



## II-114 - REDUÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DE LIXIVIADO POR PROCESSO FOTOQUÍMICO

**Paulo Mayovtch Martins<sup>(1)</sup>**

Doutorando em Engenharia de Processos na Universidade Federal de Campina Grande.

**Fernando Fernandes Vieira<sup>(2)</sup>**

Professor Doutor do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – DESA. Centro de Ciências e Tecnologia – CCT - Universidade Estadual da Paraíba - UEPB

**Carlos Antônio Pereira de Lima<sup>(3)</sup>**

Professor Doutor do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – DESA. Centro de Ciências e Tecnologia – CCT Universidade Estadual da Paraíba - UEPB

**Marcello Maia de Almeida<sup>(4)</sup>**

Professor Doutor do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – DESA. Centro de Ciências e Tecnologia – CCT Universidade Estadual da Paraíba – UEPB

**Geralda Gilvânia Cavalcante de Lima<sup>(5)</sup>**

Professor Doutor do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – DESA. Centro de Ciências e Tecnologia – CCT Universidade Estadual da Paraíba - UEPB

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua Santo Antonio, 446 – Centro – Esperança – Paraíba – CEP: 58135-000 – Brasil – Tel: (83)9147-8004 – e-mail: [paulinhomartinho@hotmail.com](mailto:paulinhomartinho@hotmail.com)

### RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar a redução matéria orgânica do lixiviado proveniente do aterro sanitário da cidade de Joao Pessoa - PB, através de tratamento por processo fotoquímico utilizando  $H_2O_2/UV$ . Para este estudo foi construído um sistema de tratamento de efluentes em escala de bancada. Através de um estudo de um planejamento fatorial em sistema de batelada avaliou-se as variáveis: concentração de peróxido de hidrogênio, Tempo e taxa de radiação UV analisadas em dois níveis e três pontos centrais. A resposta estudada foi à quantidade de matéria orgânica degradada representada pela DQO. O melhor resultado de reduções dos valores da DQO foi de 65%.

**PALAVRAS-CHAVE:** DQO, Lixiviado, Matéria Organica

### INTRODUÇÃO

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. 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'água receptores (MORAIVA, LANGE e AMARAL, 2011).

O lixiviado é a principal fonte poluidora das águas subterrâneas e superficiais na proximidade dos locais de disposição de lixo (SISINNO, 2002). O seu alto potencial poluidor, em função da sua elevada concentração de compostos orgânicos recalcitrantes e baixa biodegradabilidade, gera impactos ambientais relevantes.

A eficiência dos processos de tratamento de lixiviado esta 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). Dentro deste contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) surgem como promissora alternativa, principalmente em razão de características como elevada capacidade e velocidade de degradação.

Os Processos Oxidativos Avançados envolvem a geração de radicais hidroxilas ( $\bullet OH$ ), 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).

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).

O peróxido de hidrogênio é considerado um oxidante versátil, 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. 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).

Sendo fotolisado, o peróxido de hidrogênio é adicionado pela radiação ultravioleta incidente para geração de radicais hidroxilas ( $\text{OH}^\bullet$ ), de acordo com a reação expressa pela equação (1):



A reação do radical hidroxila é muito eficiente porque seu potencial de oxidação ( $E_o = +2,8 \text{ V}$ ) o que o torna extremamente reativo o que faz com que reaja rapidamente com inúmeros substratos orgânicos promovendo sua parcial ou completa degradação.

O objetivo deste trabalho é avaliar a aplicabilidade de Processos Oxidativos Avançados  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  no tratamento do lixiviado proveniente do processo de decomposição dos resíduos sólidos dispostos no aterro sanitário localizado na cidade de João Pessoa – PB, buscando analisando os seguintes pontos:

- Monitorar a redução da Demanda Química de Oxigênio (DQO) do lixiviado durante o processo de tratamento
- Avaliar a influência da variação da intensidade da radiação ultravioleta e do tempo nos processos
- Avaliar a influencia da variação da concentração do  $\text{H}_2\text{O}_2$  no processo;
- Propor um modelo cinético para o decaimento da DQO no processo estudado

