

II-041 - AVALIAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS COMO POLIMENTO DE EFLUENTE PÓS BRM INOCULADO COM BIOMASSA LEVEDURIFORME APLICADO NO TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

Wagner Guadagnin Moravia⁽¹⁾

Engenheiro Civil, Doutor em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil. Prof. Efetivo do Departamento de Ciência e Tecnologia Ambiental do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG), Belo Horizonte, MG, Brasil.

Yara Luiza Brasil

Graduanda em Engenharia Ambiental e Sanitária pelo Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG), 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. Prof^a. Adjunta do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, MG, Brasil.

Endereço⁽¹⁾: Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais/Departamento de Ciência e Tecnologia Ambiental. Av. Amazonas, 5253 / 2º andar / Sala 201 – Nova Suíça - Belo Horizonte - MG - CEP: 30.421-169 - Brasil - Tel: (31)3319-7109 - E-mail: moravia@deii.cefetmg.br

RESUMO

O lixiviado de aterro sanitário (LFL) possui na sua composição compostos de baixa biodegradabilidade caracterizando-o como um efluente de difícil degradação. Apesar dos sistemas convencionais de tratamento biológico apresentarem alta remoção de matéria orgânica biodegradável e nitrogênio amoniacal, estes são incipientes para remoção de matéria orgânica recalcitrante. Os biorreatores com membranas (BRM), consensualmente, são considerados como alternativas promissoras no tratamento biológico de LFL. Estudos mostram que o uso desta técnica em condições ideais proporcionam remoções superiores de matéria orgânica quando comparados com as técnicas biológicas convencionais. No entanto, os efluentes dos BRM ainda apresentam significativa concentração de compostos persistentes. Os processos oxidativos avançados (POA) são processos físico-químicos que utilizam um forte oxidante para a produção de radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$), responsáveis pela degradação não seletiva da matéria orgânica. Apesar do elevado custo, os POA são adequados para o tratamento complementar de poluentes, uma vez que os mesmos visam a remoção de compostos persistentes. Neste contexto, o objetivo da pesquisa foi avaliar diferentes técnicas de POA para polimento de efluente pós-BRM inoculado com biomassa leveduriforme (BRM_{LEV}) visando à remoção de matéria orgânica recalcitrante. O delineamento dos experimentos foi com base no modelo Central Composto Rotacional. Sob condição ótima do POA, a toxicidade do efluente também foi avaliada. Os resultados mostraram que dentre os diferentes tipos de POA testados, o Foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}/\text{UV}$) apresentou maior eficiência de remoção de DQO (80%), durante 120 minutos de reação. Observou-se ainda que o efluente pós- BRM_{LEV} apresentou toxicidade acentuada ($\leq 81,9\%$), sendo que o $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}/\text{UV}$ não foi capaz de removê-la.

PALAVRAS-CHAVE: Lixiviado de aterro sanitário, Biorreator com membranas, Biomassa leveduriforme, Processo oxidativo avançado, Toxicidade.

INTRODUÇÃO

Lixiviado de aterro sanitário (LFL) possui na sua composição compostos de baixa biodegradabilidade, caracterizando-o como um efluente de difícil degradação. O seu descarte inadequado sem tratamento prévio pode causar grandes problemas ambientais como eutrofização dos corpos d'água nos corpos receptores, toxicidade para biota presente no solo e comunidades aquáticas atingidas, além da diminuição do oxigênio dissolvido.

Os sistemas de tratamentos biológicos são os mais utilizados para o tratamento de LFL, e apesar de apresentarem significativa remoção de DBO e nitrogênio amoniacal, estes são incipientes para remoção de matéria orgânica recalcitrante, predominante neste tipo de efluente, sendo então necessário o emprego de

técnicas que atendam o caráter restritivo da legislação no que tange aos padrões de lançamento vigentes. Um estudo apresentado por Gomes (2016) mostra que o tratamento do LFL utilizando biorreator com membranas inoculado com biomassa leveduriforme (BRM_{LEV}) obteve remoção de DQO em torno de 69%. Esta moderada eficiência de remoção sugere a necessidade de um pós-tratamento que permita a degradação desses compostos com elevada massa molar, mesmo após o emprego de técnicas consideradas de elevada eficiência.

