

III-088 - OTIMIZAÇÃO DE PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO EMPREGANDO O REAGENTE DE FENTON NO TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO ESTABILIZADO

Wagner Guadagnin Moravia⁽¹⁾

Engenheiro Civil, Doutor em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil.

Míriam Cristina Santos Amaral

Engenheira Química, Doutora em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, Profª. Adjunta do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, MG, Brasil.

Liséte Celina Lange

Química, Doutora em Tecnologia Ambiental pela Universidade de Londres - Inglaterra, Profª. Associada do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, MG, Brasil.

Endereço⁽¹⁾: Universidade Federal de Minas Gerais/Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Av. Antônio Carlos 6627 – 4º andar – Sala 4402 – Pampulha, Belo Horizonte – MG. CEP: 31.270-901; Tel: (31)3409-1714; Fax: (31)3409-1879; e-mail: moravia@desa.ufmg.br.

RESUMO

Os processos oxidativos avançados consistem na geração de intermediários fortemente oxidantes, principalmente o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que tem a capacidade de destruição de inúmeros compostos orgânicos de maneira rápida e não-seletiva, conduzindo à mineralização parcial ou completa dos contaminantes. No POA pelo no reagente de Fenton (POA/Fenton), o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é empregado para geração de radicais hidroxilas, entretanto, é necessária a adição de ativadores, como sais de ferro, para produzir a alta taxa de radicais requerida. O sucesso do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de processo oxidativo avançado (POA) está associado à otimização de seus fatores condicionantes. Isso se faz necessário em função das diferentes características deste efluente. Neste contexto, o objetivo deste estudo foi otimizar, através da técnica de delineamentos experimentais, o POA/Fenton para o tratamento de lixiviado visando maior eficiência de remoção de DQO e menor geração de lodo. Os resultados mostraram um aumento na eficiência de remoção de DQO superior a 13%, além de redução significativa da geração de lodo quando o processo foi operado em condições otimizadas. As repostas se mostraram estáveis quando os fatores que interferem no processo foram aplicados em seus valores ajustados.

PALAVRAS-CHAVE: Processo oxidativo avançado, Otimização, Lixiviado de aterro sanitário.

INTRODUÇÃO

Os processos oxidativos avançados (POA) surgiram como uma nova tendência para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário visando à degradação de compostos recalcitrantes, de difícil remoção por processos biológicos. Os POA consistem na geração de intermediários fortemente oxidantes, principalmente o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que tem a capacidade de destruição de inúmeros compostos orgânicos de maneira rápida e não-seletiva, conduzindo à mineralização parcial ou completa dos contaminantes. São processos eficientes, além de serem considerados tecnologias promissoras, pois utilizam reagentes que quando decompostos apresentam-se como elementos comuns na natureza.

No POA pelo no reagente de Fenton (POA/Fenton), o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é empregado para geração de radicais hidroxilas, entretanto, é necessária a adição de ativadores, como sais de ferro, para produzir a alta taxa de radicais requerida. A reação ocorre em um reator simples, sem a necessidade de equipamentos complexos e condições extremas de temperatura e pressão. Outra vantagem do reagente de Fenton é sua maior facilidade operacional em relação a outras técnicas de POA, como os processos fundamentados em ozônio e radiação ultravioleta, que necessitam de gerador de O_3 e fonte de UV respectivamente (CHAMARRO *et al.*, 2001).

Entretanto, a aplicação do POA/Fenton é limitada pela geração de lodo durante o processo. Este lodo possui elevada concentração de ferro o que torna necessário o seu tratamento prévio antes de sua destinação final. Convencionalmente é necessária uma etapa de neutralização/precipitação para a separação do lodo gerado, onde se exigem tempos elevados em função da baixa sedimentabilidade deste lodo, incrementando significativamente o tempo do tratamento.

Sendo assim, para o sucesso do tratamento baseado no POA/Fenton é fundamental a otimização do processo através de seus fatores condicionantes, visando uma maior eficiência de remoção de compostos orgânicos e menor geração de lodo. Isso se faz necessário em função das diferentes características de cada efluente a ser tratado. Uma das formas de otimizar os fatores condicionantes POA/Fenton 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: análise univariada, onde o comportamento de cada fator que afeta o processo é estudado individualmente, não sendo consideradas as possíveis interações entre os mesmos; análise multivariada, onde os fatores envolvidos no processo são estudados e otimizados simultaneamente, investigando-se também as interações entre eles (NETO *et al.*, 2003).

Desta forma, o objetivo deste estudo foi otimizar os parâmetros operacionais do processo oxidativo avançado empregando o reagente de Fenton no tratamento de lixiviado de aterro sanitário, através de análise multivariada, visando a maior remoção de matéria orgânica e a menor geração de lodo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostragem

O lixiviado utilizado para a realização dos experimentos proveio do Aterro Sanitário da Central de Tratamento de Resíduos Sólidos (CTRS) da cidade de Belo Horizonte/MG - Brasil. O aterro ocupa uma área de 133 hectares, possui células de aterramento com diferentes idades e características e encontra-se com suas atividades encerradas. O lixiviado bruto foi coletado no tanque de equalização da Estação Amarela de Tratamento de Efluentes da CTRS, que recebe lixiviado da célula AC05 com idade respectiva de 9 anos.

