias orgânicas e inorgânicas, compostos em solução e em estado coloidal e várias espécies de microrganismos.

As diferenças nas características presentes no lixiviado permitem classificá-lo em dois tipos: “lixiviado novo” e “lixiviado velho”. De acordo com Moravia (2007), o “lixiviado novo” apresenta compostos orgânicos biodegradáveis, baixa concentração de nitrogênio amoniacal e elevada concentração de ácidos graxos voláteis de baixa massa molecular. “Lixiviado velho” apresenta baixa concentração de material orgânico biodegradável, elevada concentração de nitrogênio amoniacal e de compostos orgânicos refratários.

Os aterros sanitários mais comuns recebem uma mistura de resíduos domésticos, comerciais e industriais mistos, mas excluem quantidades significativas de resíduos químicos específicos. Desta maneira, os lixiviados podem ser caracterizados como uma solução aquosa com quatro grupos de poluentes: material orgânico dissolvido (ácidos graxos voláteis e compostos orgânicos mais refratários como ácidos húmicos e fúlvicos), macro componentes inorgânicos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-), metais pesados (Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) e compostos orgânicos xenobióticos originários de resíduos domésticos e químicos presentes em baixas concentrações (hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, pesticidas etc.) (CHRISTENSEN *et al.*, 1994).

A grande parte dos poluentes orgânicos do lixiviado é composta por (BAHÉ, 2008):

- Compostos orgânicos voláteis (COV): de 40 a 90% da matéria orgânica. A amônia costuma ser predominante, além dos ácidos graxos voláteis (AGV) como o ácido acético;
- Compostos aromáticos provenientes do metabolismo das proteínas e das ligninas: ácido fenil acético, fenil propiônico, ácido benzóico, phidroxibenzóico, compostos acíclicos, alifáticos, terpenos e solventes organoclorados;
- Substâncias húmicas.

3.3.3 Impacto ambiental

O lixiviado é a principal fonte poluidora das águas subterrâneas e superficiais na proximidade dos locais de disposição de lixo (SISINNO, 2000). O seu alto potencial poluidor, em função da sua elevada concentração de compostos orgânicos recalcitrantes e baixa biodegradabilidade, gera impactos ambientais relevantes.

Quando lançado diretamente no ambiente o lixiviado de aterro sanitário pode causar problemas, principalmente, aos recursos hídricos. Em corpos hídricos o lixiviado pode reduzir a demanda de oxigênio dissolvido, alterando as condições do ambiente aquático de aeróbio para anaeróbio. Esse tipo de efluente pode provocar a eutrofização de corpos hídricos pelo aporte de nutrientes como nitrogênio e fósforo. Algumas substâncias presentes no efluente podem ser tóxicas ou bio-acumulativas, agredindo alguns grupos de organismos aquáticos e até mesmo o homem.

Segundo Nascimento Filho *et al.* (2001), cetonas, álcoois, compostos nitrogenados e ácidos carboxílicos são substâncias normalmente encontradas em lixiviados de aterros sanitários. O autor também afirma que a presença de outros compostos de largo emprego industrial e com reconhecida ação ambiental, indicam que a degradação desse efluente por ação bacteriológica não é eficiente, contribuindo para um aumento do potencial toxicológico do lixiviado produzido.

Devido à alta concentração de nitrogênio, principalmente na forma amoniacal, muitas vezes apenas o tratamento biológico não é suficiente para o tratamento do lixiviado sendo necessário à associação com processos físico-químicos.

3.4 TÉCNICAS DE TRATAMENTO DE LIXIVIADO

Os lixiviados procedentes de aterros sanitários contêm elevadas concentrações de substâncias orgânicas e inorgânicas e possui um grande potencial poluidor de águas superficiais e subterrâneas. Por este motivo, a implementação de sistemas de tratamento para este efluente é uma medida de proteção ambiental, de manutenção da estabilidade do aterro e uma forma de garantir melhores condições sanitárias para a população (MORAIVA, 2007).

De acordo com estudos feitos por Massaroto (2010), o tratamento de lixiviados de aterros sanitários no Brasil ainda é um grande problema devido à sua complexidade e ao elevado custo para poder atingir os padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos, considerando que os órgãos municipais quase sempre dispõem de recursos escassos para essa finalidade. Existe uma tendência para diminuição do número de resíduos aterrados, tendo em vista a dificuldade em se encontrar áreas seguras para a construção de aterros sanitários e, ainda, o risco de contaminação do meio ambiente.

Conforme Moraiva (2007), os tratamentos mais utilizados são os processos biológicos e físico-químicos. Os processos biológicos são indicados para tratar lixiviado com alta relação DBO/DQO face ao baixo custo operacional. Os métodos físico-químicos têm sido sugeridos para tratamento de lixiviado antigo e diluído com baixa biodegradabilidade, que necessitam de tratamento químico mais agressivo para redução do teor de matéria orgânica dissolvida.

O tratamento biológico consiste na promoção do contato entre o líquido lixiviado com uma cultura de microrganismos, esses por sua vez, através das reações de metabolismo, transformam quimicamente a matéria orgânica, presente no despejo em produtos finais estáveis, obtendo energia para realização das funções vitais (catabolismo) e sintetizando novas células (anabolismo), (AMARAL 2009).

No tratamento biológico a biodegradação é realizada por microrganismos, sendo que os produtos da degradação dependem do ambiente ser aeróbio ou anaeróbio mencionado por MOREIRA (2009).

Alguns parâmetros influenciam diretamente no desempenho do tratamento biológico: disponibilidade de nutrientes, existência de compostos tóxicos, temperatura, tempo de contato e ocorrência de oxigênio dissolvido.

O Tratamento Físico-Químico permite a redução dos sólidos suspensos, das partículas coloidais, material flutuante, cor e compostos tóxicos. No tratamento de lixiviados de aterros costuma ser usado como pré-tratamento ou tratamento de afinação, ou então para eliminar um tipo específico de poluentes. Neste tipo de tratamento encontram-se: Flotação; Coagulação e Floculação; Precipitação química; Adsorção; Oxidação química; “*Air stripping*”. (MOREIRA 2009).

Segundo Moraiva 2007, a precipitação química tem sido empregada para a remoção de compostos orgânicos refratários, amônia e metais pesados devido a sua praticidade operacional. Durante a precipitação química, os íons dissolvidos na solução são transformados numa fase sólida insolúvel via reações químicas.

Dentre os novos processos desenvolvidos com o objetivo de tratar efluentes complexos destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs), devido a sua alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos empregando excelentes resultados na remediação de espécies químicas recalcitrantes.

No entanto, os tratamentos físico-químicos convencionais apresentam, geralmente, o inconveniente de ter que adicionar mais compostos químicos a um meio que já se encontra muito agressivo, além de apresentarem um maior custo operacional quando comparados com os tratamentos biológicos. (MORAIVA, 2007)

Os lixiviados característicos de um aterro novo apresentam disponibilidade de compostos orgânicos biodegradáveis de fácil remoção pelos microrganismos envolvidos no tratamento biológico, baixa concentração de nitrogênio amoniacal, tóxico à biomassa ativa em altas concentrações, e elevada concentração de ácidos graxos voláteis de baixo peso molecular, sendo o tratamento biológico neste caso mais adequado. (MORAIVA, 2011)

Quando o lixiviado não apresenta características provenientes de um aterro novo, presume-se que houve um decréscimo significativo de sua fração orgânica biodegradável. Neste caso, espera-se também uma elevada concentração de nitrogênio amoniacal. Isto significa que tanto o tratamento biológico aeróbio como anaeróbio podem ser limitados na remoção desses compostos orgânicos. Este problema pode ser amenizado com associações entre tratamentos biológicos (aeróbio e anaeróbio) e biológicos com físico-químicos, (MORAIVA, 2007).

De maneira geral, não há tecnologia que, atuando isoladamente, consiga tratar efluentes com compostos tão recalcitrantes e com elevada carga orgânica como no lixiviado. As soluções convencionais são baseadas em sistemas

combinados, cujas preocupações fundamentais estão associadas principalmente à eficiência e ao custo do tratamento. (MORAIVA 2007)

3.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Com a finalidade de minimizar ao máximo o impacto ambiental, atualmente existem novos métodos de tratamentos mais eficientes, baseando-se na degradação dos poluentes as substâncias mais facilmente degradáveis mudando sua estrutura química. Neste aspecto destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs), os quais utilizam da geração de espécies altamente oxidantes em geral radicais hidroxila, para promover uma degradação mais efetiva do poluente a ser tratado.

Cada vez mais é crescente o interesse na aplicação dos POAs tratamento de efluentes, pois esta tecnologia possibilita que o composto não apenas seja transferido de fase, mas destruído e transformado em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos (não tóxicos ou de potencial tóxico inferior), através de reações de degradações que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente os radicais hidroxilas (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

A oxidação química é o processo no qual os elétrons são removidos de uma substância aumentando o seu estado de oxidação. Na maioria dos casos, a oxidação convencional de compostos orgânicos, embora seja termodinamicamente favorável, é de cinética lenta. A elevada eficiência destes processos pode ser atribuída a fatores termodinâmicos, representados pelo elevado potencial de redução do radical hidroxila, e cinéticos, favorecidos pela elevada velocidade das reações radiculares (SILVA, 2009).

Estudos relatam que os radicais hidroxilas têm vida curta e podem ser obtidos a partir de fortes oxidantes, tais como peróxido de hidrogênio e ozônio, combinados ou não com radiação ultravioleta (GUIMARÃES, 2000).

De acordo com Guimarães (2000), classificam-se processos oxidativos em:

- Homogêneos – formação de sistema de uma única fase.
- Heterogêneos – formação de sistema de mais de uma fase.

Nos sistemas homogêneos utilizam-se processos de oxidação aliados a fotólise direta com ultravioleta (UV). Em alguns casos as reações de radicais hidroxilas são lentas e podem ser auxiliadas pela fotólise, ou a fotólise atuando sozinha, em comparação com processos de radicais hidroxilas tem eficiência mais baixa. Assim, tem-se melhor eficiência atuando de forma conjunta; exemplo; $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$, O_3 / UV e $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{O}_3 / \text{UV}$.

Conforme os estudos de MORAIVA (2007), o peróxido de hidrogênio é um oxidante eficiente, seguro e de custo acessível, sua principal característica é a de ser um oxidante enérgico e não contaminante, e é empregado para geração de radicais hidroxilas. Contudo é imprescindível a adição de ativadores, como sais de ferro, ozônio e/ou luz ultravioleta, para produzir a alta taxa de radicais.

No sistema heterogêneo utiliza-se a presença de catalisador, geralmente na forma sólida, formando um sistema polifásico. Estes catalisadores ativados geralmente por irradiação de fótons ($h\nu$) aumentam a velocidade da reação alcançando equilíbrio químico rapidamente; este se denomina fotocatalise (GUIMARÃES, 2000).

Alguns processos oxidativos têm a grande vantagem de não gerarem subprodutos sólidos (lodo) com exceção de alguns processos que podem envolver precipitação (óxidos férricos, por exemplo) e não haver transferência de fase do poluente (como adsorção em carvão ativo, por exemplo). Os produtos finais são o gás carbônico (CO_2) e água (H_2O), quando ocorre a total mineralização dos compostos orgânicos (SILVA 2009).

Os Processos Oxidativos Avançados podem também ser utilizados em conjunto com tratamentos biológicos para aumentar a biodegradabilidade de compostos recalcitrantes, diminuindo o tempo de tratamento dos tradicionais processos biológicos (De MORAIS e PERALTA-ZAMORA, 2005).

3.5.1 Fotólise - Peróxido de hidrogênio/UV

A fotólise envolve a interação entre radiação e moléculas com intuito de trazer estas últimas a uma dissociação em fragmentos. Para que aconteça a fotólise de uma molécula pela absorção de um fóton, é necessário que a energia do fóton exceda a energia da ligação a ser quebrada. A maioria das reações fotolíticas,

requer que o comprimento de onda esteja na reação ultravioleta do espectro. (MASSOROTO, 2010).

Utilizando apenas lâmpadas de ultravioleta de alta intensidade, sem a adição de oxidantes ou catalisadores, é limitado a compostos que absorvem luz entre 200 e 300 nm e fotodegradam com bastante facilidade; é um processo prático para remoção de um componente único presente na água. Aconselha-se a adição de pequenas quantidades de peróxido de hidrogênio para auxiliar na oxidação de subprodutos visto que a mineralização completa não ocorre apenas com fotólise (GALINDO et al., 2001).

O peróxido de hidrogênio é considerado um oxidante versátil, superior ao cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio, podendo ser convertido em radical hidroxila através da catálise, na presença ou ausência de irradiação. Este oxidante apresenta-se como solução clara, incolor e pode ser misturado com água em qualquer proporção. Em concentrações elevadas, tem odor ligeiramente pungente ou ácido, pode atuar como agente oxidante ou como agente redutor em diferentes situações. A sua reação de decomposição resulta em elementos comuns e não agressivo ao meio ambiente, o que torna vantajosas as técnicas de tratamento de efluentes baseadas neste reagente, (MORAIVA 2007).

Uma das maneiras de formação dos radicais hidroxilas é através do uso de peróxido de hidrogênio, um forte agente oxidante, com o potencial de oxidação de 1,8V. Segundo Shen e Wang (2002), o mecanismo mais comumente aceito para a fotólise de H₂O₂ com UV é a quebra da molécula em radicais hidroxilas (cisão homolítica), com rendimento de dois mols OH[•] para cada mol de H₂O₂.

Uma lâmpada de radiação ultravioleta de alta intensidade é utilizada no processo oxidativo avançado H₂O₂/UV para emitir radiação à solução aquosa contendo poluentes. Sendo fotolisado, o peróxido de hidrogênio é adicionado pela radiação ultravioleta incidente para geração de radicais hidroxilas (OH[•]), de acordo com a reação expressa pela equação (1):



A ligação peróxido (O – O) da molécula de H₂O₂ pode ser quebrada por absorção de energia de comprimento de onda da ordem de 254 nm segundo (SHEN E WANG, 2002), o que leva à geração de dois mols de radical hidroxila por mol de fótons absorvidos. Entretanto, altas concentrações de radicais hidroxilas podem

fazer com que haja a recombinação desses radicais, transformando-se novamente em H_2O_2 .

O peróxido de hidrogênio tem sido usado para reduzir a DBO e a DQO de águas residuárias há muitos anos. Embora o custo da remoção de DBO e DQO por oxidação química seja maior do que por métodos físicos ou biológicos, existem situações específicas que justificam o seu uso, as quais incluem:

- Pré-digestão de águas residuárias com moderado a alto nível de compostos tóxicos, inibidores ou recalcitrantes para tratamento biológico;
- Tratamento prévio de águas residuárias com altas ou baixíssimas vazões;
- Separação intensificada de orgânicos em processos de flotação e sedimentação;
- Suplementação de oxigênio dissolvido (OD) quando ocorre sobrecarga temporária ou falha de equipamentos em sistemas de tratamento biológico.

Rocha *et al* (2010), desempenharam estudos para avaliação do processo oxidativo avançado do tipo H_2O_2/UV , como opção de pós-tratamento de lixiviado. A pesquisa foi realizada em Fortaleza - CE, utilizando dois tipos de fotorreatores. A determinação de H_2O_2 foi feita pelo método de permanganometria, que se baseia na determinação do teor de peróxido de hidrogênio em amostras de água oxigenada (H_2O_2 comercial) considerando que o H_2O_2 comercial não é puro, contendo uma quantidade de água proveniente do uso como solvente, mas também porque o próprio peróxido se decompõe espontaneamente no decorrer do tempo.

Os ventos e a temperatura são fatores importantes, pela influência que exercem na mistura da lagoa, e este foi um fator positivo no estudo de Rocha *et al* (2010). O lixiviado utilizado no trabalho possuía características bem diferentes de um efluente doméstico, como elevada concentração de compostos orgânicos recalcitrantes, elevados teores de pH e turbidez. Entretanto, a eficiência da remoção de DQO, na investigação de Rocha *et al.* (2010), no tempo de 240 minutos, foi superior a 90%, independente da vazão testada. Acredita-se que fatores como: intensidade de radiação, concentração de H_2O_2 , tempo de exposição e volume de solução tenha contribuído para obtenção desse bom resultado.

Um dos resultados da pesquisa de Rocha *et al.* (2010) é que o processo de oxidação avançada mostrou-se eficiente na descoloração e degradação de efluente

colorido como o lixiviado. A partir de 120 minutos, a amostra analisada apresentou-se visualmente incolor e a DQO foi superior a 90% para vazão de 1500mLh^{-1} . A boa remoção dos constituintes analisados (Turbidez e DQO) configura o POA de catálise homogênea do tipo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ em uma promissora alternativa de pós-tratamento para o lixiviado.

De acordo com Rocha *et al* (2010) a utilização de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ possui algumas vantagens, pois o peróxido é comercialmente disponível, possui uma estabilidade térmica, pode ser estocado e possui uma alta solubilidade na água. Outra vantagem da utilização de peróxido de hidrogênio é que nas fábricas de celulose kraft branqueada ele já é utilizado no branqueamento, e qualquer residual de peróxido nos efluentes pode ser aproveitado para aumentar a biodegradabilidade dos efluentes antes de serem encaminhados ao tratamento biológico.

3.5.2 Processo Foto-Fenton

O Sistema Fenton corresponde a um processo físico-químico que se vale da reação entre um sal ferroso e peróxido de hidrogênio, em meio ácido, que leva à formação de radicais hidroxila. Desta forma, o processo corresponde a uma reação redox que leva à geração de um mol de radical hidroxila para cada mol de peróxido de hidrogênio que participe da reação (DE MORAIS, 2005).

Seu mecanismo reacional consiste, primeiramente, na decomposição de peróxido de hidrogênio em meio ácido na presença de íons ferrosos, levando à formação de radicais hidroxila segundo Henle *et al.* (1996), a reação de Fenton, conforme mostrado abaixo.



Devido à alta reatividade do radical hidroxila, este pode iniciar diferentes tipos de reações com diferentes grupos funcionais, formando radicais orgânicos instáveis, que são posteriormente oxidados até CO_2 , H_2O e ácidos inorgânicos provenientes do heteroátomo presente

Com os reagentes $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{Fe}^{3+} / \text{H}_2\text{O}_2$ a velocidade de remoção de poluentes orgânicos e a mineralização podem ser aumentadas por radiação ultravioleta ou luz visível. Este processo chama-se Foto Fenton. Após a descoberta da ação da luz UV na reação teve seu reconhecimento como uma poderosa ferramenta no tratamento de efluentes aquosos contendo poluentes não biodegradáveis (PIGNATELLO, 1992).