As técnicas físico-químicas podem apresentar elevada eficiência no tratamento de LFL, porém os sistemas mais usuais como coagulação-floculação, adsorção e precipitação química não vem sendo preferencialmente empregados no tratamento de efluentes sanitários. (Lange *et al.*, 2006).

Os processos oxidativos avançados (POA) são processos físico-químicos que utilizam um forte oxidante (*e.g.* H_2O_2) para a produção de radicais hidroxilas ($\cdot OH$). Esse processo pode ser usado como um pré ou pós-tratamento, podendo ser conjugado com sistemas convencionais de tratamento. Existem variações de POA no que concerne a utilização de raios UV, produção do radical hidroxila a partir do peróxido de hidrogênio, ou a combinação entre eles. Os mais usuais são: Fótólise direta (UV), Fotodegradação assistida por peróxido de hidrogênio (UV/H_2O_2), Reagente de Fenton (H_2O_2/Fe) e Foto-Fenton ($H_2O_2/Fe/UV$).

Os POA dependem de fatores condicionantes para a geração do radical hidroxila e são fortemente influenciados pelo pH do meio e concentração de peróxido de hidrogênio no processo. Já o Reagente de Fenton e Foto-Fenton destacam-se além dos fatores condicionantes descritos, a relação entre a massa molar de H_2O_2 e catalisador presente (Fe). Segundo Moreira (2009), a concentração H_2O_2 vai depender da quantidade de matéria orgânica presente no sistema para a formação do radical hidroxila e, conseqüentemente, oxidação da matéria orgânica. Com relação à dosagem de ferro, é pertinente que ela não seja muito elevada para evitar a formação excessiva de lodo e a necessidade de uma etapa adicional no processo para a remoção dos íons ferrosos. (KIM *et al.*, 1997). O pH é importante devido principalmente a estabilidade dos reagentes empregados, pois tanto o H_2O_2 quanto os íons ferrosos são mais estáveis em pH ácido (KUO, 1992).

O sucesso da aplicação do POA depende da otimização do processo através de seus fatores condicionantes. O Delineamento Experimental é uma técnica de idealização de blocos de experimentos que possibilitam a observação do comportamento de uma determinada variável resposta em função dos fatores condicionantes do processo e suas interações. A sua aplicação deve desenvolver um estudo de otimização para os diferentes fatores que interferem no processo, tendo em vista a obtenção do melhor resultado analítico possível. A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) pode ser utilizada no desenvolvimento de delineamentos de experimentos, baseada em planejamento fatorial abrangendo um conjunto de procedimentos estatísticos usados na modelagem matemática das variáveis respostas. Além disso, essa técnica utiliza também planejamentos fatoriais ampliados de segunda ordem onde se destaca, por exemplo, o modelo de Delineamento Composto Central Rotacional. (NETO *et al.*, 2003). Este modelo baseia-se em um planejamento fatorial completo ou fracionário de dois níveis com pontos adicionais (pontos de estrela) e pelo menos um ponto no centro da região experimental, selecionado para obter propriedades como rotação ou ortogonalidade. (FERREIRA *et al.*, 2004).

Na literatura são apresentados trabalhos sobre aplicação de POA para tratamento de lixiviado com utilização de técnicas de otimização. Gewehr *et al.* (2013) aplicou Fenton para tratamento de lixiviado utilizando a Metodologia de Superfície de Resposta junto com a técnica de Delineamento Composto Central Rotacional. A remoção de DQO foi aproximadamente 91%, em que os valores ótimos obtidos visando remoção de DQO foram: $Fe:H_2O_2=1:5,10$ (equivalente a $5,3g Fe^{+2} L^{-1}$); dosagem de H_2O_2 e pH igual a 1,3 (equivalente a $16,3g H_2O_2 L^{-1}$) e 4,2, respectivamente. A concentração de H_2O_2 foi o fator mais significativo para remoção de matéria orgânica, seguido da interação $Fe:H_2O_2$. Lange *et al.* (2006) empregou POA para avaliação da influência das variáveis pH, H_2O_2 e tempo de reação, dos processos Fenton e Foto-Fenton, utilizando planejamento fatorial. O pH e a concentração de H_2O_2 teve influência mais significativa para ambos os processos. Nesse contexto, o objetivo desta pesquisa foi avaliar diferentes técnicas de POA para polimento de efluente pós- BRM_{LEV} aplicado no tratamento de LFL visando à remoção de matéria orgânica persistente e toxicidade do efluente.