Caracterização físico-química do lixiviado bruto

A caracterização do lixiviado bruto foi durante os meses de janeiro e fevereiro/2009 onde foram realizadas 5 amostragens mensais totalizando 10 amostragens, contemplando os seguintes parâmetros físico-químicos: cor real, DQO, COT, DBO, pH, alcalinidade, série sólidos, nitrogênio total e amoniacal, fósforo, cloretos e metais. As análises foram realizadas em conformidade com as recomendações do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

Otimização e operação do POA/Fenton

A etapa de oxidação consistiu, para cada ensaio, no ajuste do pH de reação com ácido sulfúrico (adição lenta) de 1 litro de lixiviado bruto empregado seguido pela adição de sulfato ferroso heptahidratado sólido e solução de peróxido de hidrogênio. Durante a reação o sistema foi mantido sob agitação. Alíquotas da amostra pré e pós-tratamento foram coletadas e analisadas quanto aos parâmetros DQO e ST. Os ensaios foram realizados em equipamento *Jar Test*. 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 sólido sulfato ferroso heptahidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) da marca SYNTH.

A otimização das condições operacionais do POA teve ênfase no percentual de remoção de matéria orgânica em termos de DQO e geração de lodo aferido em ST. A estratégia sequencial de planejamento prosseguiu em um delineamento fatorial fracionário 2^{5-1} , onde se analisou os efeitos principais de cinco fatores envolvidos no POA (dosagem de H_2O_2 , proporção $FeSO_4 \cdot 7H_2O:H_2O_2$, pH, velocidade de mistura e tempo de reação). Após a realização desta etapa, foi decidido um delineamento composto central rotacional (DCCR) com as variáveis que apresentaram significância $\alpha < 0,05$ (fatores auxiliares) e significância $\alpha > 0,05$ (fatores principais) nas respostas escolhidas para o processo. No tratamento estatístico dos dados foi utilizado o MINITAB® Release 15

Statistical Software da Minitab Inc. As configurações adotadas em cada ensaio do delineamento fatorial fracionário e dos DCCR estão resumidas nas Tabelas 1, 2 e 3 respectivamente.

Tabela 1 - Níveis de variação dos fatores do delineamento fatorial fracionário 25-1 para os ensaios de POA.

Condição ⁽¹⁾	H ₂ O ₂		Fe:H ₂ O ₂		pH	V _m (rpm)	t (min)
	Fator*	Valor (g.L ⁻¹)	Proporção**	Valor (g.L ⁻¹)			
+1	1,5	33	1:1	6,6	5	150	60
0	1,0	22	1:5	1,3	4	100	30
-1	0,5	11	1:10	0,7	3	50	15

Tabela 2 - Níveis de variação dos fatores do DCCR rotacional 22 para os ensaios de POA na determinação dos valores críticos (mínimos) de geração de lodo.

Condição	V _m (rpm)	t (min)
+1,414	150	60
+1	135	53,5
0	100	37,5
-1	65	21,5
-1,414	50	15

Tabela 3 - Níveis de variação dos fatores do DCCR rotacional 23 para os ensaios de POA na determinação dos valores críticos (máximos) de remoção de DQO.

Condição ⁽²⁾	H ₂ O ₂		Fe:H ₂ O ₂		pH
	Fator*	Valor (g.L ⁻¹)	Proporção	Valor (g.L ⁻¹)	
+1,681	1,5	30	1:1	6,0	5
+1	1,3	26	1:2	3,0	4,6
0	1,0	20	1:5	1,2	4
-1	0,7	14	1:8	0,8	3,4
-1,681	0,5	10	1:10	0,6	3

* Fator de multiplicação x 2,125 g de H₂O₂ para cada g de DQO do lixiviado bruto;

** Proporção FeSO₄.7H₂O:Concentração de solução H₂O₂ 30% (v/v) em relação à quantidade estequiométrica de O₂ necessária para a estabilização total da DQO.

⁽¹⁾ DQOlixiviado bruto = 3.141 mg.L⁻¹ / ⁽²⁾ DQOlixiviado = 2.834 mg.L⁻¹

RESULTADOS OBTIDOS

Caracterização físico-química do lixiviado bruto

Na Tabela 4 são apresentados os valores médios e respectivos desvios obtidos dos parâmetros avaliados do lixiviado bruto empregado nos ensaios de otimização do POA.

Tabela 4 - Caracterização coletiva específica do lixiviado bruto.

Parâmetro	Unidade	Média	Desvio	Parâmetro	Unidade	Média	Desvio
Cor real	uH	467	60	ST	mg.L ⁻¹	8.801	591
DQO	mg.L ⁻¹	2.354	94	STF	mg.L ⁻¹	5.595	370
DBO ₅	mg.L ⁻¹	68	15	STV	mg.L ⁻¹	3.227	614
DBO/DQO	mg.L ⁻¹	0,03	0,01	SST	mg.L ⁻¹	22,4	4,1
COT	mg.L ⁻¹	1.052	34	SSF	mg.L ⁻¹	3,1	1,4
pH	-	8,26	0,15	SSV	mg.L ⁻¹	19,3	2,8
Nitrogênio Total	mg.L ⁻¹	1.105	57	Cádmio	mg.L ⁻¹	0,466	0,264
Nitrogênio Amoniacal	mg.L ⁻¹	1.055	85	Chumbo	mg.L ⁻¹	< 0,02	-
Cloretos	mg.L ⁻¹	2.190	124	Cromo	mg.L ⁻¹	0,23	0,23
Alcalinidade	mg.L ⁻¹	5.263	557	Ferro	mg.L ⁻¹	5,68	3,60
Fósforo	mg.L ⁻¹	14,5	3,7	Zinco	mg.L ⁻¹	0,10	0,03

Observou-se uma alta concentração de matéria orgânica em termo de DQO ao longo de toda a caracterização. A baixa relação DBO/DQO indica a baixa biodegradabilidade do lixiviado, confirmando a proximidade de um estado avançado de estabilização. O pH apresentou valor elevado em relação ao encontrado na literatura para lixiviados com características semelhantes. Constatou-se também um baixo teor de sólidos em totais e em suspensão. A concentração de metais pesados foi baixa não indicando indícios de atribuição de toxicidade por estes elementos. A concentração de ferro superior a de outros metais pode ser atribuída às características geomorfológicas do solo da região.