Os íons Fe^{3+} sofrem fotólise (Equação 3), pela ação da radiação UV/Visível, reduzindo-se ao número de oxidação inicial, os quais reagem novamente com o H_2O_2 , promovendo uma contínua fonte de radicais hidroxila:



A reação de fotorredução dos íons férricos, também conhecida por reação de Foto-Fenton, é menos favorecida que a reação de Fenton, com uma constante $k = 0,02 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$. Na prática, isso significa que, embora as duas reações ocorram concomitantemente em um meio reacional, há predominância de íons férricos, o que determina que o pH deve ser abaixo de 4,0 para evitar a precipitação de óxi-hidróxidos férricos. Alguns dos trabalhos utilizando o processo Foto-Fenton são na degradação de filmes de raios-X, em que a DQO é da ordem de $200.000 \text{ mg.L}^{-1}$ (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

A foto redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} é provocada devido a incidência de radiação ultravioleta ao íon Fe(III) hidroxilado Fe(III)(OH)^{2+} em solução aquosa produz o íon Fe^{2+} e radical OH vista pela equação:



Durante a reação Foto-Fenton assistido podem ser citadas as seguintes etapas do mecanismo: fotorredução de íons Fe^{3+} formando os íons Fe^{2+} , que reagem com H_2O_2 ; aumento da decomposição de H_2O_2 pela absorção da luz UV e fotólise de complexos orgânicos de Fe^{3+} gerados durante a decomposição. Além destes fatores, a fotólise de hidroxocomplexos de Fe^{3+} é uma fonte adicional de OH^\bullet (SOUZA, *et al.*, 2010).

O sistema Foto Fenton é muito mais eficiente, promovendo mineralizações superior a 90 % a diversos compostos. Monteagudo *et al.* (2008), obtiveram redução

de 80 % do Carbono Orgânico Total (COT) e 100 % da Demanda Química de Oxigênio (DQO) em efluente Corante Orange II. KAJITVICHYANUKUL *et al.* (2008) obtiveram remoção de 94 % do formaldeído e 78 % do metanol em 80 minutos de reação.

A eficiência dos processos Fenton e Foto-Fenton estão diretamente relacionadas com a interação de diversos parâmetros experimentais, onde se destacam; pH, concentração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e concentração de ferro (Fe^{2+}) (TAMIMI *et al.*, 2007).

Conforme Moreira (2009), a descrição para os fatores de influencia são:

- Influência do pH – O pH possui um papel crucial na eficiência do processo foto-Fenton, isto porque tem extrema importância nos complexos que se formam. O pH ótimo para o tratamento pelo processo foto-Fenton é 2,8 pois a este pH ainda não há precipitação do ferro e a espécie de ferro predominante em solução é $[Fe(OH)]^{2+}$, a mais foto ativa.
- Concentração de peróxido de hidrogênio – a taxa de oxidação química do poluente é limitada pela taxa de formação dos radicais hidroxilas, e é dependente da matéria orgânica presente e da quantidade de oxidante adicionado ao sistema. Além disso, tem sido sugerido que o H_2O_2 funciona como um receptor de radicais hidroxilas; assim, se ele estiver em excesso, vai diminuir a eficiência da reação fotocatalítica;
- Influência da concentração de ferro – A velocidade de degradação aumenta com a quantidade de ferro adicionado, contudo existe uma concentração ótima, a qual corresponde à concentração mínima para a qual se obtém maior velocidade de reação. Esta depende da fonte de luz, do diâmetro do foto-reator e do tipo de água residual.

Segundo De Moraes (2005), outro fator que influencia no processo foto-fenton é o tempo de reação que dependerá de outras variáveis como temperatura e dosagem de reagentes, e também da natureza do efluente. O término da oxidação depende da relação entre peróxido de hidrogênio e substrato (composto orgânico), e a taxa de oxidação é determinada pela concentração inicial de ferro e pela

temperatura (KANG e HWANG, 2000). O tempo típico de reação é de 30 a 60 minutos, sendo que para poluentes mais complexos e concentrados, a reação pode durar horas. Nestes casos, executar a reação (adição de reagentes) gradativamente pode ser mais efetivo e seguro do que aumentar a carga inicial dos mesmos.

3.6 ESTUDO CINÉTICO

Uma reação de primeira ordem é aquela na qual a velocidade é diretamente proporcional à concentração do reagente. Para uma reação monomolecular, irreversível, de primeira ordem, ocorrendo a volume constante, do tipo $A \rightarrow$ produtos, tem-se:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (5)$$

Trata-se de uma reação de 1ª ordem, pois a concentração do reagente A encontra-se elevada ao expoente 1. Nesta equação, $-\frac{d[A]}{dt}$ representa a velocidade de decomposição de A. Verifica-se que a constante de velocidade k para as reações de primeira ordem tem unidades de [tempo(-1)]. Separando as variáveis, a equação anterior pode ser integrada entre limites:

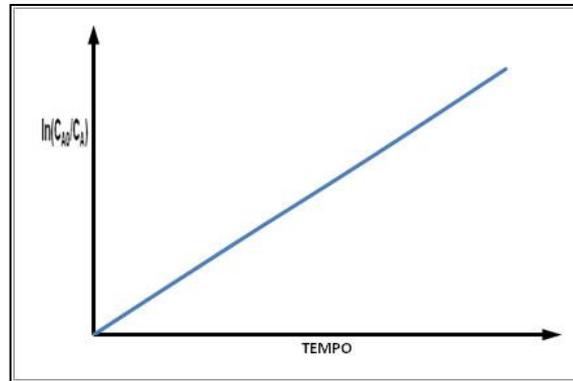
$$\int \frac{1}{[A]} d[A] = -k \int dt \quad (6)$$

$$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0 \quad (7)$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \quad (8)$$

A partir desta equação, fazendo-se um gráfico de $\ln \frac{[A]}{[A]_0}$ em função do tempo, o coeficiente angular é o termo k, o que permite determinar experimentalmente a constante de velocidade da reação.

Figura 1: Gráfico – em função do tempo

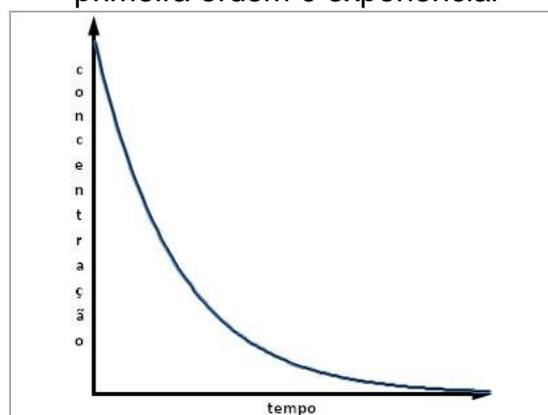


Como $\ln(C_A)$ é uma constante, o gráfico de $\ln(C)$ contra o tempo t fornecerá uma reta se a reação for de primeira ordem e o coeficiente angular da reta é o oposto da constante de velocidade k .

Na forma exponencial a equação acima fica:

. Esta equação mostra que a variação da concentração com o tempo para uma cinética de primeira ordem é exponencial, como representada no gráfico abaixo:

Figura 2: Gráfico da variação da concentração com o tempo para uma cinética de primeira ordem é exponencial



3.7 PLANEJAMENTO FATORIAL

Geralmente um dos problemas mais comumente encontrados na realização de experimentos, está na determinação da influência de uma ou mais variáveis sobre o sistema em estudo. No planejamento de qualquer experimento, a primeira etapa a ser feita é decidir quais são os fatores interferentes e a influência das variáveis controladas pelo experimentador, assim como as respostas de interesse. Deve-se definir, o objetivo do experimento para se optar pelo tipo de planejamento mais adequado. O Planejamento Fatorial é uma ferramenta estatística que permite determinar se as variáveis escolhidas a serem estudadas em um sistema, têm ou não influência sobre a resposta desse sistema. Permite, também, avaliar e quantificar o nível dessa influência e a existência de interação entre as variáveis (RODRIGUES FILHO 2007).

O objetivo esperado, utilizando-se planejamentos fatoriais baseados em princípios estatísticos, é extrair do sistema em estudo o máximo de informação útil, fazendo um número mínimo de experimentos. Para realizar um experimento de forma eficiente, deve ser utilizada uma abordagem científica para o seu planejamento. Esta abordagem é identificada pelo planejamento estatístico de experimentos, que se refere ao procedimento de proceder a um experimento de forma que os dados apropriados sejam coletados em tempo e custo mínimos. A análise destes dados por meio de técnicas estatísticas resultará em conclusões confiáveis.

Para executar um planejamento fatorial precisamos em primeiro lugar especificar os níveis em que cada fator será estudado, isto é, os valores dos fatores que serão empregados nos experimentos. Cada um desses experimentos, em que o sistema é submetido a um conjunto de níveis definido, é um ensaio experimental. Para estudar o efeito do fator sobre a resposta é preciso fazê-lo variar e observar o resultado dessa variação. Isso obviamente implica na realização de ensaios em pelo menos dois níveis desse fator.

Uma das formas de otimizar os fatores condicionantes do processo oxidativo avançado em função de uma determinada resposta é a técnica de delineamentos experimentais. Esta técnica consiste em projetar um bloco de experimentos de forma que seja capaz de fornecer exatamente um determinado tipo de informação

específica. Na aplicação desta técnica deve-se desenvolver um estudo de otimização para os diferentes fatores (variáveis) que interferem no processo, com o objetivo de se obter o melhor resultado analítico possível. Essa otimização pode ser realizada de duas formas distintas (NETO *et al.*, 2003):

Na otimização univariada, fixam-se todos os fatores que estão sendo pesquisados em certo nível, menos um deles. Este último é então variado até que se encontre a melhor resposta, passando então esta condição a ser fixada e um novo fator sofre variação, sendo cada variável otimizada separadamente.

A otimização multivariada tem como etapa inicial a seleção dos fatores estatisticamente mais significativos para o processo e, na segunda etapa, a determinação das condições ótimas de operação. A primeira etapa é normalmente executada através de delineamentos experimentais fatoriais, fracionários ou completos, nos quais os fatores sofrem variações em apenas dois níveis. Tais planejamentos produzem, com um número bem reduzido de experimentos, uma ideia inicial do sistema a otimizar. As principais vantagens da otimização multivariada são o menor número de experimentos envolvidos, maior rapidez, economia e eficiência e, ainda, a condução de modo efetivo da otimização simultânea de mais de um fator. Este método apresenta como desvantagem a maior complexidade de interpretação dos resultados (FERREIRA *et al.*, 2004).

A avaliação do modelo pode ser feita através de análise de variância (ANOVA), que estima a significância dos efeitos principais e das interações entre as variáveis. O método divide a variância total na variável de resposta em componentes significantes como base para o teste

A análise da variância é utilizada para verificar se os efeitos das interações são de fato significativos. Para que as conclusões estabelecidas por meio da análise de variância possam ser consideradas válidas é necessário que os termos de erro sejam independentes, normalmente distribuídos e com a mesma variância em cada tratamento (RODRIGUES FILHO, 2007).

O valor P (ou valor de probabilidade) é a probabilidade de se obter um valor da estatística amostral de teste no mínimo tão extremo como o que resulta dos dados amostrais, na suposição de a hipótese nula ser verdadeira. Enquanto a abordagem tradicional do teste de hipóteses resulta em uma conclusão do tipo “rejeitar/não rejeitar”, os valores P dão o grau de confiança ao rejeitarmos uma hipótese nula. (RODRIGUES FILHO, 2007).

3.8 ESTADO DA ARTE

Os processos oxidativos avançados têm sido bastante estudados como uma tecnologia para o tratamento de diferentes efluentes contaminado com substâncias, difíceis de serem degradadas nos tratamentos convencionais.

Rocha et al (2010), realizaram estudos para avaliação do processo oxidativo avançado do tipo H_2O_2/UV , como opção de pós-tratamento de lixiviado. A pesquisa foi realizada em Fortaleza - CE, utilizando dois tipos de fotorreatores, a eficiência da remoção de DQO, na investigação de Rocha et AL. (2010), no tempo de 240 minutos, foi superior a 90%, independente da vazão testada.

De Moraes (2005) avaliou a potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos, para a remediação de Lixiviado de aterro sanitário. Os Processos, aplicados foram em condições de intenso fluxo de radiação UV e/ou de altas concentrações de oxidantes, permitiram reduções de DQO entre 40 e 55% e significativo aumento da biodegradabilidade, em tempos de reação de 60 min. As amostras de lixiviado pré-tratadas apresentaram bom desempenho no tratamento biológico (Lodos Ativados), de forma que a associação entre os dois processos promoveu elevada redução do parâmetro DQO (90%).

Nos estudos de Molder (2010), aplicou-se o processo foto-Fenton para tratar a carga orgânica presente no lixiviado do Aterro Sanitário Metropolitano localizado às margens da Rodovia Cônego Domenico Rangoni (Piaçaguera-Guarujá). O estudo foi realizado em um reator fotoquímico, utilizando-se um planejamento experimental para estudar as concentrações de Fe^{+2} e H_2O_2 . Os resultados mostram redução de cor, turbidez (80%), carga orgânica (64%), DQO (70%), além do aumento da concentração de OD. Observou-se a completa oxidação dos aromáticos e a carga orgânica restante é formada por compostos que apresentam baixa toxicidade.

Rodrigues Filho (2007), através de um estudo de um planejamento fatorial em sistema de batelada avaliou-se as variáveis (pH, peróxido de hidrogênio e tempo) em 2 níveis, mais 3 pontos centrais. Os foram realizados com luz solar e com luz artificial (luz negra e luz branca), O reator de luz branca proporcionou um percentual de remoção de DQO que variou de 5,3% a 46,6% e a redução de COT de 4,9% a 50,5%. O reator de luz negra apresentou um percentual de remoção de DQO variando de 20,3% a 58% e a redução de COT de 38,2% a 69,2%. Por fim, o reator

de luz solar obteve um percentual de remoção de DQO que variou de 21,3% a 77% e a redução de TOC de 38,2% a 69,2%.

Na pesquisa de Moreira (2009), procedeu-se ao estudo do tratamento de um lixiviado proveniente de um aterro da Região Norte de Portugal pelos processos Fenton e foto-Fenton com radiação solar nas mesmas condições experimentais, de modo a avaliar as diferenças entre os processos. O processo Foto-Fenton com radiação solar apresenta uma velocidade de reação muito superior ao processo Fenton, sendo que com o processo Foto-Fenton após aproximadamente 3,4 dias (218 kJ_{UV}/L) obteve-se uma mineralização de 86%, consumindo 366 mMol de H₂O₂, enquanto que pelo processo Fenton atingiu-se 48% de mineralização após 11 dias de tratamento, consumindo aproximadamente 54 mmol de H₂O₂. O tempo ótimo de foto-tratamento determinado para o efluente em estudo corresponde a 78 kJ_{UV}/L, consumindo 122 mMol de H₂O₂ e obtendo-se cerca de 56% de mineralização do efluente.

Flores (2010) utilizou processo oxidativo avançado Foto-Fenton no tratamento de efluente da indústria gráfica. Foram avaliados parâmetros físico-químicos tais como DQO, oxigênio dissolvido, turbidez, cor, pH, condutividade elétrica e concentração de reagentes do processo. Buscando uma alta eficiência de remoção de poluentes e a total otimização dos reagentes necessários para o processo químico. O processo oxidativo avançado Foto-Fenton apresentou uma eficiência elevada na descoloração do efluente. Os parâmetros de turbidez e cor tiveram uma redução de até 99% enquanto que a redução de DQO variou de 85 a 94%.

Na pesquisa de Cavalcante (2005), o sistema operacional avaliou a eficiência de alguns processos oxidativos em abrandar o teor de matéria orgânica presente numa corrente de soda exausta de refinaria de petróleo, previamente tratada por oxidação a ar úmido (OAU). O processo oxidativo avançado (POA) Fenton mostrou-se o mais adequado. Experimentalmente, foi observado que, com a utilização das razões molares H₂O₂/COD=1,34 e H₂O₂/Fe²⁺=10, foram alcançadas remoções de 36% de carbono orgânico dissolvido (COD) e 53% de demanda química de oxigênio (DQO). Análises ecotoxicológicas demonstraram que a soda gasta pré-oxidada (SEPO) tratada com reagente de Fenton apresentou menor toxicidade que a SEPO bruta.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O sistema experimental foi instalado e monitorado nas dependências físicas do Laboratório da Estação Experimental de Tratamentos Biológicos de Esgotos Sanitário (EXTRABES) da Universidade Estadual da Paraíba – UEPB, localizado no Bairro do Catolé na cidade de Campina Grande-PB. Pesquisa realizada no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da UEPB.

4.1 LIXIVIADO

O lixiviado foi coletado do aterro sanitário da cidade de João Pessoa-PB, que está localizado no Engenho Mussuré, Distrito Industrial, a 5 km da BR-101, o qual recebe os resíduos do Consórcio de Desenvolvimento Intermunicipal da Região Metropolitana de João Pessoa-PB.

O lixiviado coletado foi transportado em caminhões tanque para as dependências da EXTRABES e armazenado em reservatórios de fibras de vidro. Em seguida realizou-se a sua caracterização química de acordo com os parâmetros da Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros da caracterização química do lixiviado.

PARÂMETRO	UNIDADE	MÉTODO	REFERÊNCIAS
pH	-	Potenciométrico	APHA, 2005
Nitrogênio Amoniacal	mg N.L ⁻¹	Micro Kjeldahl	APHA, 2005
Alcalinidade Total	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	Potenciométrico	APHA, 2005
Ácidos Graxos Voláteis	mg H-AC.L ⁻¹	Potenciométrico	APHA, 2005
DQO	mg O ₂ .L ⁻¹	Refluxação fechada	APHA, 2005
Sólidos Totais e suas Frações	mg.L ⁻¹	Gravimétrico	APHA, 2005
Cor	uH	Espectofométrico	APHA, 2005

O estudo envolveu o tratamento do lixiviado *in natura* e pré-tratado por processo de dessorção de amônia.

O lixiviado utilizado com pré-tratamento foi proveniente do sistema experimental construído e monitorado por Paredes (2012), que teve como intuito avaliar o desempenho dos reatores de fluxo pistonado no processo de dessorção de amônia de lixiviado de aterro sanitário com diferentes cargas superficiais aplicadas.

O processo de dessorção consiste basicamente em retirar os componentes mais voláteis de uma mistura líquida por meio de um gás que se faz passar pelo meio líquido e que com ele entra em contato direto (GOMIDE, 1983). A dessorção consiste na transferência de fases de um meio líquido para um meio gasoso e, em determinadas situações apenas um componente é transferido entre as fases. No processo de dessorção de amônia, o amoníaco livre é removido do lixiviado no estado gasoso, na forma de amônia.