## 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.

## LIXIVIADO

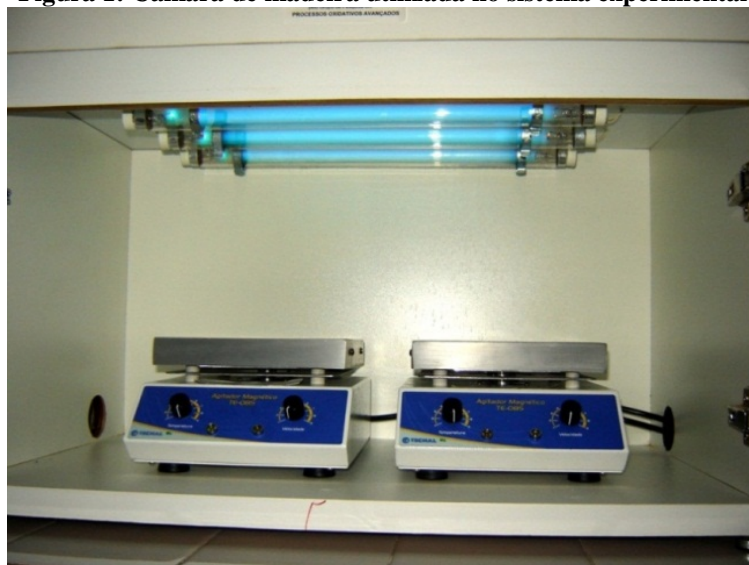
O lixiviado utilizado foi proveniente do sistema experimental de dessorção de amônia construído e monitorado por Paredes (2012), cujo este que foi coletado do aterro sanitário da cidade de João Pessoa-PB, que está localizado no Engenho Mussuré, o qual recebe os resíduos do Consórcio de Desenvolvimento Intermunicipal da Região Metropolitana de João Pessoa.

## SISTEMA EXPERIMENTAL

A atividade experimental foi realizada em câmara de madeira com  $0,7 \times 0,7 \times 0,40 \text{ m}$  (Figura 1). 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 transferido para Becker de 1000 mL, o qual foi posto 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.

Para o sistema experimental foi utilizado 500 mL da amostra de lixiviado, com o volume de reagentes correspondente definido pelo planejamento experimental. A resposta estudada foi a Demanda Química de Oxigênio (DQO). Todos os experimentos foram realizados em temperatura ambiente do laboratório.

**Figura 1: Câmara de madeira utilizada no sistema experimental**



## PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Foi realizado um planejamento experimental fatorial completo com pontos centrais para o processo oxidativo avançado (tabela 1), determinando o número de experimentos realizados, para qual foi possível avaliar a influência dos diversos parâmetros operacionais, sobre o desempenho do tratamento.

**Tabela 1: Processos e variáveis analisadas.**

Processo	Variáveis
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></li> <li>✓ Tempo</li> <li>✓ Taxa de Radiação Ultravioleta</li> </ul>

Estas variáveis foram estudadas em dois níveis, sendo realizado um planejamento 2<sup>3</sup> com pontos centrais em triplicata. Observando a Tabela 2 verificamos os níveis experimentais e os respectivos valores das variáveis.

**Tabela 2: Níveis das variáveis estudadas no planejamento 2<sup>3</sup> para o processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV**

Variáveis	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
<b>Tempo</b>	1h	1,5h	2h
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	50mgL <sup>-1</sup>	75mg L <sup>-1</sup>	100mg L <sup>-1</sup>
<b>UV</b>	20W	40W	60W

Os testes foram realizados em escala de bancada, de acordo com as seguintes etapas observadas na figura 2. 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.

## Fotólise de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

500 mL de lixiviado foi transferido para um béquer de 1000mL;

Ligou-se a agitação por sistema magnético com rotação constante;

A lâmpada é acionada;

A solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é adicionada com o auxílio de uma bomba peristáltica com vazão de 1mL/min, durante os 120 min do experimento;

A amostragem foi retirada a cada 30 minutos;

O sistema foi mantido sob agitação durante o tempo de reação estabelecido para cada experimento; decorrido o tempo de reação, a agitação foi desligada. A seguir, foram realizadas as determinações analíticas necessárias.