Determinação dos fatores significativos do POA/Fenton

A Tabela 5 apresenta os níveis codificados de variação, os valores reais de cada fator envolvido no processo bem como as respostas analíticas obtidas no delineamento fatorial fracionário 2⁵⁻¹.

Tabela 5 - Condição dos fatores e valores das respostas escolhidas do delineamento fatorial fracionário 2⁵⁻¹ empregado nos ensaios de POA.

Ensaio	Ordem	Fatores/Códigos					Respostas			
		H ₂ O ₂ (g.L ⁻¹)	Fe:H ₂ O ₂ (g.L ⁻¹)	pH	V _m (rpm)	T (min)	R. DQO (%)	Desvio padrão	P. ST (g.L ⁻¹)	Desvio padrão
1	18	11 (-1)	0,7 (-1)	3 (-1)	50 (-1)	60 (+1)	63,2	3,0	12,4	4,5
2	7	33 (+1)	0,7 (-1)	3 (-1)	50 (-1)	15 (-1)	64,7	2,9	9,2	0,6
3	12	11 (-1)	6,6 (+1)	3 (-1)	50 (-1)	15 (-1)	83,7	1,5	9,8	1,3
4	3	33 (+1)	6,6 (+1)	3 (-1)	50 (-1)	60 (+1)	73,2	3,4	7,4	0,1
5	1	11 (-1)	0,7 (-1)	5 (+1)	50 (-1)	15 (-1)	50,2	2,2	14,9	7,4
6	10	33 (+1)	0,7 (-1)	5 (+1)	50 (-1)	60 (+1)	42,3	1,7	7,2	1,6
7	16	11 (-1)	6,6 (+1)	5 (+1)	50 (-1)	60 (+1)	66,2	0,4	14,6	6,8
8	13	33 (+1)	6,6 (+1)	5 (+1)	50 (-1)	15 (-1)	53,0	4,2	31,1	6,2
9	11	11 (-1)	0,7 (-1)	3 (-1)	150 (+1)	15 (-1)	49,1	1,9	9,4	0,8
10	6	33 (+1)	0,7 (-1)	3 (-1)	150 (+1)	60 (+1)	53,8	2,1	7,5	0,7
11	9	11 (-1)	6,6 (+1)	3 (-1)	150 (+1)	60 (+1)	90,9	0,6	9,6	2,0
12	17	33 (+1)	6,6 (+1)	3 (-1)	150 (+1)	15 (-1)	65,9	2,9	8,5	1,0
13	15	11 (-1)	0,7 (-1)	5 (+1)	150 (+1)	60 (+1)	57,3	1,5	4,4	5,5
14	19	33 (+1)	0,7 (-1)	5 (+1)	150 (+1)	15 (-1)	40,8	1,7	6,5	0,3
15	5	11 (-1)	6,6 (+1)	5 (+1)	150 (+1)	15 (-1)	53,8	2,5	4,9	6,8
16	2	33 (+1)	6,6 (+1)	5 (+1)	150 (+1)	60 (+1)	54,0	1,1	6,6	2,1
17	4	22 (0)	1,3 (0)	4 (0)	100 (0)	30 (0)	74,4	4,7	10,4	0,7
18	14	22 (0)	1,3 (0)	4 (0)	100 (0)	30 (0)	76,4	2,8	7,9	0,5
19	8	22 (0)	1,3 (0)	4 (0)	100 (0)	30 (0)	76,8	3,8	9,4	1,5

Onde:

- H_2O_2 = concentração de solução de H_2O_2 correspondente à fração da quantidade de H_2O_2 em relação à quantidade estequiométrica de O_2 necessária para a estabilização total da DQO;
- $Fe: H_2O_2$ = concentração de sulfato ferroso heptahidratado referente à proporção $FeSO_4 \cdot 7H_2O: H_2O_2$;
- pH = potencial hidrogeniônico;
- V_m = velocidade de mistura;
- T = tempo de reação.

Vale ressaltar que todos os ensaios de DQO desta etapa e etapa posteriores foram corrigidos quanto à interferência da presença de H_2O_2 residual na análise, que por sua vez se apresentaram pouco significativos ($< 5,0 \text{ mg DQO.L}^{-1}$). As análises de H_2O_2 residual foram realizadas através do método iodométrico (KOLTHOFF, 1920), que é menos susceptível à interferência de compostos orgânicos.

a) Determinação dos fatores significativos envolvidos na eficiência de remoção de DQO

A Figura 1 apresenta a estimativa dos efeitos principais dos fatores envolvidos no POA, quando ocorre mudança do nível mais baixo (-) para o nível mais alto (+) de cada fator, e Gráfico de Pareto em função dos efeitos padronizados para a resposta eficiência de remoção de DQO.