4.2 SISTEMA EXPERIMENTAL

O sistema experimental foi realizada em câmara de madeira com 0,7x0,7x0,40m (Figura 3). No interior da câmara foram acopladas três lâmpadas germicidas, do tipo FL T8 de 20 W e cor de 6500 K, que emitirem radiação ultravioleta (pico de 254 nm). O lixiviado foi colocado em um Becker de 1000 mL, o qual foi colocado sobre um agitador magnético, modelo 751, . A distância entre as lâmpadas germicidas e a superfície da solução foi fixa em 15 cm. A solução de peróxido foi adicionada por meio de uma bomba a dosadora.

Figura 3: Câmara de madeira utilizada no sistema experimental



Os reagentes utilizados nos ensaios de POA foram solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em concentração de 30% (v/v) da marca VETEC e o reagente sulfato ferroso heptahidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$).

Para o sistema experimental foi utilizado 500 mL da amostra de lixiviado, com o volume de reagentes correspondente a cada processo oxidativo avançado, nas condições definidas pelo planejamento experimental. As respostas estudadas foram a Demanda Química de Oxigênio (DQO Relativa) e a cor verdadeira. A DQO relativa foi obtida dividindo-se o valor da DQO em função do tempo pelo o valor da DQO no instante inicial. Todos os experimentos foram realizados em temperatura ambiente do laboratório.

Os ensaios foram realizados em ordem aleatória, com o objetivo de se obter uma estimativa do erro experimental puro, a aleatorização permite que os efeitos de fatores não controlados, que afetam a variável resposta e que podem estar presentes durante a realização do experimento, sejam balanceados entre todas as medidas.

4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Inicialmente foi proposto um planejamento experimental fatorial completo com pontos centrais para cada processo oxidativo avançado (tabela 3), determinando o número de experimentos realizados, para qual foi possível avaliar a influência dos diversos parâmetros operacionais, sobre o desempenho do tratamento.

Tabela 3: Processos e variáveis analisadas.

Processo	Variáveis independentes
H_2O_2/UV	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Concentração de H_2O_2 ✓ Tempo ✓ Taxa de Radiação Ultravioleta
Processo Foto-Fenton	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Concentração de $FeSO_4$ ✓ Concentração de H_2O_2 ✓ pH

A caracterização do lixiviado antes e após a realização dos processos de tratamentos foram realizados mediante a determinação dos parâmetros citados na tabela 2.

O tratamento estatístico dos dados foi realizado, com o auxílio do software estatístico Minitab 14, no qual foram gerados os gráficos de probabilidade normal, pareto, tabela de efeitos e tabela ANOVA.

Para o tratamento do lixiviado usando o processo foto-fenton realizou-se um estudo de otimização, para os diferentes fatores (variáveis) que interferem no processo, com o objetivo de se obter o melhor resultado possível.

Na otimização das condições operacionais foi empregado uma estratégia sequencial de planejamento, onde foram desenvolvidas 3 etapas sendo elas: seleção das variáveis, otimização e validação das condições otimizadas. A Tabela 4 enumera as etapas da estratégia sequencial de planejamento empregadas na otimização do POA bem como seus respectivos objetivos e situações propícias à sua aplicação.

Tabela 4: Etapas da estratégia sequencial de planejamento empregada na otimização do POA.

Etapas	Objetivos	Situação
Seleção de variáveis da Análise multivariada.	Identificar os mais significativos das variáveis.	Muitos fatores Pouco conhecimento do processo
Otimização da Análise multivariada com número de variáveis reduzidas	Construir os modelos Preditivos.	Poucos fatores Dentro da região ótima
Validação das condições Otimizadas.	Confirmar experimentalmente os resultados obtidos pela análise dos dados obtidos.	Condições otimizadas.

4.4 PROCESSO H₂O₂/UV

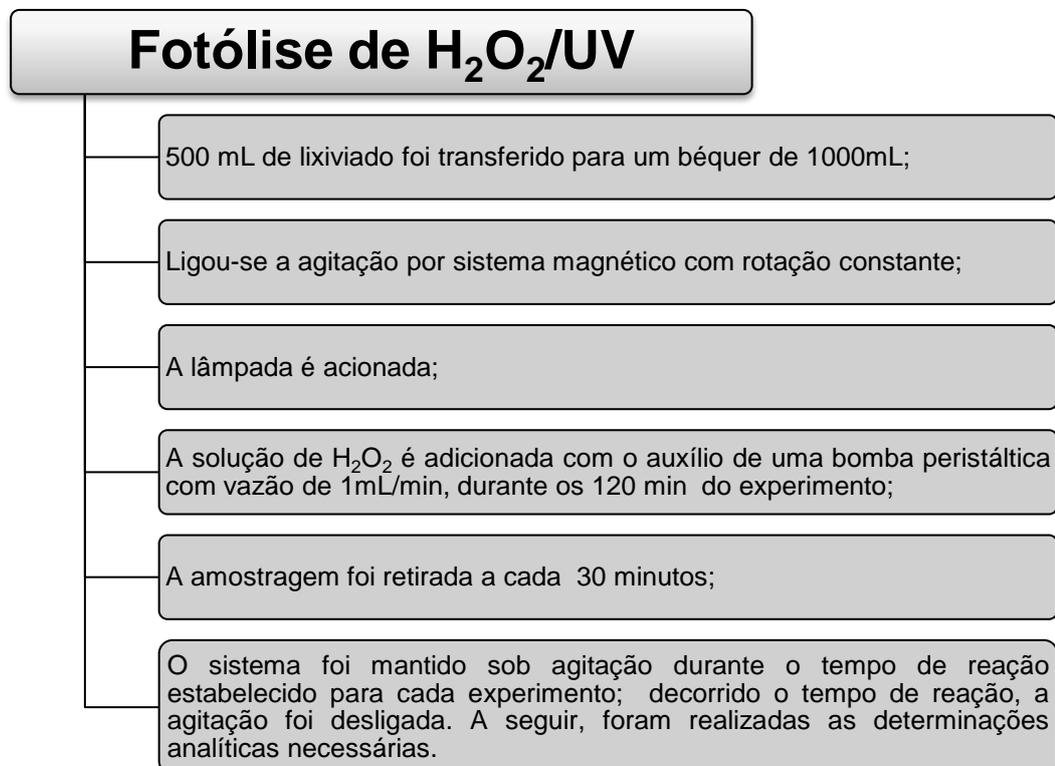
Inicialmente foi realizado um planejamento fatorial completo para avaliar três variáveis desse processo oxidativo avançado: tempo, concentração H₂O₂ e taxa de radiação. Estas variáveis foram estudadas em dois níveis, sendo realizado um planejamento 2³ com pontos centrais em triplicata. A Tabela 5 mostra os níveis experimentais e os respectivos valores das variáveis. Estes valores foram estimados de acordo com um estudo de trabalhos realizados com esta técnica de tratamento.

Tabela 5: Níveis reais e codificados das variáveis estudadas no planejamento 2³ para o processo H₂O₂/UV

Variáveis	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
Tempo	1h	1,5h	2h
H₂O₂	50mgL ⁻¹	75mg L ⁻¹	100mg L ⁻¹
UV	20W	40W	60W

Para o sistema do processo H₂O₂/UV, os testes foram realizados em escala de bancada, de acordo com as seguintes etapas observadas na figura 4. Os valores dos parâmetros operacionais tempo, taxa de radiação e peróxido de hidrogênio foram definidos pelo planejamento experimental. O acompanhamento do processo de tratamento foi mediante a retirada de alíquotas em intervalos de tempos regulares e feita a caracterização do lixiviado. Foram realizados dois procedimentos experimentais, um utilizando lixiviado in natura e outro pré-tratado por dessorção de amônia.

Figura 4: Fluxograma do procedimento experimental utilizando o processo H₂O₂/UV



Após a realização do procedimento experimental do processo fotolítico realizou-se as análises dos seguintes efeitos: taxa de radiação, tempo e suas

interações para o processo de fotólise de peróxido, utilizando ferramentas estatísticas como teste F ($\alpha=5\%$), análise de variância e o coeficiente de determinação (R^2). Posteriormente a realização desta etapa, foi escolhido os níveis dos efeitos que apresentaram maior significância nas respostas escolhidas para o processo. E assim validando os resultados obtidos pela análise dos dados obtidos.

4.4 PROCESSO FOTO-FENTON

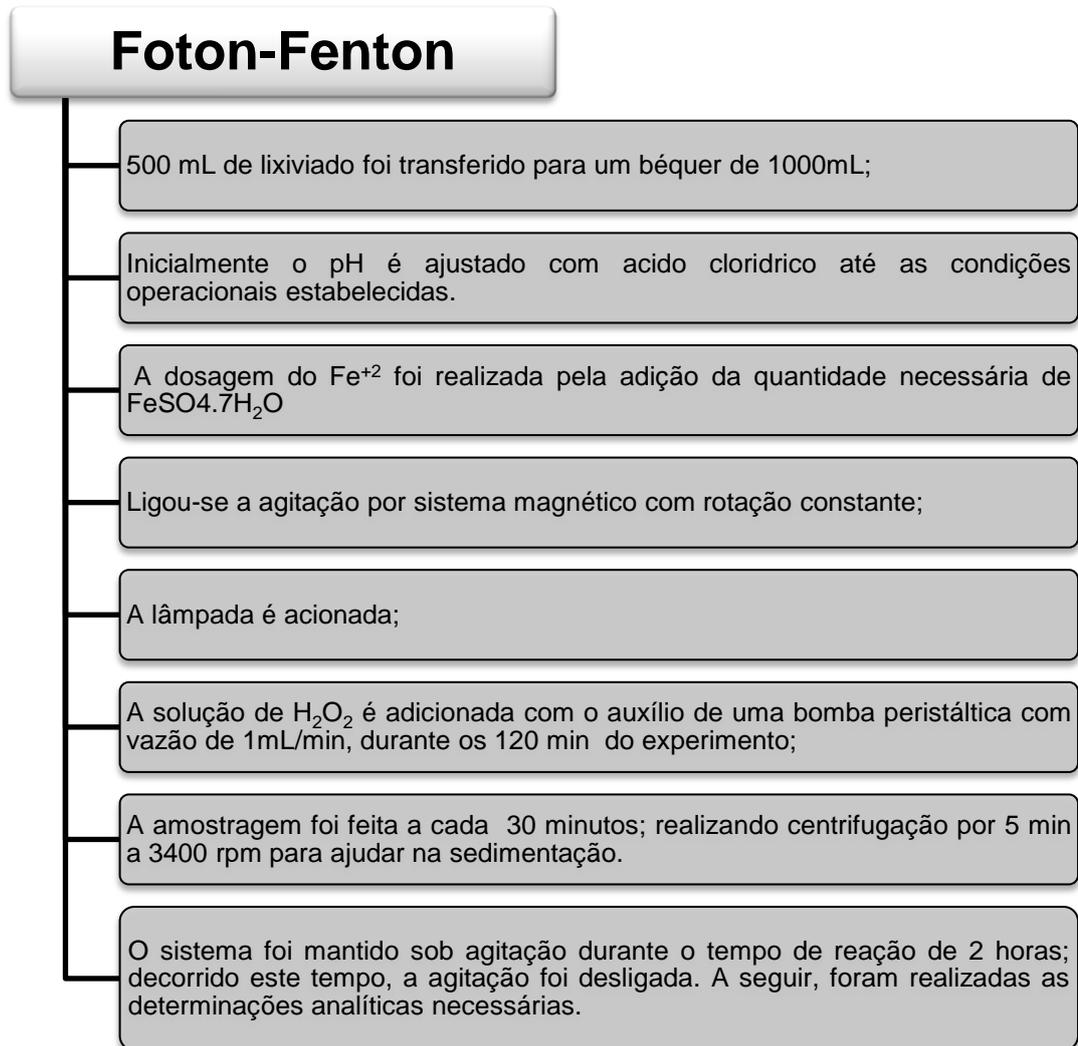
Inicialmente foi realizado um planejamento fatorial completo para avaliar três variáveis desse processo oxidativo avançado: influência do pH, Concentração de peróxido de hidrogênio e concentração de ferro. Foram utilizadas as melhores condições de incidência de radiação e tempo do processo experimental anterior (H_2O_2/UV). Estas variáveis foram estudadas em dois níveis, sendo realizado um planejamento 2^3 com pontos centrais em triplicata. Os níveis foram definidos de acordo com testes preliminares. A Tabela 6 mostra os níveis experimentais e os respectivos valores das variáveis.

Tabela 6: Níveis reais e codificados das variáveis estudadas no planejamento 2^3 para o processo Foto-Fenton

Variáveis	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
Ferro	200 mgL ⁻¹	350 mgL ⁻¹	500 mgL ⁻¹
H₂O₂	3000 mgL ⁻¹	4000 mg L ⁻¹	5000 mg L ⁻¹
pH	2	3	4

Para o sistema do processo Foton-fenton, os testes foram realizados em escala de bancada, de acordo com as seguintes etapas observadas na figura 5. Os valores dos parâmetros operacionais pH, concentração de ferro e peróxido de hidrogênio serão definidos pelo planejamento experimental. Foram realizados os procedimentos experimentais, utilizando o lixiviado pré-tratado por dessorção de amônia. O acompanhamento do processo de tratamento foi mediante a retirada de alíquotas em intervalos de tempos regulares e feita a caracterização do lixiviado.

Figura 5: Fluxograma do procedimento experimental utilizando o processo Foton-Fenton.



Após a realização do procedimento experimental do processo foto-Fenton realizou-se as análises dos seguintes efeitos: pH, concentração de ferro, concentração de peróxido de hidrogênio e suas interações para o processo de fotólise de peróxido, utilizando ferramentas estatísticas como teste F ($\alpha=5\%$), análise de variância, R^2 . Posteriormente a realização desta etapa, foi escolhido o efeito com maior significância (pH) que propiciou melhor oxidação para o processo influenciando a uma diminuição da DQO e Cor, prosseguindo assim para o processo otimizado.

4.5 OTIMIZAÇÃO PROCESSO FOTO-FENTON

A otimização foi empregada objetivando reduzir significativamente o número de ensaios que seria necessário num planejamento completo. Esta técnica forneceu informações quanto à importância dos efeitos sobre as respostas e se a faixa escolhida de estudo é a mais adequada. Os fatores considerados para esta etapa foram: concentração de peróxido e concentração de ferro que apresentaram significância muito acima do nível testado ($\alpha = 0,05$), e o pH (2,0) foi escolhido devido ter proporcionado o melhor meio de oxidação para o lixiviado em estudo.

Na aplicação do planejamento fatorial nesta etapa foram estudadas 2 variáveis em 2 níveis, mais dois pontos centrais. A Tabela 7 mostra os níveis experimentais e os respectivos valores das variáveis.

Tabela 7: Níveis reais e codificados das variáveis estudadas no planejamento 2^3 para a otimização do processo Foto-Fenton.

Variáveis	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
Ferro	1000 mgL ⁻¹	2000 mgL ⁻¹	3000 mgL ⁻¹
H₂O₂	10000 mgL ⁻¹	20000 mg L ⁻¹	30000 mg L ⁻¹

Posteriormente a realização do procedimento experimental do processo otimizado realizou-se as análises dos seguintes efeitos utilizando ferramentas estatísticas.

4.6 CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO

A avaliação da eficiência do processo oxidativo avançado foi feita através da caracterização química, do lixiviado bruto e pós-tratamento físico-químico por Foto-Fenton de acordo com as metodologias estabelecidas na tabela 2, realizando as análises em triplicata.

Para a caracterização do lixiviado pós-tratamento oxidativo acrescentamos a etapa de precipitação química, corrigindo o pH para alcalino com a finalidade de inibir a reação através da precipitação do ferro remanescente do foto-Fenton e alguns metais pesados que precipitam e podem ser removidos da solução.

5 RESULTADOS

5.1 PROCESSO H₂O₂/UV

5.1.1 Lixiviado *In Natura*

Os resultados obtidos da aplicação do planejamento fatorial no sistema tiveram como objetivo avaliar as variáveis que exibem efeitos significativos na resposta e que podem ser ajustadas para melhorar a eficiência do método. Foram estudadas 3 fatores em 2 níveis, mais um ponto central em triplicata. As variáveis foram: concentração de peróxido, tempo e taxa de radiação, conforme planejamento estatístico apresentado na Matriz codificada do planejamento experimental juntamente com os valores da DQO* (relativa) que são mostrados na Tabela 8:

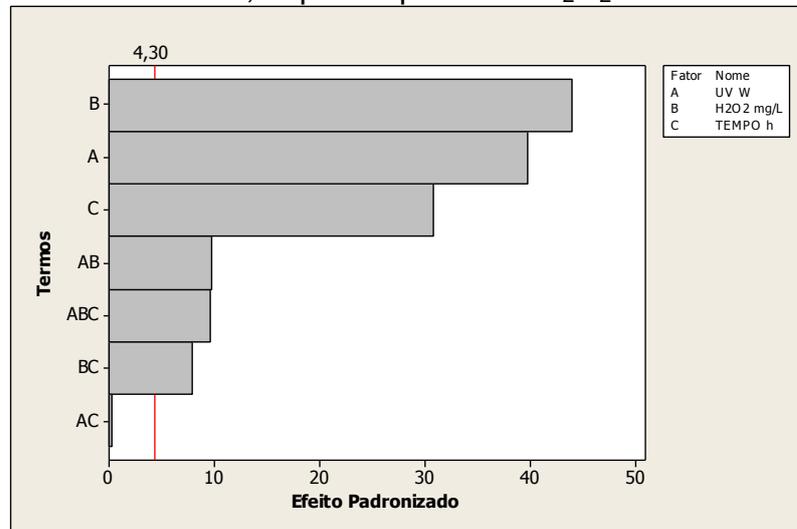
Tabela 8: Matriz do planejamento experimental para o processo H₂O₂/UV

Ensaio	H ₂ O ₂	UV	TEMPO	Resposta (DQO*)
1	-1	-1	-1	0,6900
2	1	-1	-1	0,5747
3	-1	1	-1	0,5384
4	1	1	-1	0,4222
5	-1	-1	1	0,5490
6	1	-1	1	0,4883
7	-1	1	1	0,5000
8	1	1	1	0,3260
9	0	0	0	0,5121
10	0	0	0	0,5052
11	0	0	0	0,5047

De acordo com o gráfico de Pareto figura 6 pode-se observar quais efeitos são estatisticamente significativos. No eixo Y têm-se as variáveis independentes ou as interações entre variáveis. No eixo X tem-se o valor absoluto do Efeito Estimado, calculado pela razão entre os efeitos estimados e seus respectivos desvios padrões, valores estes obtidos da Tabela 8.