Figura 1: Fluxograma do procedimento experimental utilizando o processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

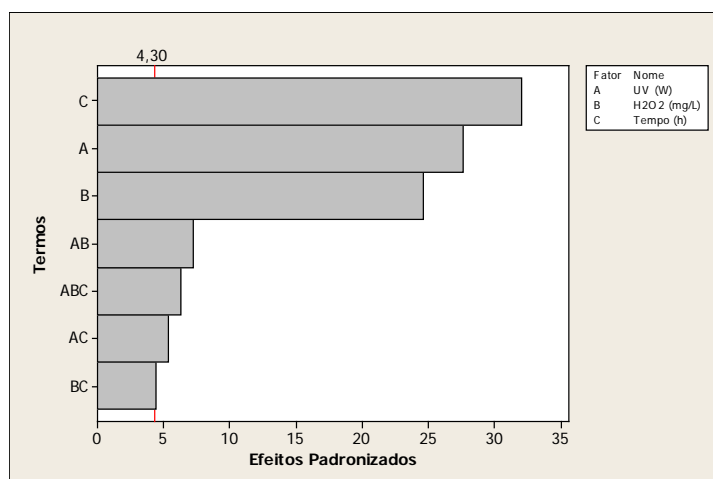
## RESULTADOS

A aplicação do planejamento fatorial no sistema teve como objetivo avaliar as variáveis que exibem efeitos significativos na resposta e que podem ser ajustadas para melhorar a eficiência do método, mostrados na Tabela 3:

Tabela 3: Matriz do planejamento experimental para o processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

Ensaio	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	UV	TEMPO	(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 2) pode-se observar quais efeitos são estatisticamente significativos. 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, desse modo pode-se visualizar que, somente o efeito UV/tempo não é significativo sob o ponto de vista estatístico.



**Figura 2: Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta eficiência de remoção de DQO com  $\alpha = 0,05$  para o processo  $H_2O_2/UV$ .**

A Tabela 4 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, pode-se observar que os fatores UV/tempo não apresentam efeito significativo.

**Tabela 4: Efeitos estimados e coeficientes para DQO (unidades codificadas) para o processo  $H_2O_2/UV$**

Termos	Efeitos	Coeficientes	Desvio Coef.	T	P
<b>Constante</b>		0,53960	0,002166	249,15	0,000
<b><math>H_2O_2</math></b>	0,10667	-0,05334	0,002166	-24,63	0,002
<b>UV</b>	-0,11983	-0,05991	0,002166	-27,66	0,001
<b>TEMPO</b>	-0,13883	-0,06942	0,002166	-32,05	0,001
<b><math>H_2O_2*UV</math></b>	-0,02315	-0,01559	0,002166	-7,20	0,019
<b><math>H_2O_2*TEMPO</math></b>	-0,01925	-0,01157	0,002166	-5,34	0,033
<b><math>UV*TEMPO</math></b>	0,01925	0,00963	0,002166	4,45	0,047
<b><math>H_2O_2*UV*TEMPO</math></b>	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, tendo em vista que 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.

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 2:

$$y = -0,05334x_1 - 0,05991x_2 - 0,06942x_3 - 0,01559x_1x_2 - 0,01157x_1x_3 + 0,00963x_2x_3 + 0,01355x_1x_2x_3$$

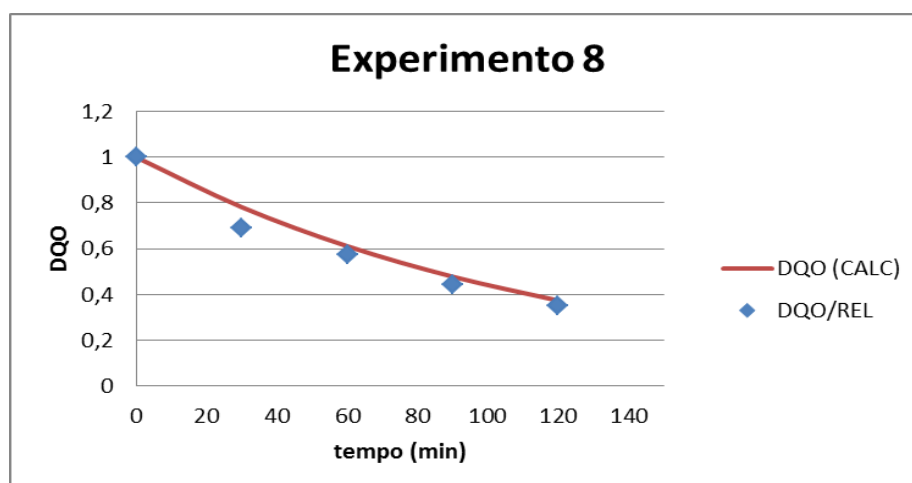
Onde:  $x_1$  -  $H_2O_2$ ;  $x_2$  - Taxa de radiação;  $x_3$  - Tempo; os coeficientes são os valores dos efeitos divididos por dois.