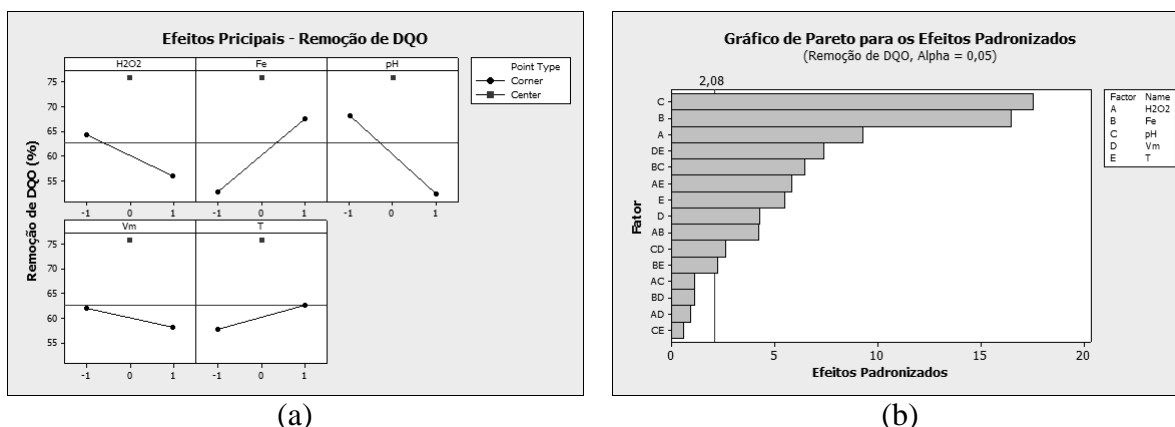


Figura 1 - (a) Efeitos principais e (b) Gráfico de Pareto para a resposta eficiência de remoção de DQO na fase de determinação dos fatores significativos.

De acordo com os gráficos de Efeitos Principais pode-se observar que o modelo apresenta curvatura acentuada, ou seja, os valores intermediários aos limites escolhidos são favoráveis à resposta. Este fato indica também que o delineamento fatorial fracionário (ajuste linear) não é indicado para a otimização deste modelo.

Analizando-se o efeito da concentração de H_2O_2 nos limites extremos, o aumento deste fator do nível mais baixo para o mais alto reduziu a eficiência de remoção de DQO na ordem de 8,4%. Esta redução pode ser explicada pelo fato de que para o excesso de solução de peróxido de hidrogênio no meio reacional ($> 25 \text{ mg.L}^{-1}$ de solução de H_2O_2) obtém-se melhores resultados de oxidação com íons férricos no meio ao invés de íons ferrosos. O excesso de H_2O_2 também favorece reações de auto-decomposição deste reagente e de sequestro de radical hidroxila, gerando radicais com menor poder oxidante. Ainda assim, a falta deste reagente pode resultar na insuficiência de $\cdot OH$ envolvidos na oxidação dos compostos orgânicos. O acréscimo de Fe na forma de sulfato ferroso heptahidratado sólido contribuiu para a eficiência de remoção de DQO na ordem de 14,8% quando analisado os limites do intervalo de variação deste fator. O aumento da concentração de Fe aumenta a velocidade da reação de Fenton, fazendo com que a concentração de H_2O_2 diminua rapidamente minimizando o sequestro de $\cdot OH$ (VILLA *et al.*, 2007). No entanto, para valores deste fator próximos ao do ponto central obteve-se maior desempenho, sugerindo uma concentração ótima deste elemento no processo. O efeito do pH sobre a reação de Fenton foi o mais impactante dentro dos fatores avaliados. A eficiência de remoção de DQO reduziu em 15,8% quando operado no nível mais alto deste fator em relação ao nível mais baixo. A influência do pH sobre a oxidação é em decorrência da precipitação de Fe em valores de pH acima de 4, diminuindo drasticamente sua interação com peróxido de hidrogênio e, consequentemente, a produção de $\cdot OH$, e pela decomposição do peróxido de hidrogênio. Vale ressaltar também que valores de pH muito ácido (< 2), a

eficiência de degradação também diminuiu apesar das espécies de ferro permanecerem solúveis, pois as altas concentrações de H^+ podem sequestrar radicais hidroxila.

Para um nível de significância $\alpha = 0,05$, observa-se pela Figura 1 (b) que para a eficiência de remoção de DQO, todos os fatores avaliados (exceto interações) tiveram significância no processo. Sendo assim, os fatores pH, concentração de Fe e H_2O_2 apresentaram, nessa ordem, maior grau de significância para a resposta em estudo. Estes fatores foram considerados principais do processo tendo em vista o objetivo principal deste tratamento (POA).

b) Determinação dos fatores significativos envolvidos na geração de lodo

A Figura 2 apresenta a estimativa dos efeitos principais dos fatores envolvidos no POA, quando ocorre mudança do nível mais baixo (-) para o nível mais alto (+) de cada fator, e Gráfico de Pareto em função dos efeitos padronizados para a resposta geração de lodo em termos de ST.