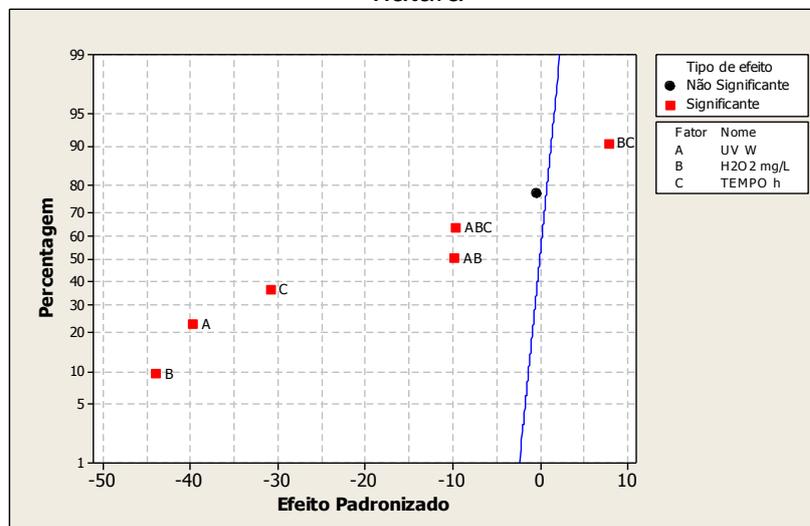
Todos os valores que aparecem no gráfico que se situam à direita do valor P de 0,05 são de elevada significância estatística ou estatisticamente significantes. Observando a figura 6 constata-se que todos os efeitos que ultrapassam a linha no valor de 4,303 são significantes, desse modo pode-se visualizar que, somente o efeito UV•tempo não é significativo sob o ponto de vista estatístico.

Figura 6: Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta eficiência de remoção de DQO com $\alpha = 0,05$ para o processo H_2O_2/UV do lixiviado *in natura*.



O gráfico de probabilidade normal demonstra que os pontos que estiverem mais afastados da reta são significantes para o processo H_2O_2/UV . Pela figura 7 é possível visualizar que somente um ponto não é significativo que está em preto e todos os demais que estão em vermelho são significantes. Podemos identificar o efeito mais significativo como sendo aquele ponto que se distancia mais acentuadamente da reta pelo qual os demais pontos se ajustam. Desse modo pode-se confirmar, mais uma vez, que somente o efeito UV/tempo não é significativo.

Figura 7: Gráfico de probabilidade normal dos efeitos padronizados para a resposta eficiência de remoção de DQO com $\alpha = 0,05$ para o processo H_2O_2/UV do lixiviado *in natura*



A Tabela 9 apresenta os valores da estimativa dos efeitos principais dos fatores envolvidos no POA e suas respectivas interações. Para saber qual fator ou efeito é significativo é necessário avaliar o valor do p-valor, visualizado na coluna P, comparando-o ao nível de significância. Normalmente considera-se o nível de significância $\alpha = 0.05$, quando o p-valor for menor que o nível de significância então, pode-se dizer também que o fator é significativo. De acordo com o “teste T de Student”, pode-se observar que os fatores UV/tempo não apresenta efeito significativo.

Tabela 9: Efeitos estimados e coeficientes para DQO (unidades codificadas) para o processo H_2O_2/UV do lixiviado in natura.

Termos	Efeitos	Coeficientes	Desvio Coef.	T	P
Constante		0,51111	0,001469	347,97	0,000
UV	-0,11652	-0,05826	0,001469	-39,67	0,001
H_2O_2	-0,12883	-0,06442	0,001469	-43,86	0,001
Tempo	-0,09048	-0,04524	0,001469	-30,80	0,001
H_2O_2*UV	-0,02855	-0,01428	0,001469	-9,72	0,010
UV* Tempo	-0,00076	-0,00038	0,001469	-0,26	0,820
$H_2O_2* Tempo$	0,02318	0,01159	0,001469	7,89	0,016
$H_2O_2*UV*Tempo$	-0,02808	-0,01404	0,001469	-9,56	0,011

O efeito estimado indica o quanto cada fator influi na resposta estudada, pois quanto maior o seu valor em módulo, maior é a sua influência. Um efeito positivo indica que o aumento da variável provoca um aumento na resposta, já o efeito negativo indica que para um aumento da variável ocorre uma diminuição na resposta. Observando a tabela de efeitos verificamos que do ponto de vista estatístico o único fator que aumentaria a resposta, ou seja, aumentaria o valor da DQO seria o fator $tempo \times UV$, todos os demais efeitos contribuem para uma diminuição da DQO, mas sob o ponto de vista do processo espera-se que a medida que o $tempo \times UV$ aumente a DQO diminua.

Com base nos efeitos significativos do modelo foi possível determinar um modelo matemático linear, que é mostrado na equação 9:

(9)

Onde: x_1 - UV; x_2 - H_2O_2 ; x_3 - Tempo; os coeficientes são os valores dos efeitos divididos por dois.

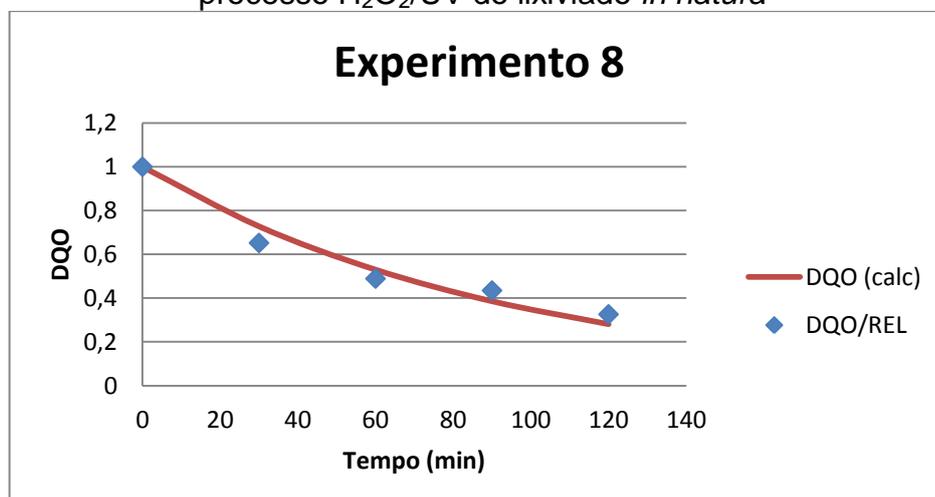
Com relação ao decaimento da DQO, propomos um modelo cinético de primeira ordem: $-$. Usando o método de mínimos quadrados, obtém-se o valor da constante de velocidade para cada experimento e seus coeficientes de regressão apresentados pela tabela 10.

Tabela 10: Coeficientes de regressão para o processo H_2O_2/UV do lixiviado in natura

Experimento	K (min ⁻¹)	R ²
1	0,0065	0,7860
2	0,0067	0,7000
3	0,0077	0,7012
4	0,0108	0,8671
5	0,0059	0,7600
6	0,0070	0,8051
7	0,0067	0,7945
8	0,0098	0,9457
9	0,0077	0,8566
10	0,0076	0,8619
11	0,0075	0,8927

Observando a tabela constata-se que todos os coeficientes de regressão são maiores que 0,700 constata-se que, no mínimo 70% da variável dependente consegue ser explicada pelos os valores observados. O experimento 8 apresentou maior ajuste aos dados explicando 94,57% da variação. A partir da modelagem cinética podemos observar que o modelo de primeira ordem, representa bem os dados experimentais como se pode observar na figura 8.

Figura 8: Gráfico da cinética de degradação de DQO em função do tempo para o processo H_2O_2/UV do lixiviado *in natura*



Após a eliminação dos parâmetros com efeitos não significativos, foi realizada a análise de variância (ANOVA) é verificada a significância da regressão e da falta de ajuste em nível de 95% de confiança ($p \leq 0,05$), utilizando o teste F, conforme a Tabela 11:

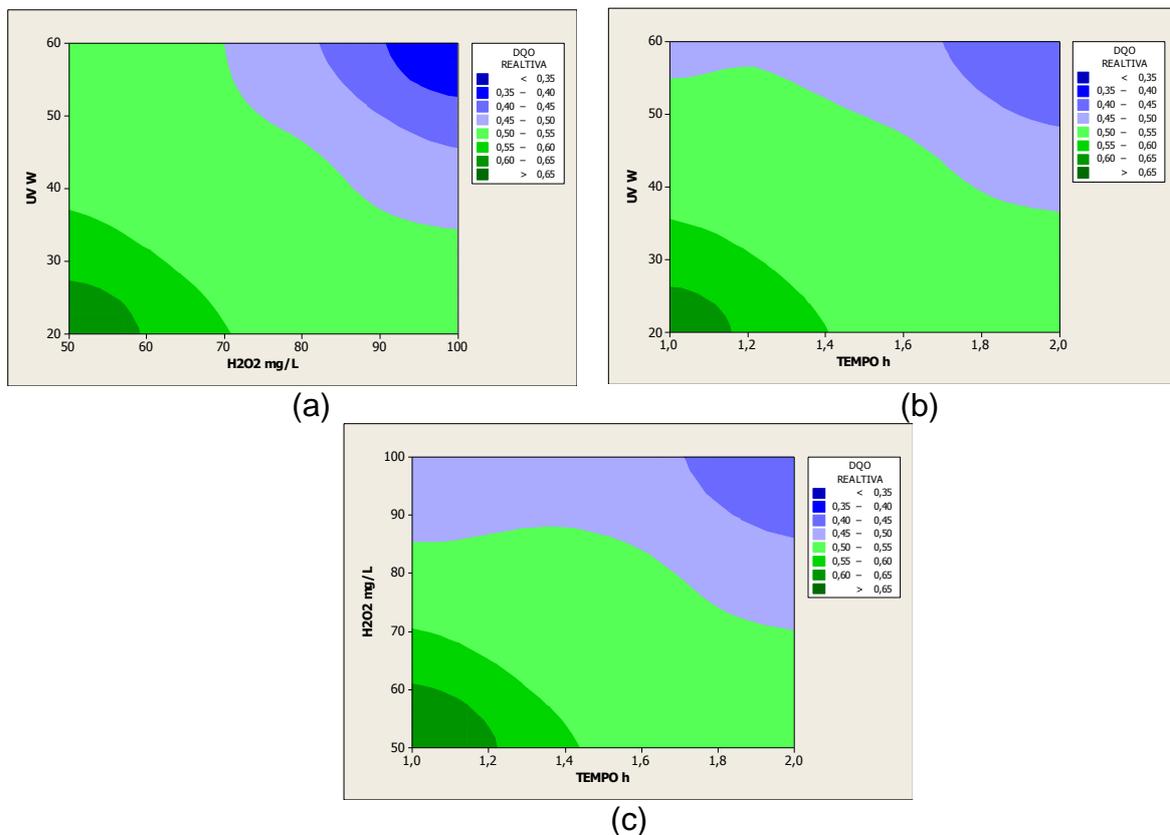
Tabela 11: Análise de variância (ANOVA) para o processo H_2O_2/UV do lixiviado *in natura*.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	G L	Média Quadrática	F cal.	F tabelado.	Fc/Ftab
Regressão	0,0810072	7	0,011572	539,09	8,89	60,64
Resíduos	0,0000644	3	0,000021	--	--	--
Falta de Ajuste	0,0000299	1	0,000030	1,73	19	0,09
Erro Puro	0,0000345	2	0,000017	--	--	--
Total	0,0810716	10	--	--	--	--
R ²	0,9996	--	--	--	--	--

Como se pode observar na Tabela 10, o modelo apresentou regressão significativa em nível de 95% de confiança ($F_{\text{calculado}}$ superior ao F_{tabelado}) com R^2 igual a 0,9996, evidenciando que o modelo explicou 99,96% da variação dos dados experimentais. O valor de $F_{\text{calculado}}$ da regressão foi aproximadamente 60 vezes maior que o F_{tabelado} , indicando que o modelo é significativo.

Observando a figura 9(a) de curvas de contorno, nota-se que para remoção de DQO em função de UV e H_2O_2 , o aumento da concentração aliada a maior intensidade de UV apresentou melhores resultados de remoção de DQO; na figura 9(b) pode-se observar que ocorre melhor remoção de DQO em seus níveis mais elevados de incidência de radiação e tempo de reação; na figura 9 (c) verificou-se que quanto maior a concentração de peróxido e maior o nível de tempo, ocasionaram os melhores desempenho de diminuição da resposta.

Figura 9: Curvas de Contorno para remoção de DQO em função de UV e H₂O₂ (a); UV e tempo (b); H₂O₂ e tempo (c) para o processo H₂O₂/UV do lixiviado *in natura*



Constata-se que o tratamento do lixiviado através de peróxido de hidrogênio e radiação numa faixa de pH de aproximadamente 8,5 obteve valores significativos de remoção de matéria orgânica. Analisando os resultados pelos experimentos do planejamento fatorial pode-se perceber que a melhor eficiência de remoção da DQO foi a do experimento 8 (figura 10) com 67% de decaimento. Tal experimento possui o maior nível de radiação, concentração de H₂O₂ e Tempo.

Observando a eficiência de remoção de matéria orgânica do experimento (8) partindo da DQO inicial do lixiviado de 17.698 mgO₂L⁻¹ para a concentração final de 5.859 mg O₂L⁻¹, esta taxa de remoção em media eficiente, ainda permanece um valor alto de matéria orgânica, sendo possível destacar também que visivelmente não há redução do cor no lixiviado. Segundo Massorotto (2010), uma possível explicação seria que a matéria orgânica existente no lixiviado é complexa e de difícil degradação, sendo que a ação do oxidante peróxido de hidrogênio e radiação consegue quebrar a molécula orgânica, mas não o suficiente para ocorrer a sua degradação. Assim, verifica-se a possibilidade de realizar novos estudos onde são

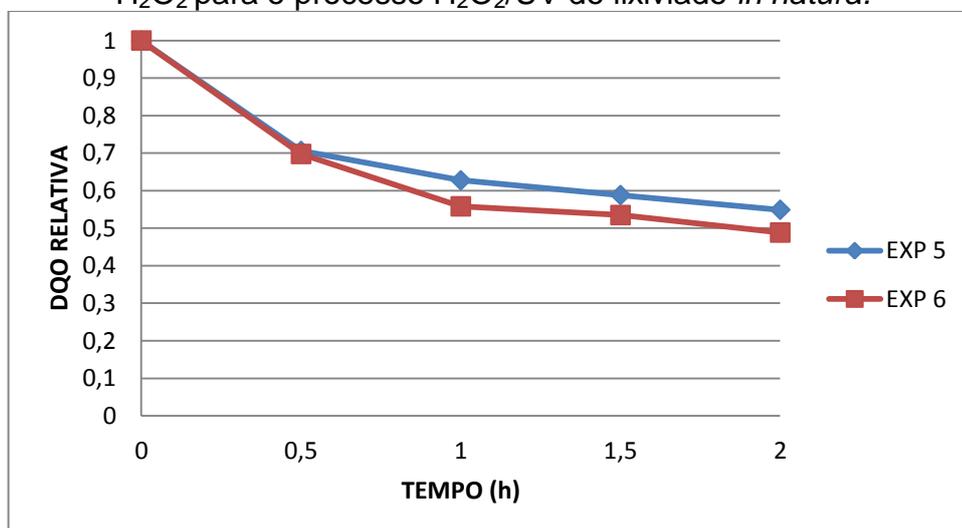
aplicados pós-tratamentos nas moléculas orgânicas já parcialmente quebradas pela oxidação do peróxido de hidrogênio.

Figura 10: Gráfico da taxa de remoção de DQO dos experimento do processo H_2O_2/UV do lixiviado *in natura*



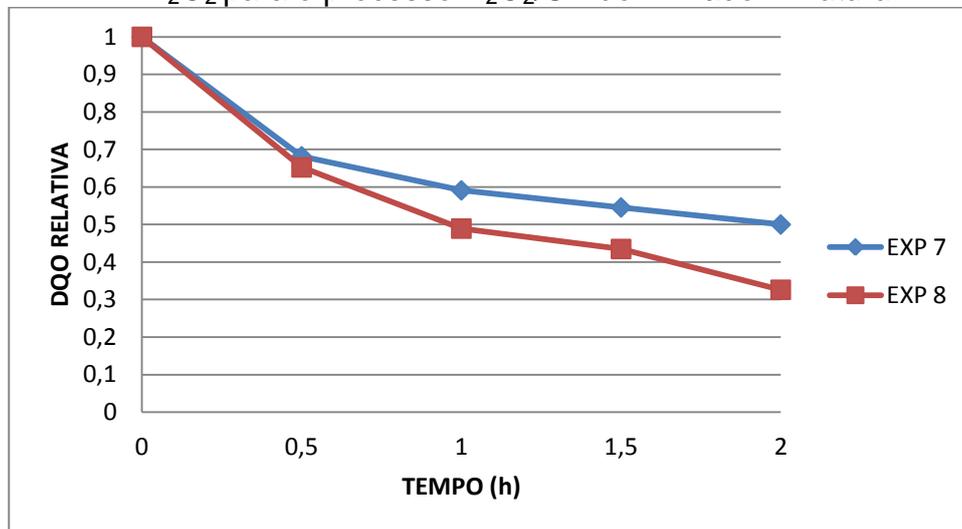
Fixando os valores da dosagem H_2O_2 podem-se analisar os resultados da interação da radiação ao longo do tempo, observando a figura 11 verifica-se que ocorreu um aumento na eficiência de remoção da matéria orgânica com o passar do tempo e com o aumento da radiação ultravioleta. Desta forma, verifica-se que o aumento da taxa de incidência de radiação UV de 20 W para 60 W no processo de radiação ultravioleta melhorou o desempenho do sistema quanto à remoção de matéria orgânica do lixiviado.

Figura 11: Gráfico da taxa de remoção de DOQ para os ensaios com 50mg/L de H_2O_2 para o processo H_2O_2/UV do lixiviado *in natura*.



De acordo com a figura 12 ressalta-se que a eficiência de remoção de matéria orgânica melhorou ainda mais quando aumentou a concentração de peróxido de hidrogênio na mistura de 50 mg/L para 100 mg/L combinado com radiação ultravioleta com lâmpada 60 W, conforme é apresentado no gráfico. Desta forma, verifica-se eficiência de remoção de matéria orgânica em torno de 67 %, valor este considerado interessante devido a complexidade de tratamento da matéria orgânica presente no lixiviado.

Figura 12: Gráfico da taxa de remoção de DOQ para os ensaios com 100mg/L de H_2O_2 para o processo H_2O_2/UV do lixiviado *in natura*.