METODOLOGIA

Amostragem

As amostras de lixiviado bruto foram coletadas entre Abril de 2015 a Setembro de 2016 do tanque de equalização de um aterro sanitário operado pela iniciativa privada localizado no município de Sabará/Minas Gerais - Brasil (latitude/Y 19°51'09"S longitude/X 43°50'28"O). As amostras foram conservadas em câmara fria (~ 4°C) pelo tempo máximo de 120 dias. Este aterro opera desde 2005, gera em torno de 600 m³ de lixiviado por dia e recebe diariamente, em média, 3.400 t de resíduos urbanos, industriais não perigosos, rejeitos da construção civil e resíduos oriundos do serviço de saúde classe D (ANVISA).

Caracterização físico-química do lixiviado pós-BRM_{LEV}

As amostras foram caracterizadas quanto aos parâmetros físico-químicos: alcalinidade (2320 B), condutividade elétrica (CE) (2510 B - Hach 44600), cor (2120 B - Hach 2100AN), DQO (5220 B), nitrogênio amoniacal (4500-NH₃ B C), pH (4500 B - Digimed DM-22), sólidos (2510 B; 2540 B C) e fósforo total (4500 E) conforme o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012). O parâmetro substâncias húmicas (SH) foi determinado através da metodologia de Lowry *et al.* (1951) modificada por Frolund *et al.* (1995). O parâmetro carbono orgânico total foi analisado através do equipamento Shimadzu TOC-V CNP. As concentrações de íons foram determinadas por cromatografia iônica. A Tabela 1 apresenta os valores médios e respectivos desvios padrões dos parâmetros físico-químicos do lixiviado pós tratado por BRM_{LEV}.

Tabela 1: Caracterização físico-química do lixiviado pós-BRM_{LEV}.

Parâmetros	Unidade	Valor/Desvio (n=3)	Parâmetros	Unidade	Valor/Desvio (n=3)
DQO	mg L ⁻¹	2.910±44	Fosfato	mg L ⁻¹	189,79±14,79
COT	µS cm ⁻¹	1.003±50	Brometo	mg L ⁻¹	181,70±0,43
SH*	mg L ⁻¹	2.150±108	Sódio	mg L ⁻¹	1.920,68±97,93
pH	-	8,82±0,17	Potássio	mg L ⁻¹	1.898,87±170,25
Cor real	uH	8.816±772	Magnésio	mg L ⁻¹	68,08±34,09
CE	mS cm ⁻¹	13,67±0,16	Cálcio	mg L ⁻¹	77,11±14,13
Alcalinidade	mg CaCO ₃ L ⁻¹	1.796±90	ST*	mg L ⁻¹	9.253±802
N-NH ₃	mg NH ₃ -N L ⁻¹	0,17±0,15	STV*	mg L ⁻¹	1.670±544
Turbidez	NTU	4,37±0,77	STF*	mg L ⁻¹	7.583±1.285
Cloreto	mg L ⁻¹	4.403±470	SST*	mg L ⁻¹	16±2
Nitrito	mg L ⁻¹	79,83±1,40	SSV*	mg L ⁻¹	11±4
Nitrato	mg L ⁻¹	197,02±4,13	SSF*	mg L ⁻¹	5±3
Sulfato	mg L ⁻¹	206,01±33,72			

*SH - Substâncias húmicas, ST - Sólidos Totais, STF - Sólidos Totais Fixos, STV - Sólidos Totais Voláteis, SST - Sólidos Suspensos Totais, SSF - Sólidos Suspensos Fixos, SSV - Sólidos Suspensos Voláteis.

Polimento do lixiviado pós-BRM_{LEV} através de POA

O polimento do lixiviado pós-BRM_{LEV} foi avaliado através das seguintes técnicas de POA, sendo elas: Fótólise direta (UV), Fotodegradação assistida por peróxido de hidrogênio (UV/H₂O₂), Reagente de Fenton (H₂O₂/Fe) e Foto-Fenton (H₂O₂/Fe/UV).