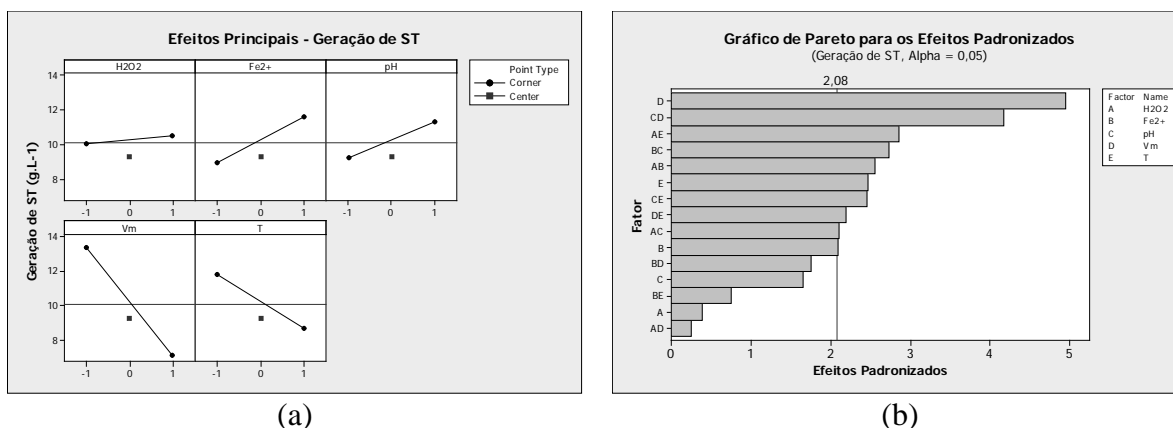


Figura 2 - (a) Efeitos principais e (b) Gráfico de Pareto para a resposta geração de lodo em termos de ST na fase de determinação dos fatores significativos.

Para a resposta geração de lodo em termos de ST, notou-se um baixo efeito de curvatura, o que indica uma tendência de comportamento linear sobre a resposta quando se variam os valores de cada fator entre os níveis máximos e mínimos estabelecidos. Nota-se também que os fatores velocidade de mistura e tempo de reação impactaram de forma mais incisiva no processo sobre a resposta geração de lodo. Os demais fatores interferiram de forma mais branda no processo para a resposta em estudo.

A velocidade de mistura reduziu a produção de lodo em 6,2% quando operada em velocidade de agitação no nível mais rápido. Esse fator interfere no POA principalmente sobre a geração e separação de lodo, uma vez que influencia na formação e características dos flocos. Velocidades de mistura muito baixas (agitação lenta), a formação dos flocos diminui em função do menor número de choques entre as partículas sólidas em suspensão. Já para velocidades de mistura muito altas (agitação violenta), haverá formação dos flocos e depois a quebra dos mesmos em partículas menores devido à alta energia cinética envolvida. O prolongamento do tempo de reação contribuiu para uma geração de lodo 3,1% menor. O maior tempo de reação cria maiores oportunidades de quebra de flocos durante a agitação, ficando as partículas liberadas mais sujeitas à oxidação.

Para um nível de significância $\alpha = 0,05$, observa-se pelos gráficos de Pareto que para a geração de lodo em termos de ST, apenas os fatores velocidade de mistura e tempo de reação tiveram significância no processo. Estes fatores foram considerados auxiliares do processo e foram otimizados posteriormente, com o objetivo de determinar a condição operacional crítica (ótima).

Otimização do POA/Fenton

a) Otimização dos fatores auxiliares do processo

Com o objetivo de determinação dos valores críticos (que permitam a geração mínima de lodo) dos fatores considerados auxiliares ao POA, o modelo foi otimizado empregando DCCR 2². A Tabela 6 apresenta os níveis

codificados de variação e os valores reais de cada fator envolvido no processo, bem como as respostas analíticas obtidas no DCCR 2².

Tabela 6 - Condição dos fatores e valores das respostas escolhidas do DCCR 2² empregado nos ensaios de POA para determinação dos valores críticos dos fatores auxiliares do POA.

Ensaio	Ordem	Fatores/Códigos		Respostas			
		V _m (rpm)	T (min)	R. DQO (%)	Desvio padrão	P. ST (g.L ⁻¹)	Desvio padrão
1	4	65 (-1)	21,5 (-1)	33,7	3,6	7,7	0,8
2	6	135 (+1)	21,5 (-1)	49,6	2,5	4,7	0,2
3	10	65 (-1)	53,5 (+1)	58,8	1,0	10,4	1,7
4	7	135 (+1)	53,5 (+1)	52,5	1,6	5,0	0,9
5	1	50 (-1,414)	37,5 (0)	73,8	0,4	8,9	0,1
6	2	150 (+1,414)	37,5 (0)	78,9	1,5	4,8	0,3
7	9	100(0)	15 (-1,414)	67,8	0,8	4,1	0,2
8	13	100(0)	60 (+1,414)	57,2	1,5	5,3	0,5
9	12	100(0)	37,5 (0)	76,2	0,5	4,5	0,3
10	5	100(0)	37,5 (0)	72,7	0,9	4,6	0,3
11	11	100(0)	37,5 (0)	74,3	1,3	4,7	0,1
12	8	100(0)	37,5 (0)	74,0	0,9	4,4	0,5
13	3	100(0)	37,5 (0)	74,5	0,1	4,7	0,1

Onde:

V_m = velocidade de mistura;

T = tempo de reação.

A Figura 3 apresenta a superfície de resposta e curvas de contorno para a resposta geração de lodo em termos de ST em função da temperatura e velocidade de mistura.