5.1.2 Lixiviado com pré-tratamento.

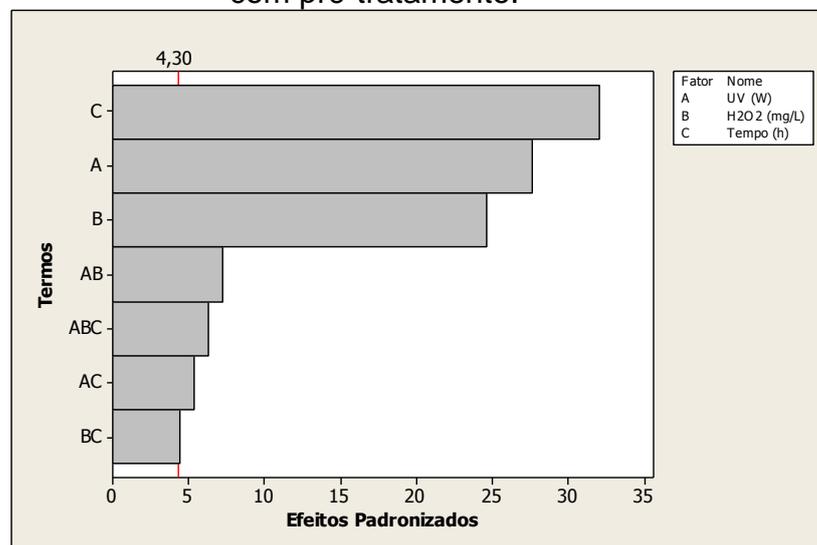
A aplicação do planejamento fatorial no sistema usando lixiviado com pré-tratamento foi o mesmo do lixiviado *in natura*. As variáveis foram: concentração de peróxido, tempo e taxa de radiação, conforme planejamento estatístico apresentado na Matriz codificada do planejamento experimental juntamente com os valores da DQO (resposta) que são mostrados na Tabela 12:

Tabela 12: Matriz do planejamento experimental para o processo H₂O₂/UV do lixiviado com pré-tratamento.

Ensaio	H ₂ O ₂	UV	TEMPO	Resposta (DQO)
1	-1	-1	-1	0,6911
2	1	-1	-1	0,6527
3	-1	1	-1	0,6235
4	1	1	-1	0,4685
5	-1	-1	1	0,5833
6	1	-1	1	0,4444
7	-1	1	1	0,5000
8	1	1	1	0,3529
9	0	0	0	0,5200
10	0	0	0	0,5228
11	0	0	0	0,5111

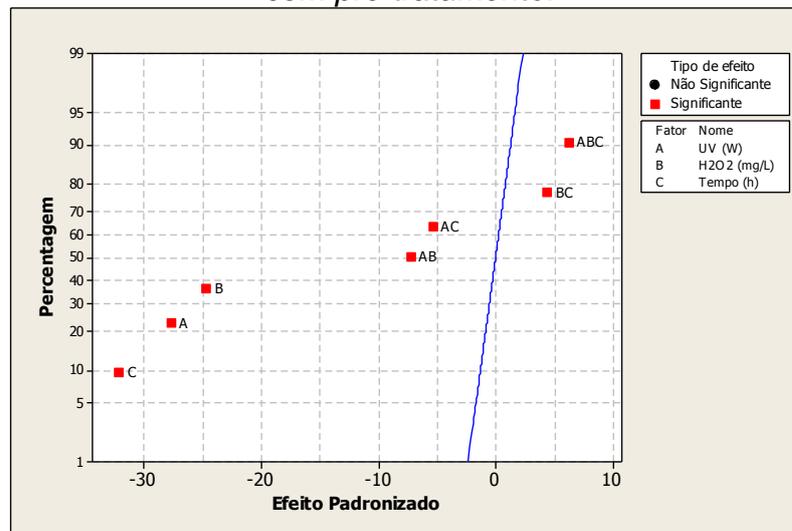
De acordo com o gráfico de Pareto figura 13 pode-se observar que todos os efeitos são estatisticamente significativos. Todos os valores que aparecem no gráfico que se situem à direita do valor P de 0,05 são de elevada significância estatística constatando por todos os efeitos que ultrapassam a linha no valor de 4,303 são significantes.

Figura 13: Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta eficiência de remoção de DQO com $\alpha = 0,05$ para o processo H₂O₂/UV do lixiviado com pré-tratamento.



Pelo gráfico de probabilidade normal figura 14 é possível visualizar todos os pontos são significantes representados pelos pontos que estão em vermelho, podemos identificar o efeito mais significativo foi o tempo é o fator mais significativo. Visualizando do ponto de vista fenomenológico constata-se que o H₂O₂ terá mais significância.

Figura 14: Gráfico de probabilidade normal dos efeitos padronizados para a resposta eficiência de remoção de DQO com $\alpha = 0,05$ para o processo H_2O_2/UV do lixiviado com *pré-tratamento*.



A Tabela 13 apresenta os valores da estimativa dos efeitos principais dos fatores envolvidos no POA e suas respectivas interações. Considera-se o nível de significância $\alpha = 0.05$, e de acordo com o “teste T de Student”, pode-se observar que todos os fatores apresentam efeito significativo.

Tabela 13: Efeitos estimados e coeficientes para DQO (unidades codificadas) para o processo H_2O_2/UV do lixiviado com *pré-tratamento*.

Termos	Efeitos	Coeficientes	Desvio Coef.	T	P
Constante		0,53960	0,002166	249,15	0,000
H_2O_2	0,10667	-0,05334	0,002166	-24,63	0,002
UV	-0,11983	-0,05991	0,002166	-27,66	0,001
TEMPO	-0,13883	-0,06942	0,002166	-32,05	0,001
H_2O_2*UV	-0,02315	-0,01559	0,002166	-7,20	0,019
$H_2O_2*TEMPO$	-0,01925	-0,01157	0,002166	-5,34	0,033
UV*TEMPO	0,01925	0,00963	0,002166	4,45	0,047
$H_2O_2*UV*TEMPO$	0,02710	0,01355	0,002166	6,26	0,025

Observando a tabela de efeitos verificamos que os fatores que aumentariam a resposta, ou seja, aumentaria o valor da DQO são fator UV*tempo e a interação entre os 3 fatores.

Com base nos efeitos significativos do modelo foi possível determinar um modelo matemático de primeira ordem visto pela equação 10:

Onde: x_1 - H_2O_2 ; x_2 – Taxa de radiação; x_3 - Tempo; os coeficientes são os valores dos efeitos divididos por dois.

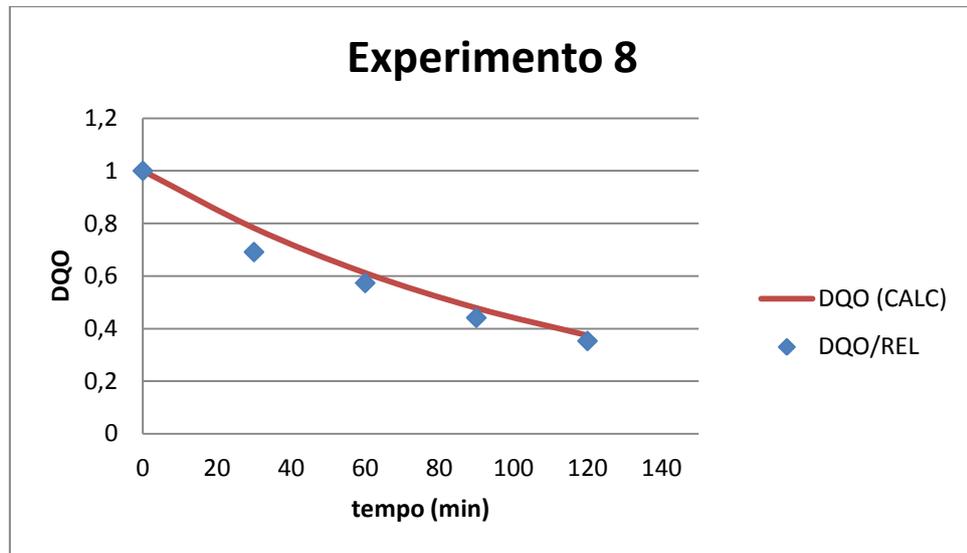
Com relação ao decaimento da DQO, usou-se um modelo cinético de primeira ordem: $- \frac{dD}{dt} = K D$. Usando o método de mínimos quadrados, obtém-se o valor da constante de velocidade para cada experimento e seus coeficientes de regressão apresentados pela tabela 14.

Tabela 14: Coeficientes de regressão para o processo H_2O_2/UV do lixiviado com pré-tratamento.

Experimento	K (min ⁻¹)	R ²
1	0,0050	0,9570
2	0,0080	0,9793
3	0,0060	0,9320
4	0,0089	0,9075
5	0,0051	0,8599
6	0,0074	0,9815
7	0,0062	0,9130
8	0,0085	0,9899
9	0,0073	0,9452
10	0,0067	0,9638
11	0,0069	0,9649

Observando a tabela constata-se que todos os coeficientes de regressão são maiores que 0,8599 verifica-se que no mínimo 85,99% da variável dependente consegue ser explicada pelos os valores observados. O experimento 8 apresentou maior ajuste aos dados explicando 98,99% da variação dos dados. A partir da modelagem cinética podemos observar que o modelo de primeira ordem, representa bem os dados experimentais como se pode observar na figura 15.

Figura 15: Gráfico da cinética de degradação de DQO em função do tempo para o processo H_2O_2/UV do lixiviado com *pré-tratamento*



Fazendo a análise de variância (ANOVA) e verificando a significância da regressão e da falta de ajuste em nível de 95% de confiança ($p \leq 0,05$), utilizando o teste F, conforme a tabela 15, o modelo apresentou regressão significativa em nível de 95% de confiança ($F_{\text{calculado}}$ superior ao F_{tabelado}) com R^2 igual a 0,9992, evidenciando que o modelo explicou 99,92% da variação dos dados experimentais. O valor de $F_{\text{calculado}}$ da regressão foi aproximadamente 4 vezes maior que o F_{tabelado} , indicando que o modelo é significativo.

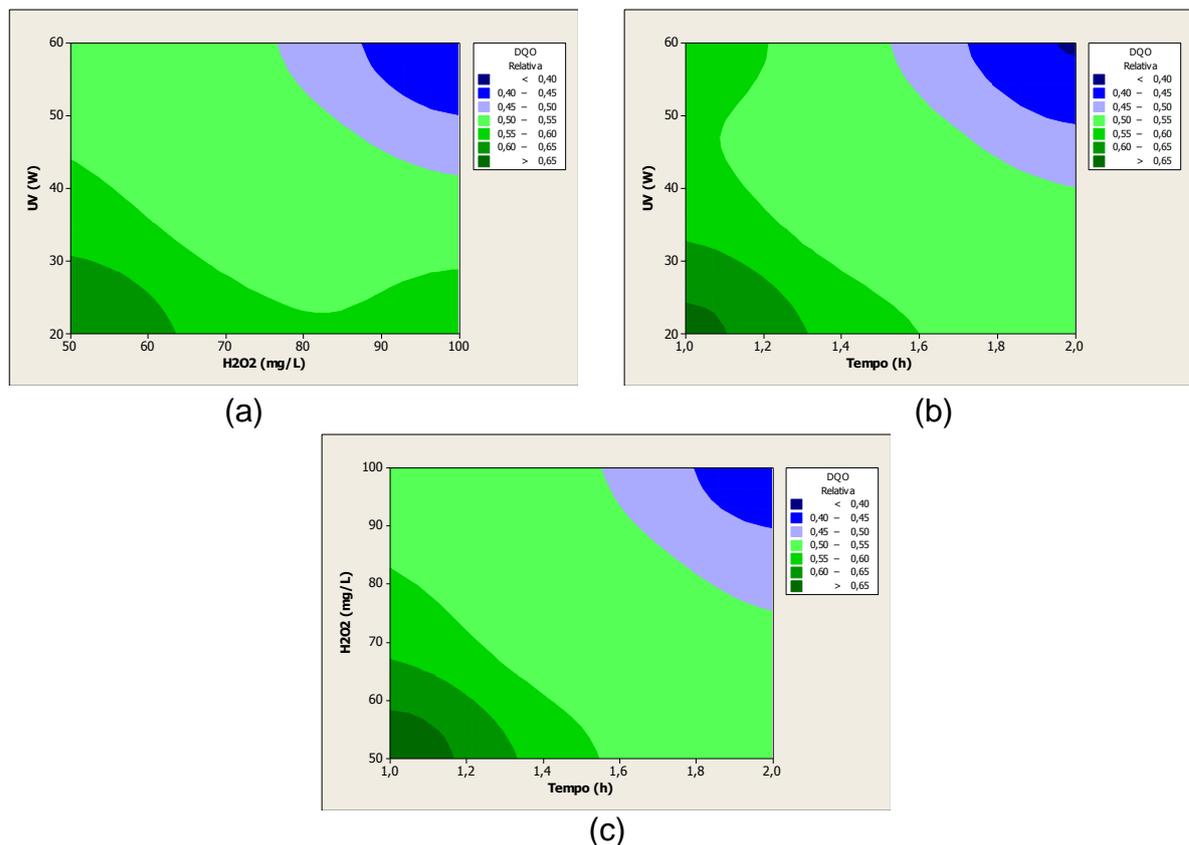
Tabela 15: Análise de variância (ANOVA) para o processo H_2O_2/UV do lixiviado com *pré-tratamento*.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	G L	Média Quadrática	F cal.	F tabelado.	Fc/Ftab
Regressão	0,0952508	7	0,014355	37,33	8,89	4,20
Resíduos	0,0010936	3	0,000829	--	--	--
Falta de Ajuste	0,0010186	1	0,002352	27,16	19	1,43
Erro Puro	0,0000750	2	0,000068	--	--	--
Total	0,0963444	10	--	--	--	--
R^2	0,9992	--	--	--	--	--

Observando a figura 16 de curvas de contorno nota-se que as zonas mais escuras indicam a região de melhor condições dos fatores respectiva à eficiência de remoção de DQO para cada umas das relação vistas nas letras (a), (b) e (c)

constatando que em todos os gráficos os maiores níveis dos efeitos geram os melhores desempenho de diminuição da resposta.

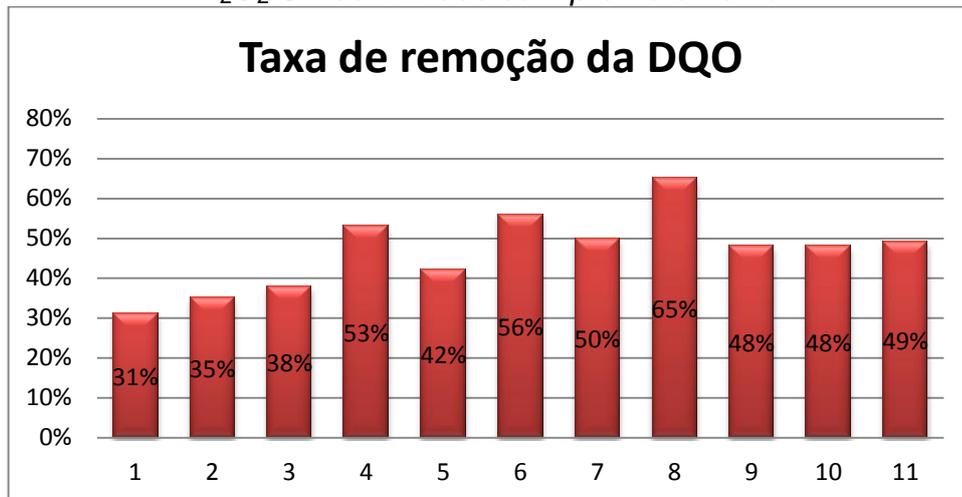
Figura 16: Curvas de Contorno para remoção de DQO em função de UV e H₂O₂ (a); UV e tempo (b); H₂O₂ e tempo (c) para o processo H₂O₂/UV do lixiviado com *pré-tratamento*.



Analisando o pH do lixiviado observamos aumento 8,5 (lixiviado *in natura*) para 9,24 (lixiviado pré-tratado) , este comportamento decorre da relação com a fotossíntese realizada pelas algas, uma vez que ao consumir CO₂, elevando assim o pH do meio, para o processo de dessorção de amônia.

Constata-se que o tratamento do lixiviado através de peróxido de hidrogênio e radiação, obteve valores significativos de remoção de matéria orgânica. Analisando os resultados pelos experimentos do planejamento fatorial pode-se perceber que a melhor eficiência de remoção da DQO foi a do experimento 8 (figura 17) com 65% de decaimento. Tal experimento possui o maior nível de incidência de radiação, concentração de H₂O₂ e Tempo.

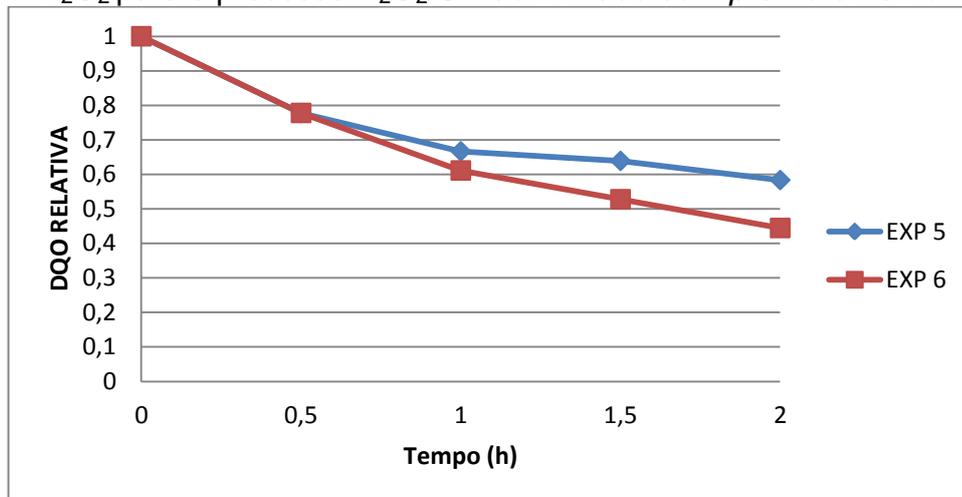
Figura 17: Grafico da taxa de remoção de DQO dos experimento do processo H_2O_2/UV do lixiviado com *pré-tratamento*.



Observando a eficiência de remoção de matéria orgânica do experimento (8) partindo da concentração inicial de $12.977,10 \text{ mgO}_2\text{L}^{-1}$ para a concentração final de $4.580,15 \text{ mg O}_2\text{L}^{-1}$, expressando uma taxa de remoção em media eficiente, mas ainda permanece um valor alto de matéria orgânica, sendo possível destacar também que visivelmente não há redução do cor no lixiviado, como foi discutido no tratamento do lixiviado *in natura*.