Com relação ao decaimento da DQO, usou-se um modelo cinético de primeira ordem:  $\ln(CA_0/CA) = kt$ . 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 5.

**Tabela 5: Coeficientes de regressão para o processo  $H_2O_2/UV$  do lixiviado com pré-tratamento.**

Experimento	K (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
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 3.



**Figura3: Gráfico da cinética de degradação de DQO em função do tempo para o processo  $H_2O_2/UV$**

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 6, o modelo apresentou regressão significativa em nível de 95% de confiança ( $F_{calculado}$  superior ao  $F_{tabelado}$ ) com  $R^2$  igual a 0,9992,



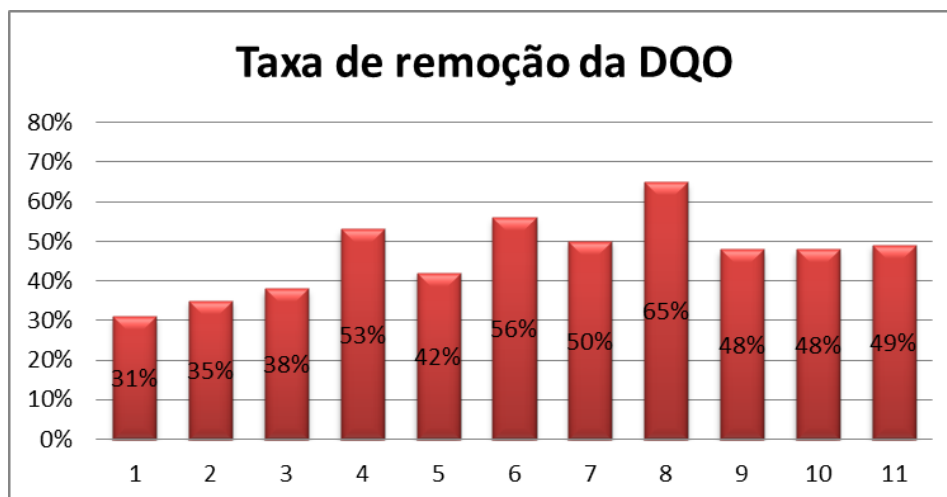
evidenciando que o modelo explicou 99,92% da variação dos dados experimentais. O valor de  $F_{\text{calculado}}$  da regressão foi aproximadamente 4 vezes maior que o  $F_{\text{tabelado}}$ , indicando que o modelo é significativo.

**Tabela6: 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	--	--	--	--	--

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 4) com 65% de decaimento. Tal experimento possui o maior nível de incidência de radiação, concentração de  $H_2O_2$  e Tempo.

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. 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.



**Figura 4: Gráfico da taxa de remoção de DQO da matriz do planejamento Fatorial**

## CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, e os resultados obtidos durante todas as etapas do estudo, as seguintes conclusões são apresentadas:

A utilização de planejamento fatorial mostrou-se uma eficiente ferramenta para avaliação dos parâmetros que exercem maior influência sobre o POA;

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;

Para o tratamento por processo oxidativo, a concentração de peróxido de hidrogênio na mistura igual a 100mg/L, torna o processo mais eficiente do que a dosagem de 50mg/L;

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;

A aplicação da fotólise do peróxido de hidrogênio no lixiviado apresentam percentual de remoção de DQO bem próximos com 65%;

Observam-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.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. SISINNO, C.L.S. et al. Resíduos Sólidos, Ambiente e Saúde: uma visão multidisciplinar. Rio de Janeiro: Editora FIOCRUZ, p. 62, 2002.
7. 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.