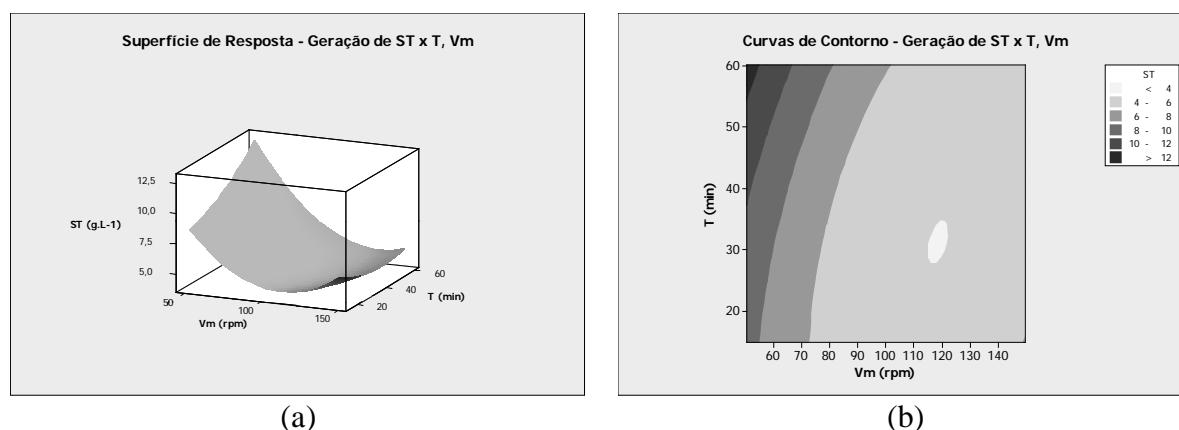


Figura 3 - (a) Superfície de Resposta e (b) Curvas de Contorno para geração de lodo em termos de ST em função da temperatura e velocidade de mistura na fase de otimização dos fatores auxiliares do POA.

A identificação das coordenadas do ponto crítico da superfície de resposta obtida foi realizada pela resolução de um sistema com duas equações lineares e duas incógnitas, decorrentes da aplicação das seguintes derivadas às equações obtidas para as superfícies:

$$\frac{\partial Y(X)}{\partial X_1} = -0,2455 + 0,0024X_1 - 0,0011X_2 \quad (1)$$

$$\frac{\partial Y(X)}{\partial X_2} = 0,0476 + 0,0028X_2 - 0,0011X_1 \quad (2)$$

Fazendo com que $\frac{\partial Y(X)}{\partial X_1} = 0$ e $\frac{\partial Y(X)}{\partial X_2} = 0$, temos como solução do sistema:

$$\begin{vmatrix} X_1 \\ X_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 115,25 \\ 28,27 \end{vmatrix} \rightarrow V_m = 115 \text{ rpm e } T = 28 \text{ minutos}$$

b) Otimização dos fatores principais do processo

Com o objetivo de determinação dos valores críticos (que permitam a eficiência máxima de remoção de DQO) dos fatores considerados principais ao POA, o modelo foi otimizado empregando DCCR 2³. A Tabela 7 apresenta os níveis codificados de variação e os valores reais de cada fator envolvido no processo, bem como as respostas analíticas obtidas no DCCR 2³.

Tabela 7 - Condição dos fatores e valores das respostas escolhidas do DCCR 2³ empregado nos ensaios de POA para determinação dos valores críticos dos fatores principais do POA.

Ensaio	Ordem	Fatores/Códigos			Respostas			
		H ₂ O ₂ (g.L ⁻¹)	Fe:H ₂ O ₂ (g.L ⁻¹)	pH	R. DQO (%)	Desvio padrão	P. ST (g.L ⁻¹)	Desvio padrão
1	2	14 (-1)	0,8 (-1)	3,4 (-1)	68,7	0,3	6,8	0,9
2	5	26 (+1)	0,8 (-1)	3,4 (-1)	53,3	2,3	10,3	0,0
3	15	14 (-1)	3,0 (+1)	3,4 (-1)	82,1	1,6	6,3	0,2
4	8	26 (+1)	3,0 (+1)	3,4 (-1)	78,1	0,5	6,1	0,4
5	16	14 (-1)	0,8 (-1)	4,6 (+1)	61,8	4,6	5,6	0,1
6	10	26 (+1)	0,8 (-1)	4,6 (+1)	41,8	4,0	5,3	0,1
7	9	14 (-1)	3,0 (+1)	4,6 (+1)	77,5	0,9	4,4	0,3
8	12	26 (+1)	3,0 (+1)	4,6 (+1)	66,3	5,9	10,3	2,4
9	3	10 (-1,682)	1,2 (0)	4 (0)	80,4	2,2	6,4	0,5
10	13	30 (+1,682)	1,2 (0)	4 (0)	59,8	3,4	4,9	0,4
11	20	20 (0)	0,6 (-1,682)	4 (0)	51,5	8,9	5,1	0,7
12	18	20 (0)	6,0 (+1,682)	4 (0)	81,4	0,1	6,4	0,4
13	6	20 (0)	1,2 (0)	3 (-1,682)	70,4	0,0	7,5	1,8
14	7	20 (0)	1,2 (0)	5 (+1,682)	58,9	1,7	5,8	0,3
15	11	20 (0)	1,2 (0)	4 (0)	76,7	0,7	6,4	0,1
16	19	20 (0)	1,2 (0)	4 (0)	78,5	0,1	6,3	0,2
17	17	20 (0)	1,2 (0)	4 (0)	74,7	1,0	5,9	0,2
18	1	20 (0)	1,2 (0)	4 (0)	78,5	0,1	6,3	0,7
19	4	20 (0)	1,2 (0)	4 (0)	74,7	1,0	6,4	0,9
20	14	20 (0)	1,2 (0)	4 (0)	76,7	0,7	5,9	0,6

Onde:

H₂O₂ = concentração de solução de H₂O₂ correspondente à fração da quantidade de H₂O₂ em relação à quantidade estequiométrica de O₂ necessária para a estabilização total da DQO;
 Fe: H₂O₂ = concentração de sulfato ferroso heptahidratado referente à proporção FeSO₄.7H₂O:H₂O₂;
 pH = potencial hidrogeniônico.