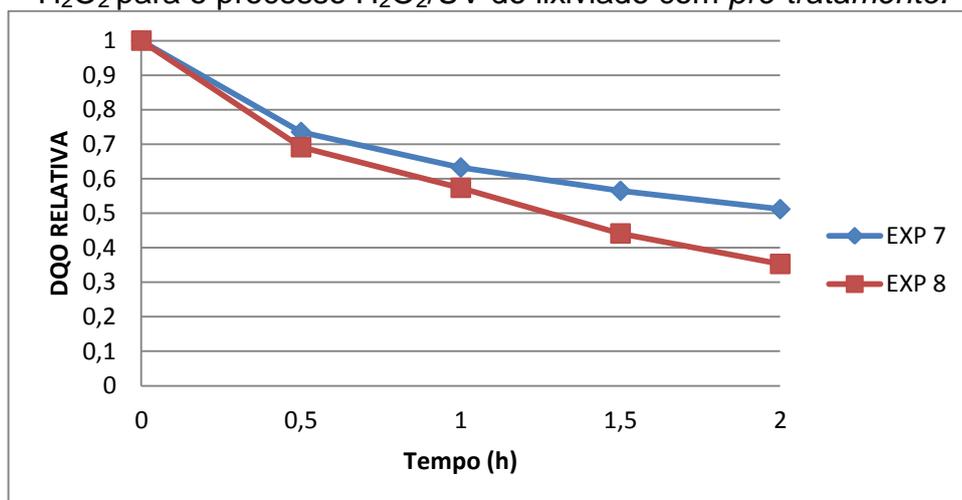
Fixando os valores da dosagem H_2O_2 podem-se analisar os resultados da interação da radiação ao longo do tempo, observando a figura 18 verifica-se que ocorreu um aumento na eficiência de remoção da matéria orgânica com o passar do tempo e com o aumento da radiação ultravioleta. Desta forma, verifica-se que o aumento da potência da lâmpada de 20 W para 60 W no processo de irradiação ultravioleta melhorou o desempenho do sistema quanto à remoção de matéria orgânica do lixiviado.

Figura 18: Gráfico da taxa de remoção de DOQ para os ensaios com 50mg/L de H_2O_2 para o processo H_2O_2/UV do lixiviado com *pré-tratamento*.



De acordo com a figura 19 ressalta-se que a eficiência de remoção de matéria orgânica melhorou ainda mais quando aumentou a concentração de peróxido de hidrogênio na mistura de 50 mg/L para 100 mg/L combinado com radiação ultravioleta com lâmpada 60 W, conforme é apresentado no gráfico. Desta forma, verifica-se eficiência de remoção de matéria orgânica em torno de 67 %, valor este considerado interessante devido a complexidade de tratamento da matéria orgânica presente no lixiviado.

Figura 19: Gráfico da taxa de remoção de DOQ para os ensaios com 100mg/L de H_2O_2 para o processo H_2O_2/UV do lixiviado com *pré-tratamento*.



5.2 PROCESSO FOTON-FENTON

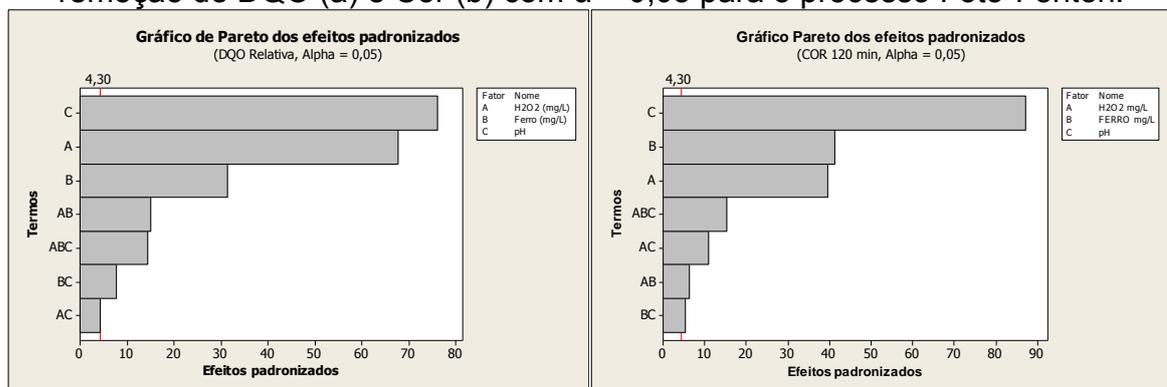
Realizou-se experimentos em escala de bancada para avaliar o efeito da concentração de peróxido, concentração de ferro e pH, sobre a redução de DQO e de Cor no lixiviado com pré-tratamento a partir de um planejamento experimental fatorial 2^3 com três repetições no ponto central, que são mostrados na Tabela 16:

Tabela 16: Matriz do planejamento experimental para o processo Foto-Fenton.

Ensaio	H ₂ O ₂	Concentração de ferro	pH	DQO Relativa	Cor verdadeira (%)
1	-1	-1	-1	0,3382	67,4425
2	1	-1	-1	0,2888	75,5822
3	-1	1	-1	0,3243	79,5185
4	1	1	-1	0,1891	83,7354
5	-1	-1	1	0,4651	50,6253
6	1	-1	1	0,3611	56,8753
7	-1	1	1	0,4312	53,7575
8	1	1	1	0,3257	69,3754
9	0	0	0	0,3582	65,6630
10	0	0	0	0,3582	66,2654
11	0	0	0	0,3617	66,0610

Os resultados encontrados foram analisados estatisticamente. De acordo com a figura 20, diagrama de Pareto, observamos de maneira geral, para um nível de significância de 5% todas as variáveis independentes inclusive os efeitos de interação são estatisticamente significantes.

Figura 20: gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta eficiência de remoção de DQO (a) e Cor (b) com $\alpha = 0,05$ para o processo Foto-Fenton.



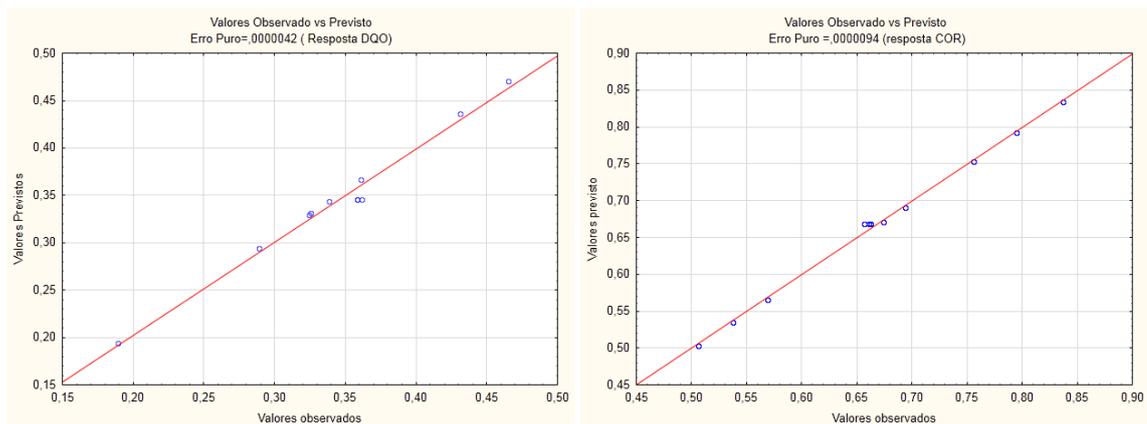
(a)

(b)

A Figura 22 apresentam a dispersão entre valores previstos e observados, Conforme se pode observar a partir dos dados apresentados constata-se uma

excelente concordância entre os valores observados e esperados, confirmando o modelo como linear e constatando que os resíduos do modelo seguem distribuição normal visto que os pontos se aproximam da reta identidade.

Figura 21: Gráfico dos valores preditos e observados para a eficiência de decaimento da DQO remoção de Cor para o processo Foto-Fenton



A Tabela 17 e 18 expõem os valores da estimativa dos efeitos principais dos fatores envolvidos no foto-fenton e suas respectivas interações para cada resposta estudada. De acordo com o nível de significância, $\alpha = 0.05$, observando ambas as tabelas verificamos que todos os efeitos são significativos.

Tabela 17: Efeitos estimados e coeficientes para DQO (unidades codificadas) para o processo Foto-Fenton.

Termos	Efeitos	Coeficientes	Desvio Coef.	T	P
Constante		0,34048	0,000726	469,10	0,000
H₂O₂	-0,09851	-0,04925	0,000726	-67,86	0,000
Ferro	-0,04572	-0,02286	0,000726	-31,46	0,001
pH	0,11064	0,05532	0,000726	76,22	0,000
H₂O₂*Ferro	-0,02183	-0,01091	0,000726	-15,04	0,004
H₂O₂* pH	-0,00626	-0,00313	0,000726	-4,32	0,050
Ferro* pH	0,01109	0,00554	0,000726	7,64	0,017
H₂O₂*Ferro*pH	0,02106	0,01053	0,000726	14,51	0,005

Tabela 18: Efeitos estimados e coeficientes para Cor (unidades codificadas) para o processo Foto-Fenton.

Termos	Efeitos	Coeficientes	Desvio Coef.	T	P
Constante		67,114	0,1083	619,66	0,000
H₂O₂	8,556	4,278	0,1083	39,50	0,001
Ferro	8,965	4,483	0,1083	41,39	0,001
pH	-18,911	-9,456	0,1083	-87,30	0,000
H₂O₂*Ferro	1,361	0,681	0,1083	6,28	0,024
H₂O₂* pH	2,378	1,189	0,1083	10,98	0,008
Ferro* pH	-1,149	-0,575	0,1083	-5,31	0,034
H₂O₂*Ferro*pH	3,323	1,661	0,1083	15,34	0,004

Observando as tabelas de efeitos verificamos que para a DQO (tabela 16) os fatores que aumentariam a resposta, (decaimento da DQO) são os fatores pH, Ferro*pH e H₂O₂*Ferro*pH, e para a Cor (tabela 17) os fatores que aumentariam a resposta (Remoção de Cor), são os fatores H₂O₂, Ferro, H₂O₂*Ferro, H₂O₂*pH. Constatando que se estes fatores forem aumentados haverá um aumento na remoção de cor no lixiviado.

Com base nos efeitos significativos do modelo foi possível determinar um modelo matemático linear visto pela equação 11 para DQO:

$$(11)$$

Onde: x_1 - Concentração de H₂O₂; x_2 - concentração de ferro; x_3 - pH; os coeficientes são os valores dos efeitos divididos por dois.

Com relação ao decaimento da DQO, usamos um modelo cinético de primeira ordem: $- \frac{dDQO}{dt} = kDQO$. Usando o método de mínimos quadrados, obtém-se o valor da constante de velocidade para cada experimento e seus coeficientes de regressão apresentados pela tabela 19.

Tabela 19: Coeficientes de regressão (DQO) para o processo Foto-Fenton.

Experimento	K (min ⁻¹)	R ²
1	0,0094	0,9062
2	0,0111	0,8871
3	0,0096	0,8796
4	0,0147	0,9539
5	0,0070	0,8952
6	0,0111	0,9306
7	0,0091	0,9442
8	0,0101	0,9265
9	0,0089	0,9092
10	0,0089	0,9016
11	0,0089	0,9059

Observando a tabela 19 constata-se que todos os coeficientes de regressão são maiores que 0,8796 verifica-se que no mínimo 97,96% da variável dependente consegue ser explicada pelos os valores observados. O experimento 4 apresentou maior ajuste aos dados explicando 95,39% da variação dos dados.

Realizando a análise de variância (ANOVA) onde é verificada a significância da regressão e da falta de ajuste em nível de 95% de confiança para DQO e COR, utilizando o teste F, conforme as Tabela 20 e 21:

Tabela 20: Análise de variância (ANOVA) para DQO para o processo Foto-Fenton.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	G L	Média Quadrática	F cal.	F tabelado.	Fc/Ftab
Regressão	0,0502337	7	0,007176	27,29	8,89	3,07
Resíduos	0,0007890	3	0,000263	--	--	--
Falta de Ajuste	0,0007806	1	0,000781	185,85	19	9,78
Erro Puro	0,0000084	2	0,000004	--	--	--
Total	0,0510227	10	--	--	--	--
R ²	0,9998	--	--	--	--	--

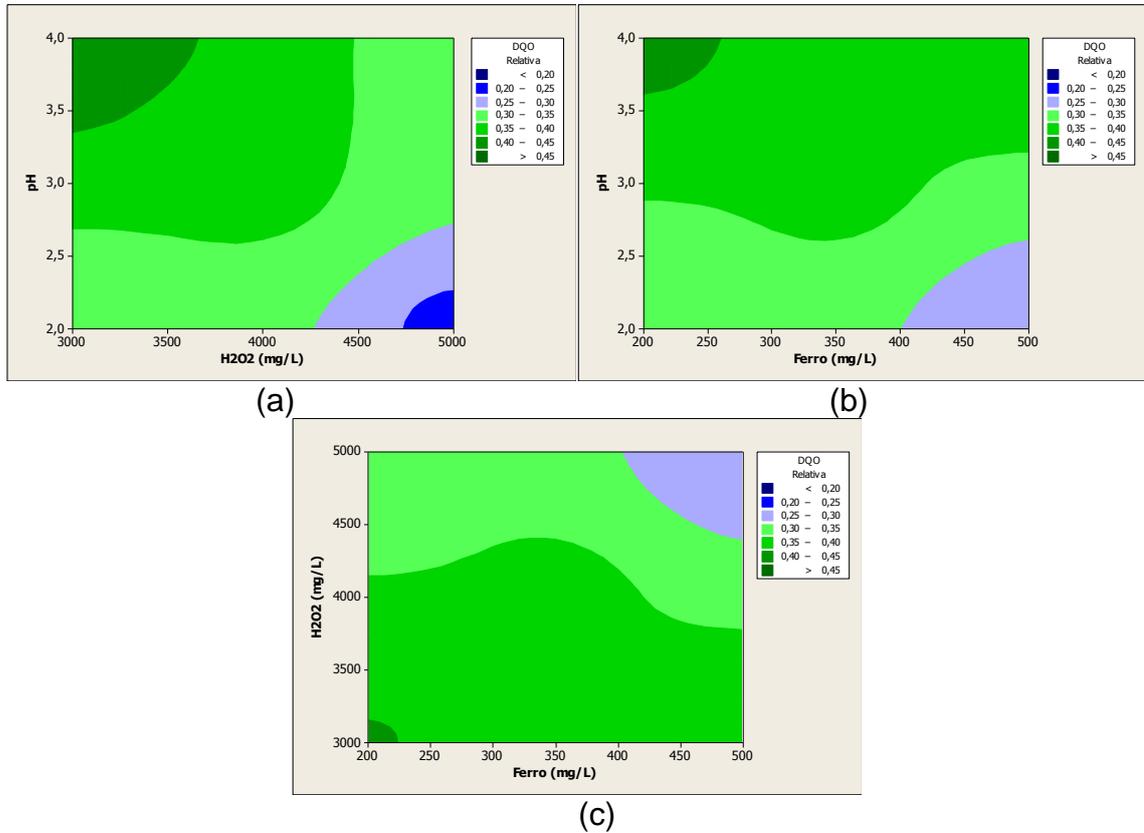
Tabela 21: Análise de variância (ANOVA) para COR para o processo Foto-Fenton.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	G L	Média Quadrática	F cal.	F tabelado.	Fc/Ftab
Regressão	1062,1800000	7	151,740000	156,46	8,89	17,60
Resíduos	2,910000000	3	0,970000	--	--	--
Falta de Ajuste	2,720000000	1	2,720000	28,63	19	1,51
Erro Puro	0,190000000	2	0,095000	--	--	--
Total	1065,0900000	10	--	--	--	--
R ²	0,9998	--	--	--	--	--

Como se pode observar na Tabela 20, o modelo apresentou regressão significativa em nível de 95% de confiança ($F_{\text{calculado}}$ superior ao F_{tabelado}) com R^2 igual a 0,9998, evidenciando que o modelo explicou 99,98% da variação dos dados experimentais. O valor de $F_{\text{calculado}}$ da regressão foi aproximadamente 3 vezes maior que o F_{tabelado} , indicando que o modelo é significativo para DQO como resposta. Observando a tabela 21 o modelo apresentou regressão significativa em nível de 95% de confiança ($F_{\text{calculado}}$ superior ao F_{tabelado}) com R^2 igual a 0,9998, evidenciando que o modelo explicou 99,98% da variação dos dados experimentais. O valor de $F_{\text{calculado}}$ da regressão foi aproximadamente 18 vezes maior que o F_{tabelado} , indicando que o modelo é significativo para COR como resposta.

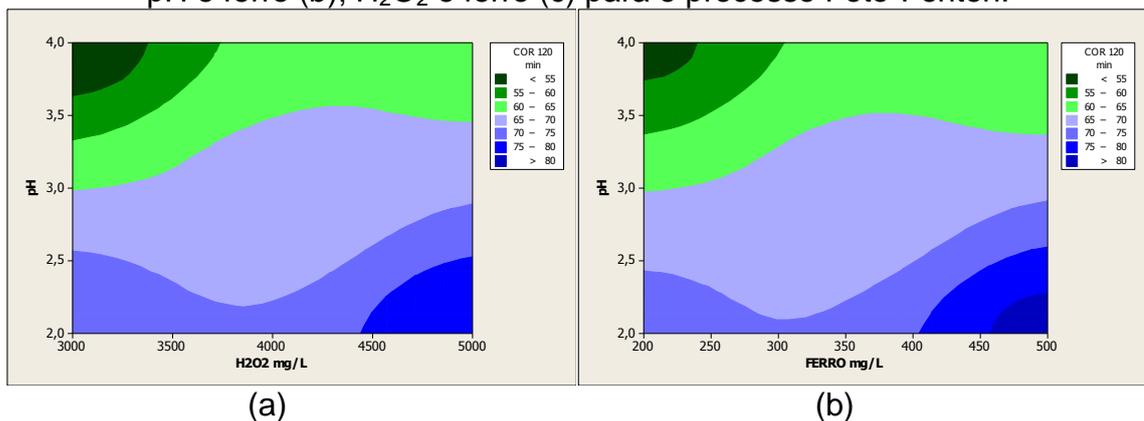
Observando a figura 23 de curvas de contorno nota-se que as zonas mais escuras indicam a região de melhores condições dos fatores respectiva à eficiência de remoção de DQO para todas as relações vistas nas letras (a), (b) e (c).

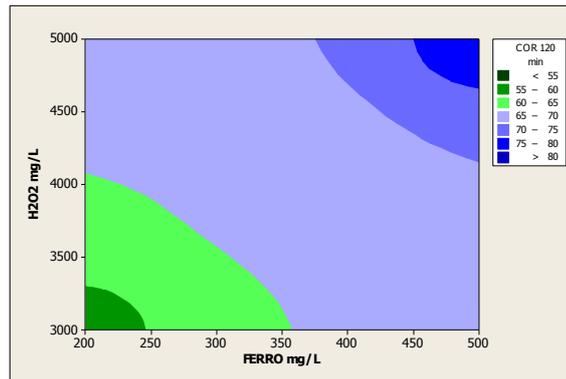
Figura 22: Curvas de Contorno para remoção de DQO em função de pH e H₂O₂ (a); pH e ferro (b); H₂O₂ e ferro (c) para o processo Foto-Fenton.



Para a DQO a zona que apresenta melhores valores de resposta são na região de maior concentração de peróxido e ferro para o pH em seu nível menor visualizadas pela zona de cor azul figura 24 (a) e (b), relacionando concentração de peróxido e concentração de ferro figura 24 (c) observa-se que os maiores níveis do efeitos apresentarão melhor resposta para o modelo assim verificando que todos os efeitos são significativos.

Figura 23: Curvas de Contorno para remoção de COR em função de pH e H₂O₂ (a); pH e ferro (b); H₂O₂ e ferro (c) para o processo Foto-Fenton.





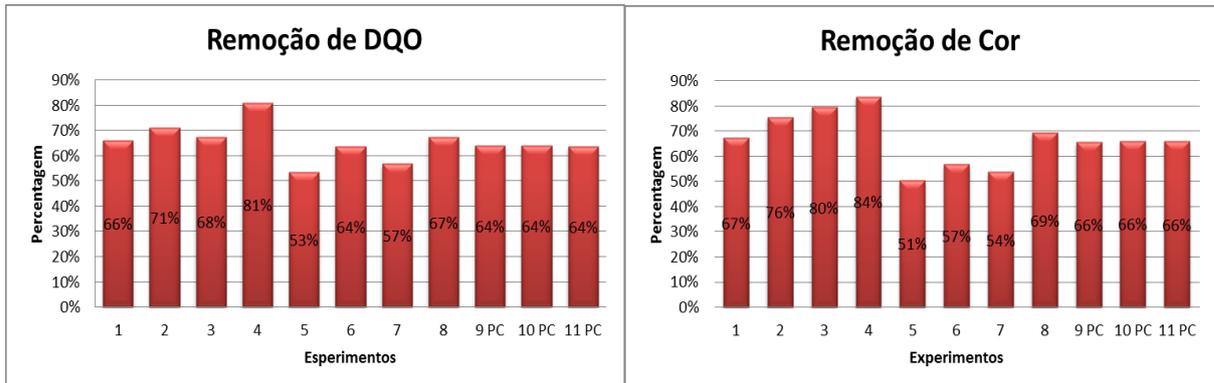
(c)

Observando a figura 23 de curvas de contorno para Cor a verifica-se que os fatores utilizados no planejamento são potencialmente capazes de aumentar a resposta (remoção de Cor) quando a concentração de peróxido e ferro estão em nível maior e o pH em nível menor, analisados pela região que de cor azul escura dos gráfico. A variável que apresenta grande influência sobre a resposta foi o pH recorrente a grande região azul da figura 23 (a) e (b).

Nos instantes iniciais do experimento foi observada a formação de espuma, não foi possível identificar a causa, mas segundo Molder *et al* (2010), a formação de espuma se deve à presença de substâncias tensoativas que se formam pela ação de bactérias sulfonantes e que atuam sobre moléculas de alquilbenzenos lineares formando sulfonatos de alquilbenzenos lineares.

Observando a figura 24, visualizamos que os experimentos de 1 a 4 apresentam percentuais de redução da carga orgânica de 61%, 71%, 68% e 81% respectivamente com pH inicial (2,0), no caso dos experimentos de 5 a 8 apresentam redução de 53%, 64%, 57% e 67% com pH (4,0) podemos constatar que o meio mais ácido tem forte influencia sobre o processo. De acordo com Molder (2010) para os ensaios de pH=4 a baixa remoção pode ser explicada pela formação de pequena quantidade de espécies radiculares oriundas dos reagentes de Fenton.

Figura 24: Gráfico de taxa de decaimento da DQO e Cor para o processo Foto-Fenton.



Analisando os resultados pelos experimentos do planejamento fatorial pode-se perceber que a melhor eficiência para ambas as respostas foi a do experimento 4 (figura 21) com 81% de decaimento de DQO e 84% de remoção de cor. Tal experimento possui os maiores níveis de concentração de peróxido e ferro com um menor nível de pH.

Observando a eficiência de remoção de matéria orgânica do experimento (8) partindo da DQO inicial de $13.565,90 \text{ mgO}_2\text{L}^{-1}$ para a final de $2.651,52 \text{ mg O}_2\text{L}^{-1}$, expressando uma taxa de remoção em media eficiente, mas ainda permanece um valor alto de matéria orgânica, sendo possível destacar também que visivelmente há redução do cor no lixiviado.

De acordo com Calvante (2005) na maior parte dos experimentos descritos na literatura, o pH do sistema afeta significativamente a degradação de poluentes quando estes são tratados pelo processo Fenton. Apesar da grande diversidade de substâncias testadas, na maioria dos estudos realizados o pH considerado ótimo encontra-se entre 2 e 4. De acordo com os resultados alcançados pode-se notar que a eficiência máxima de remoção de DQO e COR ocorreu no pH igual a 2 que de acordo com Massorotto (2010), é o melhor pH para oxidação neste processo. Este fator, afeta diretamente o processo uma vez que está relacionado com a estabilidade dos reagentes. Vale ressaltar ainda que para o lixiviado em estudo, o valor de pH na faixa alcalina (pH do lixiviado bruto) não apresentou condições adequadas ao acontecimento da oxidação.

A reação de Fenton é totalmente dependente da forma química do ferro presente, por isso sofre forte influencia do pH do meio. Segundo estudo De Moraes

(2005), em seu sistema de tratamento de lixiviado os valores de pH próximos a 4,0 são considerados como ideais para as reações do tipo Fenton, uma vez que valores de pH mais alto podem diminuir a eficiência de oxidação do reagente Fenton, devido a formação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, que tem baixa atividade e praticamente não reage com o peróxido de hidrogênio, contudo nesta pesquisa constatamos que o pH (2,0) apresentou maior favorecimento para o meio reacional.

5.3 OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON

O lixiviado em estudo após a aplicação do processo foto-Fenton apresentou ainda uma significativa concentração de matéria orgânica constatando que seja suficiente para o enquadramento deste efluente conforme os limites estabelecidos na legislação vigente. Assim sendo foi necessário a realização de uma otimização do processo conforme apresentado na metodologia.

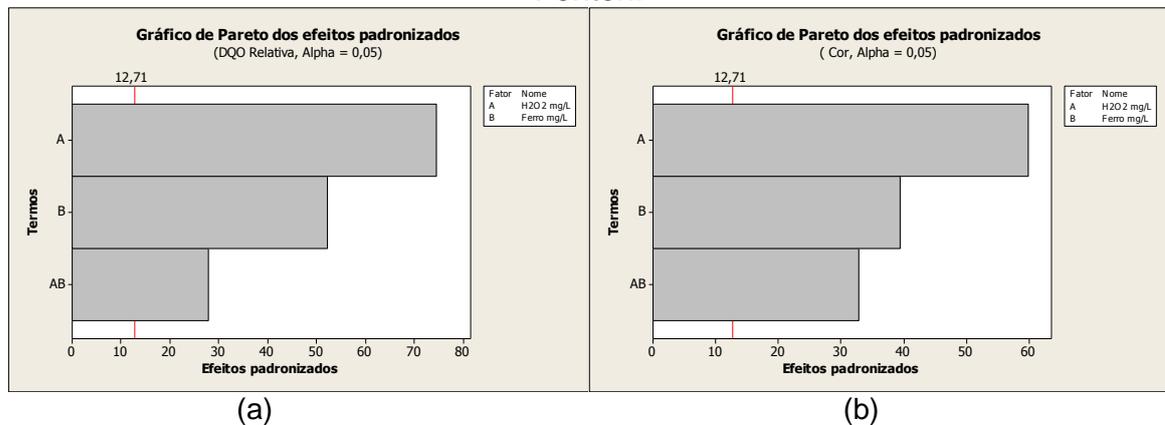
A tabela 22 expõe a Matriz codificada do planejamento experimental juntamente com as respostas, DQO (relativa) e cor verdadeira (percentagem de remoção).

Tabela 22: Matriz do planejamento experimental para a otimização do processo Foto-Fenton.

Ensaio	H_2O_2	Ferro	DQO	Cor (%)
1	-1	-1	0,1470	92,9450
2	1	-1	0,1090	93,6366
3	-1	1	0,1272	93,1140
4	1	1	0,0441	95,4822
5	0	0	0,0982	93,8238
6	0	0	0,0994	93,8599

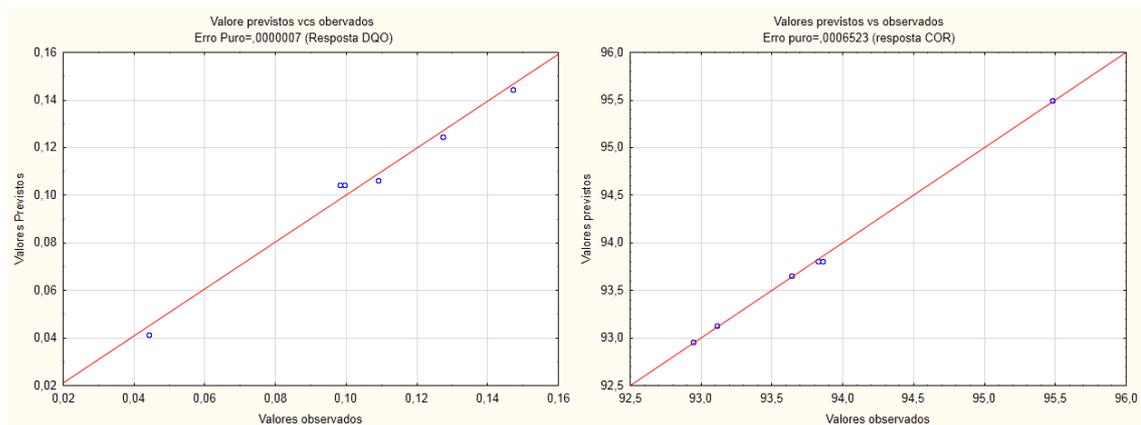
De acordo com os gráficos de Pareto (Fig. 25) podemos visualizar mais facilmente os fatores significativos do processo para a remoção de DQO e COR. Para um nível de significância $\alpha = 0,05$, observa-se pelos gráficos que todos os fatores avaliados tiveram significância no processo.

Figura 25: Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta eficiência de remoção de DQO (a) e Cor (b) com $\alpha = 0,05$ para a otimização do processo Foto-Fenton.



Através da análise da figura 26, pode-se observar que há um bom ajuste entre os valores obtidos em relação aos valores designados pelo próprio modelo. Esse gráfico é um reflexo do valor de R^2 (0,999) para DQO e (0,998) para Cor. A reta representa a equação $y = x$, ou seja, quanto mais próximo da reta o ponto estiver, mais próximos estão os valores previstos dos experimentais. Observou-se que os pontos ficaram relativamente próximos à reta.

Figura 26: gráfico dos valores previstos e observados para a eficiência do decaimento de DQO e remoção de Cor para a otimização do processo Foto-Fenton.



As Tabelas 23 e 24 expõem os valores da estimativa dos efeitos principais dos fatores envolvidos na otimização do processo foto-fenton e suas respectivas interações para cada resposta estudada. Observando ambas as tabelas verificamos que todos os efeitos são significativos.

Tabela 23: Efeitos estimados e coeficientes para DQO (unidades codificadas) para a otimização do processo foto fenton.

Termos	Efeitos	Coeficientes	Desvio Coef.	T	P
Constante		0,10689	0,000406	263,04	0,002
H ₂ O ₂	-0,06056	-0,03028	0,000406	-74,52	0,009
Ferro	-0,04238	-0,02119	0,000406	-52,15	0,012
H ₂ O ₂ *Ferro	-0,02259	-0,01130	0,000406	-27,80	0,023

Tabela 24: Efeitos estimados e coeficientes para COR (unidades codificadas) para a otimização do processo foto fenton.

Termos	Efeitos	Coeficientes	Desvio Coef.	T	P
Constante		93,7944	0,01277	0,01277	0,000
H ₂ O ₂	1,5299	0,7649	0,01277	59,90	0,011
Ferro	1,0073	0,5036	0,01277	39,44	0,016
H ₂ O ₂ *Ferro	0,8383	0,4191	0,01277	32,82	0,019

Observando as tabela 24 de efeitos verificamos que para o decaimento da DQO todos os fatores são negativos indicando que para um aumento de qualquer variável ocorre uma diminuição da DQO, para a Cor (tabela 25) todos os fatores são positivos indicando que o aumento das variáveis provoca um aumento na remoção de Cor.

Com base nos efeitos significativos do modelo foi possível determinar um modelo matemático linear visto pela equação 12 para DQO:

(12)

Onde: x_1 - Concentração de H₂O₂; x_2 - concentração de ferro;

Com relação ao decaimento da DQO, propomos um modelo cinético de primeira ordem: $-$. Usando o método de mínimos quadrados, obtém-se o valor da constante de velocidade para cada experimento e seus coeficientes de regressão apresentados pela tabela 25.

Tabela 25: Coeficientes de regressão (DQO) para a otimização do processo Foto-Fenton.

Experimento	K (min ⁻¹)	R ²
1	0,0165	0,9818
2	0,0188	0,9894
3	0,0167	0,9659
4	0,0253	0,9817
5	0,0197	0,9746
6	0,0196	0,9703

Observando a tabela 25 constata-se que todos os coeficientes de regressão são maiores que 0,9659 verifica-se que no mínimo 96,59% da variável dependente consegue ser explicada pelos os valores observados para cada experimento.

Após a eliminação dos parâmetros com efeitos não significativos, foi realizada a análise de variância (ANOVA) onde é verificada a significância da regressão e da falta de ajuste em nível de 95% de confiança ($p \leq 0,05$) para DQO e COR, utilizando o teste F, conforme as Tabela 26 e 27:

Tabela 26: Análise de variância (ANOVA) para DQO para a otimização do processo Foto-Fenton.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	G L	Média Quadrática	F cal.	F tabelado.	Fc/Ftab
Regressão	0,0059742	7	0,007176	27,29	19,164	3,07
Resíduos	0,0008694	3	0,000263	--	--	--
Falta de Ajuste	0,0000863	1	0,000086	185,85	161,4	9,78
Erro Puro	0,0000007	2	0,000004	--	--	--
Total	0,0060612	10	--	--	--	--
R ²	0,9999	--	--	--	--	--

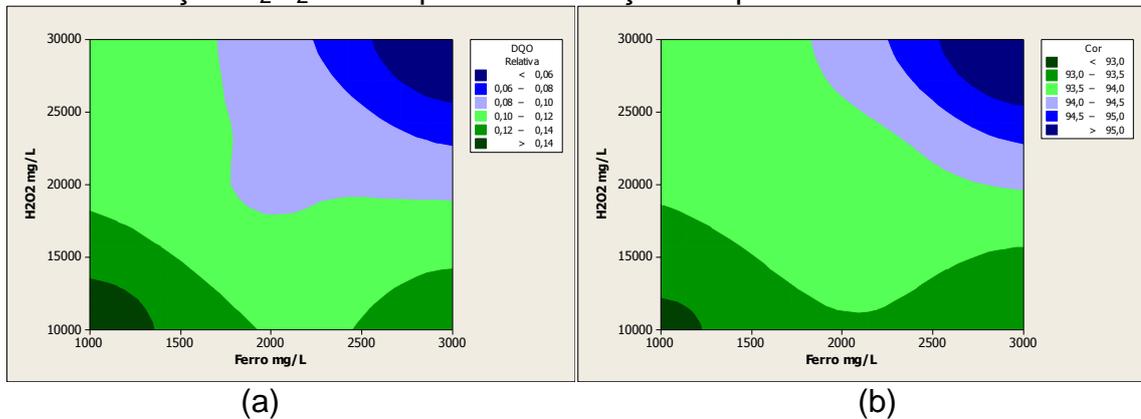
Tabela 27: Análise de variância (ANOVA) para COR para a otimização do processo Foto-Fenton.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	G L	Média Quadrática	F cal.	F tabelado.	Fc/Ftab
Regressão	4,0578700	3	1,352623	743,20	19,164	38,78
Resíduos	0,00364	2	0,001820	--	--	--
Falta de Ajuste	0,0029900	1	0,002990	4,60	161,4	0,03
Erro Puro	0,0006500	1	0,000650	--	--	--
Total	4,0615100	5	--	--	--	--
R ²	0,9998	--	--	--	--	--

Como se pode observar nas tabelas 26 e 27, ambas os modelos apresentaram regressão significativa em nível de 95% de confiança ($F_{\text{calculado}}$ superior ao F_{tabelado}), evidenciando que o modelo explicou 99,98% e 99,99% da variação dos dados experimentais para redução de DQO e remoção de Cor respectivamente. O valor de $F_{\text{calculado}}$ da regressão foi aproximadamente 3 e 38 vezes maior que o F_{tabelado} , para DQO e remoção de Cor indicando que os modelos são significativos.

Observando a figura 27 de curvas de contorno nota-se que as zonas mais escuras indicam a região de melhores condições dos fatores respectiva à eficiência de decaimento de DQO (a) e remoção de COR (a).

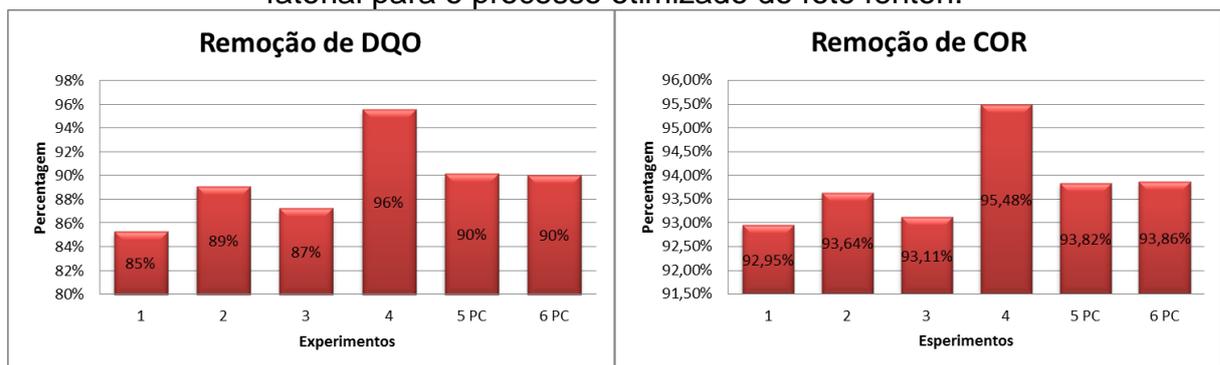
Figura 27: Curvas de Contorno para decaimento de DQO (a) e remoção de COR (b) em função H_2O_2 e ferro para a otimização do processo Foto-Fenton.