As Figuras 4 a 6 apresentam as superfícies de resposta e curvas de contorno para a resposta eficiência de remoção de DQO em função das concentrações de H₂O₂ e Fe, concentração de H₂O₂ e pH e concentração de Fe e pH respectivamente.

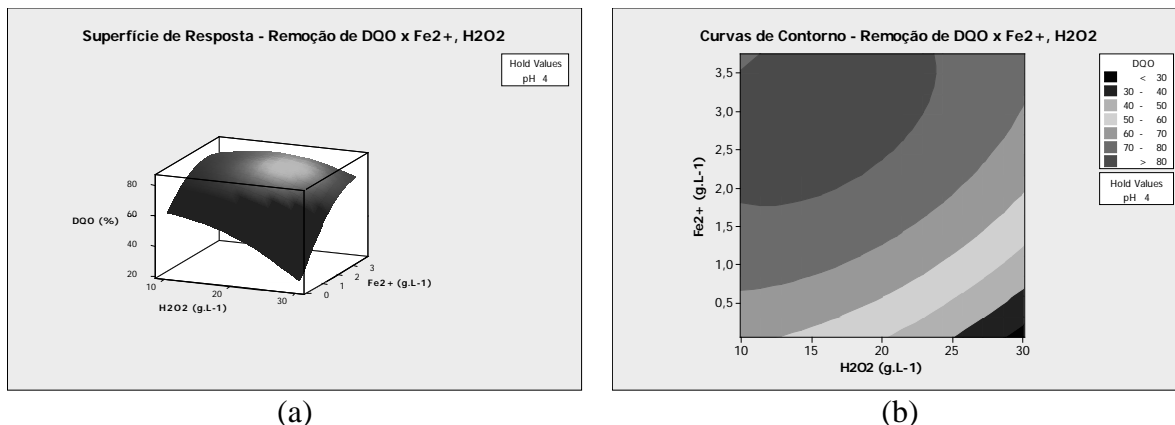


Figura 4 - (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de contorno para eficiência de remoção de DQO em função das concentrações de H_2O_2 e Fe na fase de otimização dos fatores principais do POA.

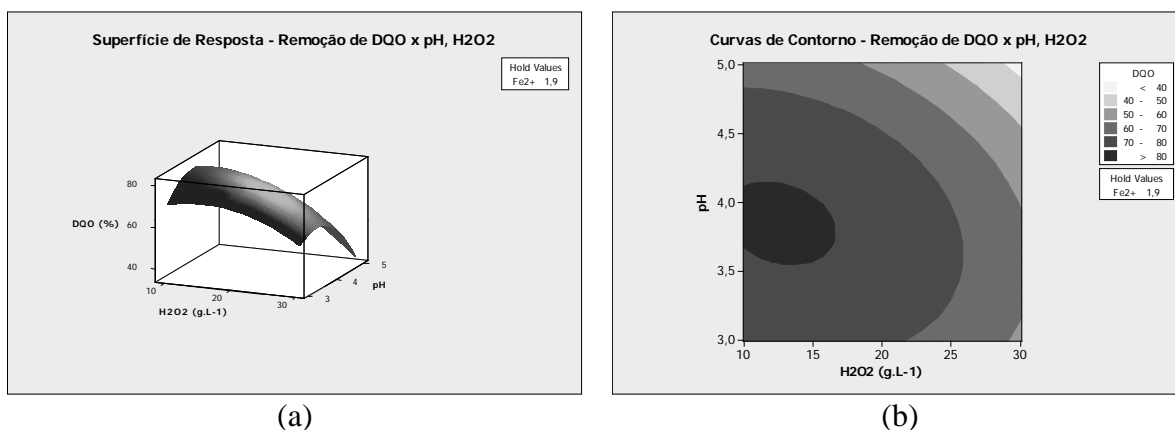


Figura 5 - (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de contorno para eficiência de remoção de DQO em função da concentração de H_2O_2 e pH na fase de otimização dos fatores principais do POA.