Para ambas as repostas à zona que apresenta melhores valores de decaimento de DQO e remoção de COR são na região de maior concentração de peróxido e ferro observa-se que os maiores níveis dos efeitos apresentarão melhor resposta para o modelo assim verificando que todos os efeitos são significativos.

Analisando os resultados pelos experimentos do planejamento fatorial pode-se perceber a melhor eficiência para ambas as respostas foi a do experimento 4 (figura 28) com 96% de decaimento de DQO e 95% de remoção de cor. Tal experimento possui o maior nível de concentração de peróxido e ferro.

Figura 28: Gráfico de taxa de remoção de DQO e Cor da matriz do planejamento fatorial para o processo otimizado do foto fenton.



Observando a eficiência de remoção de matéria orgânica do experimento (4) partindo da DQO inicial de $13.178,29 \text{ mgO}_2\text{L}^{-1}$ para a final de $581,40 \text{ mg O}_2\text{L}^{-1}$, expressando uma taxa de remoção muito eficiente, permanecendo um valor baixo

de matéria orgânica, podendo ser removida por outro tratamento de caráter biológico ou físico-químico.

Tomando por base Massoroto (2010) verificou-se que os resultados dos testes de com foto-Fenton os resultados obtidos neste estudo apresentaram maior eficiência de decaimento da DQO no tratamento do lixiviado, comparando os níveis dos fatores utilizamos valores mais baixos que na pesquisa de em comparação que conseguiu remover 76% de DQO nas melhores condições experimentais. Contudo, deve-se ressaltar que os estudos foram realizados com lixiviados com composição química variada.

Nos estudos de Moreira (2009) nas mesmas condições experimentais o processo foto-Fenton com radiação solar mostrou ser menos eficiente na remoção dos contaminantes do que neste estudo, para além de apresentar uma cinética de degradação muito mais baixa, pois o processo é realizado em vários dias cujo nesta pesquisa temos um tempo de 2 horas utilizando lâmpadas pra incidência de radiação.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO PÓS-TRATAMENTO

A Tabela 28 apresenta os valores dos parâmetros avaliados na caracterização do lixiviado bruto e pós-tratamento físico-químico por POA/Fenton.

Tabela 28: Caracterização química do lixiviado pós tratamento oxidativo avançado.

PARÂMETRO	Unidade	Lixiviado Bruto (in natura)	Lixiviado pre- tratado por dessorção	Lixiviado pós tratamento
pH	-	8,25	9,24	11,0
Nitrogênio Amoniacal	mg.L ⁻¹	2289	19,46	10,3
Alcalinidade Total	mg.CaCO ₃ .L ⁻¹	9054	1057,3	111,7
Ácidos Graxos Voláteis	mg.HAc.L ⁻¹	3420	650,45	325,22
DQO	mgO ₂ .L ⁻¹	18.840,58	13.721,80	187,97
Cor	uH	18.952,71	15.746,765	141,39
Sólidos Totais	mg.L ⁻¹	15.400,00	34.039,16	21.119,16
Sólidos Totais Voláteis	mg.L ⁻¹	43.000,00	12.625,00	6.780,00
Sólidos Totais Fixo	mg.L ⁻¹	11.000,00	21.414,16	14.339,16

5.4.1 pH

Observa-se que o pH encontra-se elevado no processo de dessorção de amônia em relação ao bruto, este comportamento decorre da relação com a fotossíntese realizada pelas algas, uma vez que ao consumir CO_2 presente na massa líquida, é produzido íon bicarbonato (HCO_3^-) que se converte em hidroxila (OH^-). Após o processo foto-fenton o aumento dos valores de pH melhorou a redução de cor e outro parâmetros das amostras de lixiviado. Segundo Moraiva (2010) a justificativa pode estar relacionada com a precipitação de alguns componentes do chorume em valores de pH superiores a 9,5, e esses sólidos acabavam se decantando.

5.4.2 Nitrogênio Amoniacal

Dos parâmetros analisados, verifica-se o baixo teor de nitrogênio amoniacal devido ao processo de dessorção de amônia, cuja elevação do pH do lixiviado, faz que o nitrogênio amoniacal presente na massa líquida se converta em amônia. Após o tratamento oxidativo, a eficiência significativa na remoção de nitrogênio amoniacal com o valor médio de nitrogênio amoniacal (10,3 mg/L) com percentual de remoção de 53% estando em vigor CONAMA 430 que estabelece limites de 20 mg/L de nitrogênio amoniacal para o lançamento do efluente.

5.4.3 Alcalinidade

A alcalinidade teve redução de forma equivalente, os baixos valores de pH são consequência da acidificação exigida pelo processo oxidativo, onde o valor ótimo empregado para o lixiviado em estudo, conforme determinado anteriormente. Segundo Moraiva (2011), nota-se uma redução do pH após a reação de oxidação. Este fato pode estar relacionado com a formação de íons H^+ durante a reação de oxidação e, também, de ácidos carbônicos resultantes do CO_2 gerado na mineralização da matéria orgânica.

Outra correlação possa ser explicada pelo fato do CO₂ ser retirado do lixiviado junto com a amônia, podendo haver consumo de carbonato e bicarbonato para manutenção do equilíbrio químico do sistema carbonato este consumo pode contribuir com a queda da alcalinidade total.

Contudo de acordo com Silva (2009) o pH e a alcalinidade do lixiviado, que será lançado no corpo receptor, devem ser controlados, para não propiciar condições favoráveis para o surgimento de amônia na forma tóxica, pois a alcalinidade e o pH afetam o equilíbrio da amônia (ionizada ou não) dentre outros compostos orgânicos.

5.4.4 Ácidos Graxos Voláteis

Observa-se o decaimento na concentração dos ácidos graxos voláteis após tratamento oxidativo esta diminuição da concentração inicial dos ácidos graxos voláteis 650,45 mg.HAc.L⁻¹ para 325,22 mg.HAc.L⁻¹ deve-se a volatilização dos ácidos orgânicos durante a oxidação utilizando o Fenton, que além da quebra de compostos orgânicos durante a oxidação libera ácidos graxos voláteis no meio.

5.4.5 DQO

O parâmetro DQO apresentou valor médio de 187,97mgO₂/L, inferior aos apresentados nos estudos de Silva (2009); MASSOROTTO (2010); MORAIVA (2011) DE MORAIS (2005). Este resultado mostra um ganho, em termos de eficiência de remoção de DQO, do processo otimizado (98,6%) com em relação não otimizado que apresentou eficiência em torno de 81%.

5.4.6 Cor

Em relação à remoção de cor constata-se que foi o parâmetro de maior redução pelo processo foto-Fenton, o que garantiu um efluente praticamente transparente. A desvantagem desse processo é a exigência de duas etapas de acerto de pH, antes do processo fotoquímico e após, para adequá-lo ao sistema de tratamento biológico. Segundo De Moraes (2005). A redução de cor ocorreu

principalmente na etapa fotoquímica, normalmente, processos biológicos pouco contribuem com a remoção de cor. Quando alguma descoloração ocorre, é devida principalmente ao fenômeno de adsorção no lodo.

Pela figura 29 pode-se observar uma significativa remoção após o tratamento os resultados demonstram redução de cor de 95,48% após a etapa de precipitação a remoção passou a ser de 99,10%.

Figura 29: Aspecto do lixiviado nas diversas etapas do tratamento.



5.4.7 Sólidos totais e sua frações.

Na Tabela 28 estão expostos os valores médios de sólidos totais (ST), sólidos totais voláteis (STV), sólidos totais Fixos (STF) com 38%, 46% e 36% de remoção respectivamente, do lixiviado durante as fases experimentais. Verifica-se que as médias de eficiência de remoção de ST foram significativas em todas as fases, levando em consideração que os sistemas trabalharam com uma carga relativamente alta de sólidos, mesmo havendo tratamento preliminar.

Após a precipitação química as amostras de lixiviado, no final do teste, foi possível constatar, uma transparência significativa do sobrenadante, que pode ser responsável por uma redução nos Sólidos suspensos.

6 CONCLUSÕES

O tratamento de lixiviados de aterro sanitário representa um grande desafio, tendo em vista a variação das suas características em função da heterogeneidade dos resíduos dispostos e da idade do aterro. A variabilidade de volumes e de concentração desse efluente torna delicada a determinação de técnicas efetivas de tratamento.

Com base no trabalho realizado, e os resultados obtidos durante todas as etapas do estudo, pode-se concluir:

- A utilização de planejamento fatorial mostrou-se uma eficiente ferramenta para avaliação dos parâmetros que exercem maior influência sobre os POAs.
- Para os ensaios utilizando tratamento por processo oxidativo H_2O_2/UV pode-se concluir que nos experimentos utilizando tratamento de lixiviados por estes processos, apresentaram significativa eficiência de remoção da DQO do lixiviado;
- A aplicação da fotólise do peróxido de hidrogênio no lixiviado *in natura* e com pre-tratamento por dessorção de amônia apresentam percentuais de remoção de DQO bem próximos com 67% e 65% respectivamente.
- Ressalta-se que o aumento da incidência de radiação ultravioleta no processo H_2O_2/UV apresenta melhores desempenhos na redução na DQO, devido a maior geração de radicais hidroxila.
- Observa-se ainda pelos estudos cinéticos de reação do POA H_2O_2/UV que os dados de decaimento de DQO durante a oxidação se ajustam a um modelo cinético de primeira ordem.
- O tratamento do lixiviado pelo processo foto-Fenton permite concluir que para as mesmas condições experimentais que foram utilizadas na fotólise de peróxido de hidrogênio apresenta uma cinética de degradação do DQO muito mais rápida além de ser mais eficaz na remoção dos contaminantes.
- O processo Foto-Fenton obteve bons índices de remoção para DQO, sólidos totais e suas frações, nitrogênio amoniacal, Cor, Alcalinidade, AGV, indicando que o mesmo é adequado para o tratamento de lixiviado.
- O processo de otimização do POA/Foto-Fenton permitiu um melhor aproveitamento deste tratamento ao lixiviado em estudo. Os resultados mostraram uma elevação, em termos de eficiência de remoção de DQO, do processo otimizado em relação ao

planejamento inicial, de 81% para 98,6%. A cor foi outro parâmetro com grande taxa de remoção no final do tratamento com 99,10%.

- Observa-se ainda pelos estudos cinéticos de reação do POA Foto-Fenton que os dados de decaimento de DQO durante a oxidação se ajustam aos modelos avaliados. O estudo cinético da DQO da reação Fenton indicou um ajuste adequado de acordo com o modelo cinético de primeira ordem, apresentando constantes de velocidade maiores do que no processo H_2O_2/UV .
- Estes processos apresentam mineralização parcial ou total dos compostos orgânicos presentes no lixiviado em um curto tempo de reação que nesta pesquisa foi de 2h.
- Do ponto de vista estatístico os modelos gerados nos processos estudados foram significativos e podem ser utilizados para prever o comportamento do sistema em outras condições operacionais diferentes das que foram testadas.

7 REFERÊNCIAS

AMARAL, Mailer Sene, **Tratamento físico-químico de lixiviado de aterro sanitário pré-tratado por processo biológico aeróbio**. Dissertação de Mestrado à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2009.

ANDRADE, S. M. A., 2002, **Caracterização físico-química e tratabilidade por coagulação-floculação dos líquidos percolados gerados no Aterro Sanitário de Uberlândia-MG**. Dissertação de M.Sc., FEQ/UFU, Uberlândia, MG, Brasil

ANDREOTOLLA, G.; CANNAS, R. **Chemical and Biological Characteristics of Landfill Leachate**. In: CHRISTENSEN, T.; COSSU, P.; STEGMANN, R. Landfilling of waste: Leachate Great Britain, Chapman & Hall, p. 65 - 88, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS- ABNT. Resíduos Sólidos - Classificação - NBR-10.004, 2004

_____. Apresentação de Projetos de Aterros Controlados de Resíduos Sólidos Urbanos - Classificação - NBR-8849, 1985

BAHÉ, J.M.C.F, **Estudo da evaporação de lixiviados de aterros sanitários como alternativa tecnológica de tratamento: testes em bancada** Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco, RECIFE-PE, 2008.

BAKER, R.W. **Membrane technology and applications, Second Edition**. ED. John Wiley & Sons Ltd, England, 2004.

CHRISTENSEN, T.H., KJELDSEN, P., 1991, **Basic biochemical processes in landfills. Sanitary Landfilling: Process, Technology and Environmental Impact**, Academic Press.

CONAMA. Resolução 430 (13 de maio de 2011), Conselho Nacional do Meio Ambiente, Ministério do Meio Ambiente. 2011.

DE MORAIS, J. L.; PERALTA-ZAMORA, P. **Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates.** Journal of Hazardous Materials, v. 123, n. 1-3, p. 181-186, 2005.

DE MORAIS, Josmaria Lopes. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário.** Tese do Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná. Paraná, 2005.

FERREIRA, J.A.; ANJOS, L.A. **Aspectos de saúde coletiva e ocupacional associados à gestão dos resíduos sólidos municipais.** Cadernos de Saúde Pública, v. 2, p. 194 - 199, 2001.

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

FLORES, ANDRE RENATO. **Tratamento do Efluente da Indústria Gráfica por Processos Foto-Fenton.** Universidade Comunitária da Região de Chapeco. Curso de Engenharia Química. Chapeco – Santa Catarina, 2010.

GALINDO, C.; JACQUES, P.; KALT, A. **Photochemical and photocatalytic degradation of a indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB 74).** Journal of Photochemistry and Photobiology A.: Chemistry, v. 141, p. 47 - 56, 2001.

GOMIDE, R. **Operações Unitárias**, v. 4, operações de transferência de massa. São Paulo, p. 435, 1987.

GUIMARÃES, J.R. **Apostila de processos Oxidativos Avançados.** Campinas – SP, 2000.

HENLE, E. S., LUO, Y., LINN S. **Fe²⁺, Fe³⁺, and oxygen react with DNA-derived radicals formed during ironmediated fenton reactions.** Biochemistry, v.35, p.12212-12219. 1996.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS- IPT; COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM - CEMPRE. **Lixo Municipal: manual de gerenciamento integrado**. São Paulo: IPT/CEMPRE, 370p., 2000.

KANG, Y.W.; HWANG, K. **Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the fenton process**. Water Research, v.34, n.10, p.2786-2790, 2000.

KAJITVICHYANUKUL, P.; LU, M.; JAMROENSAN, A. **Formaldehyde degradation in the presence of methanol by photo-Fenton process**. Journal of Environmental Management, v. 86, 2008.

MONTEAGUDO, J.M.; DURAN,A.; LOPEZ ALMODO, C. **Homogeneous ferrioxalate-assisted solar photo-Fenton degradation of Orange II aqueous solutions**. applied Catalysis, 2008.

MORAVIA, W. G., **Estudos de caracterização, tratabilidade e condicionamento de lixiviados visando tratamento por lagoas**. Dissertação M.Sc., EE/UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil, 2007.

MORAIVA, W. G.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, 2010.

MORAIVA, W.G.; LANGE, L.C.; AMARAL, M.C.S. **Avaliação de processo oxidativo avançado pelo reagente de Fenton em condições otimizadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário com ênfase em parâmetros coletivos e caracterização do lodo gerado**. Quím. Nova, vol.34, no.8, São Paulo 2011.

MASSAROTTO, W. L. **Avaliação de tecnologias para o tratamento de lixiviados de aterros sanitários**. Dissertação (mestrado) - Universidade de Ribeirão Preto, UNAERP, Tecnologia ambiental. Ribeirão Preto, 2010.

MOLDER, K. C.; FREITAS, D. C. A.; BALTAZAR, M. P. G.; SILVA, D. N. e NASCIMENTO, C. A. O. **Aplicação do processo foto-fenton ao tratamento de chorume**. Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2010.

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

NASCIMENTO FILHO, I; MÜHLEN, C. von; CARAMÃO, E. B.; Química Nova, vol. 24, p. 554-556, 2001.

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

PAREDES, JULIANA MARÇAL DA ROCHA. **Dessorção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário em reatores de fluxo pistonado**. Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual da Paraíba, 2012.

PIGNATELLO, J. J. **Dark and photoassisted Fe³⁺ catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide**. Environ. Sci. Technol., v.26, p.944-951, 1992.

ROCHA, E. M. R.; SANTOS, A.B. dos; MOTA, F.S. B.; RIBEIRO, J.P.; SOUZA, N.C. de; NASCIMENTO, R.F. do. **Avaliação do processo oxidativo avançado do tipo H₂O₂/UV, como opção de pós-tratamento de lixiviado**. Revista DAE, n. 182, ano LVIII, p.3-11. São Paulo: SABESP, 2010.

RODRIGUES FILHO, Geraldo Martins. **Desenvolvimento de processos oxidativos avançados para tratamento de lixiviado do aterro sanitário de Muribeca/Recife**; Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. Pernambuco, 2007.

RODRIGUES, F.S.F. **Aplicação da ozonização e do reativo de Fenton como pré-tratamento de chorume com os objetivos de redução da toxicidade e do impacto no processo biológico.** Dissertação de mestrado em Engenharia Civil. COPPE/URFJ, Rio de Janeiro, 2004.

SHEN, Y. S.; WANG, D. K. Development of photoreactor design equation for the treatment of dye wastewater by UV/H₂O₂ process. *Journal of Hazardous Materials*, v. B89, p. 267-277, 2002.

SILVA, Fernanda Barbosa. **Tratamento Combinado de Lixiviados de Aterros Sanitários.** Dissertação (Mestrado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

SISINNO, C.L.S. et al. **Resíduos Sólidos, Ambiente e Saúde:** uma visão multidisciplinar. Rio de Janeiro: Editora FIOCRUZ, p. 62, 2000.

SISINNO, C. L. S., MOREIRA, J. C., 1996, **“Avaliação da contaminação e poluição ambiental na área de influencia do aterro controlado do Morro do céu, Niterói, Brasil”.** *Cad. Saúde Pública - Rio de Janeiro*, v. 12, pp. 515-523.

SOUTO, Gabriel D'Arrigo de Brito. **Lixiviado de Aterros Sanitários Brasileiros – estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar (“stripping”).** 371 p. – Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

SOUZA, S.J.O., LOBO, T.M., SABINO, A.L.O.; OLIVEIRA, S.B.; COSTA, O.S. **Decomposição dos antirretrovirais lamivudina e zidovudina pelo processo fotofenton assistido no efluente de indústria farmoquímica.** *Revista Processos Químicos*, v.4, n.7, p.59-67, 2010.

TAMIMI, M.; QOURZAL, S.; BARKA,N.; ASSABBANE, A.; AIT-ICHOU, Y. **Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system.** Separation and Purification Technology, 2007.

TEIXEIRA, C.P.A.B. e JARDIM, W.F. **Processos Oxidativos Avançados. Conceitos Teóricos.** Caderno Temático, v.3, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química-IQ. Laboratório de Química Ambiental-LQA. Agosto de 2004.