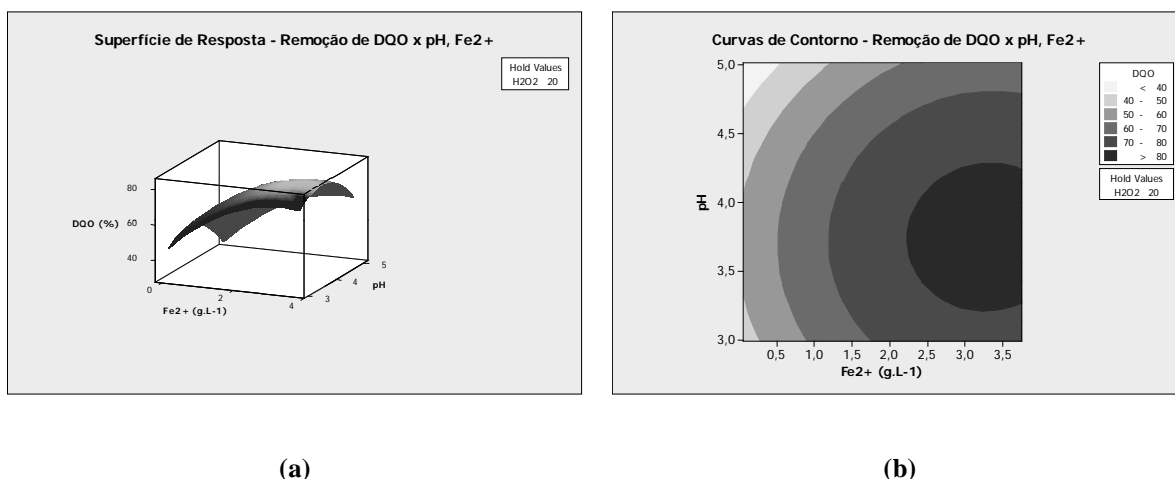


Figura 6 - (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de contorno para eficiência de remoção de DQO em função da concentração de Fe e pH na fase de otimização dos fatores principais do POA.

A identificação das coordenadas do ponto crítico da superfície de resposta obtida foi realizada pela resolução de um sistema com três equações lineares e três incógnitas, decorrentes da aplicação das seguintes derivadas às equações obtidas para as superfícies:

$$\frac{\partial Y(X)}{\partial X_1} = 2,4695 - 0,1316X_1 + 0,3864X_2 - 0,4028X_3 \quad (3)$$

$$\frac{\partial Y(X)}{\partial X_2} = 10,6638 - 6,0512X_2 + 0,3864X_1 + 0,4167X_3 \quad (4)$$

$$\frac{\partial Y(X)}{\partial X_3} = 96,3290 - 23,9232X_3 - 0,4028X_1 + 0,4167X_2 \quad (5)$$

Fazendo com que $\frac{\partial Y(X)}{\partial X_1} = 0$, $\frac{\partial Y(X)}{\partial X_2} = 0$ e $\frac{\partial Y(X)}{\partial X_3} = 0$, temos como solução do sistema:

$X_1 = 16,0616$; $X_2 = 3,0501$ e $X_3 = 3,8092 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 = 16,0 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{Fe} = 3,0 \text{ g.L}^{-1}$ e $\text{pH} = 3,8$

Vale destacar que o valor ótimo da concentração de solução de H_2O_2 ($16,0 \text{ g.L}^{-1}$) obtido para o lixiviado bruto com concentração de 2.834 g.L^{-1} corresponde ao fator multiplicador de agente oxidante no POA de $1,7 \text{ g H}_2\text{O}_2 \cdot \text{g}^{-1} \text{ DQO}_{\text{Lixiviado bruto}}$. Ainda assim, analisando a proporção $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2$ para os valores críticos encontrados na otimização do modelo, o valor ótimo para a proporção de reagentes é de 1:5,3.

As Figuras 7 apresenta os resultados de decaimento de DQO do POA aplicando os valores recomendado pela literatura para efluentes industriais (US PEROXIDE, 2009) e otimizados dos fatores principais do processo.

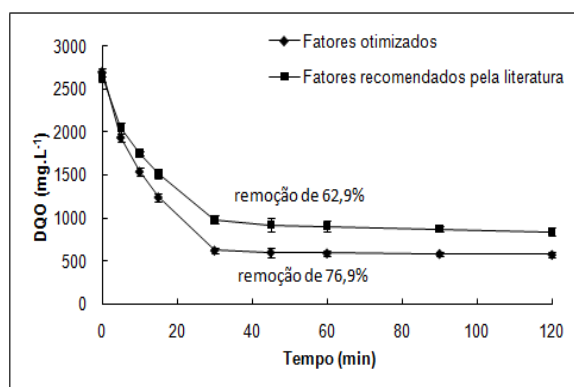


Figura 7 - Decaimento de DQO do POA aplicando os valores recomendado pela literatura e otimizados dos fatores principais do processo.

Considerando os valores ótimos dos fatores operacionais sugeridos pela literatura, a remoção de DQO média máxima de 3 ensaios obtidas aos 30 minutos de reação situou-se na faixa de 63%. Em condições otimizadas, os resultados apontaram uma remoção média máxima de DQO em torno de 77%. Este resultado mostrou um ganho significativo, em termos de eficiência de remoção de DQO, do processo otimizado em relação ao sugerido pela literatura.

CONCLUSÕES

O processo de otimização do POA/Fenton permitiu um melhor aproveitamento deste tratamento ao efluente em estudo. Os resultados mostraram uma elevação, em termos de eficiência de remoção de DQO, do processo otimizado em relação ao sugerido pela literatura, de 63% para 77%. A otimização também atuou no controle da geração de lodo resultante do POA/Fenton. As repostas se mostraram estáveis quando os fatores que interferem no processo foram aplicados em seus valores ajustados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th Edition. American Public Health Association, Washington, DC. 2005.

CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPULGAS, S. Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. Water Research, v.35, n.4, p.1047-1051, 2001.

KOLTHOFF, I.M. Chemical. Weekblad, p.17-197, 1920.

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

US PEROXIDE Introduction to hydrogen peroxide. Disponível no site da US PEROXIDE (<http://h2o2.com>) Acesso em Junho de 2010.