Fotólise direta (UV)

A UV consistiu na oxidação direta, em reator da marca *Water Sterilizer UVC LIGHTING* - Modelo UV-1011, de 0,5 L, com o ajuste de pH por ácido sulfúrico para pH 2, 3, 4 e 5. A duração do ensaio foi de 120 min em recirculação sob efeito de radiação UV, emitida por lâmpada fluorescente de mercúrio de 30 W. Alíquotas pré e pós tratamento (com menor volume possível foram coletadas nos tempos: 5, 10, 15, 20, 40, 80, 100 e 120 min e caracterizadas quanto ao parâmetro DQO).

Fotodegradação assistida por peróxido de hidrogênio (UV/H₂O₂)

A UV/H₂O₂ consistiu na oxidação, em reator similar ao empregado nos ensaios de Fotólise direta, de 0,5 L, com ajuste de pH por ácido sulfúrico e adição de solução H₂O₂ 30% (v/v), de acordo com o planejamento fatorial completo 2² (PF 2²) levando-se em conta os seguintes fatores condicionantes: dosagem de H₂O₂ e pH (Tabela 2). Cada ensaio teve duração de 120 minutos, sob radiação UV emitida por lâmpada fluorescente de mercúrio de 30 W. Alíquotas pré e pós tratamento (com menor volume possível) foram coletadas nos tempos: 5, 10, 15, 20, 40, 80, 100 e 120 min e caracterizadas quanto ao parâmetro DQO. Os resultados foram corrigidos quanto à interferência da presença de H₂O₂ residual na análise pelo método metavanadato. (NOGUEIRA *et al.*, 2005).

Tabela 2: Fatores operacionais do UV/H₂O₂ no PF 2².

Ensaio	Fatores operacionais do UV/H ₂ O ₂	
	C:H ₂ O ₂ *	pH
1	-1 (1:1)	-1 (2)
2	+1 (1:3)	-1 (2)
3	-1(1:1)	+1 (5)
4	+1(1:3)	+1 (5)
5	0 (1:2)	0 (3,5)
6	0 (1:2)	0 (3,5)
7	0 (1:2)	0 (3,5)

* Proporção DQO:Concentração H₂O₂.

Reagente de Fenton (H₂O₂/Fe)

O H₂O₂/Fe consistiu em três etapas: oxidação, neutralização e microfiltração. A oxidação ocorreu com ajuste do pH por ácido sulfúrico em 1 L de lixiviado, seguido pela adição de sulfato ferroso heptahidratado sólido (FeSO₄.7H₂O) e adição de solução de peróxido hidrogênio 30% (v/v) com o delineamento composto central rotacional 2³ (DCCR 2³) levando-se em conta os seguintes fatores condicionantes: dosagem de H₂O₂, proporção FeSO₄.7H₂O:H₂O₂ e pH. (Tabela 3). A duração dos ensaios para a determinação da condição operacional ótima foi de 30 min sob agitação de 60 rpm. Em seguida, a neutralização ocorreu com adição de solução de hidróxido de sódio (10 M) até o pH 7. Por fim, a remoção do lodo gerado foi através de microfiltração com filtro seringa (PTFE - 0,45 µm). A otimização das condições operacionais do H₂O₂/Fe teve ênfase no percentual de remoção de matéria orgânica em termos de DQO. Para a condição operacional ótima, o ensaio foi realizado durante 120 min sob agitação de 60 rpm. Alíquotas pré e pós tratamento foram coletadas nos tempos: 5, 10, 15, 20, 40, 80, 100 e 120 min e caracterizadas quanto ao parâmetro DQO. Os ensaios foram executados em equipamento *Jar Test*. Para apoio na análise dos resultados foi utilizado o MINITAB® *Release 14 Statistical Software* da Minitab Inc. Os resultados foram corrigidos quanto à interferência da presença de H₂O₂ residual na análise pelo método metavanadato. (NOGUEIRA *et al.*, 2005).

Tabela 3: Fatores operacionais do H₂O₂/Fe no DCCR 2³.

Ensaio	Fatores operacionais do UV/H ₂ O ₂		
	C:H ₂ O ₂ *	Fe:H ₂ O ₂ **	pH
1	-1 (1:1,125)	-1 (1:20)	-1 (3,4)
2	+1 (1:3,125)	-1 (1:20)	-1 (3,4)
3	-1 (1:1,125)	+1 (1:10)	-1 (3,4)
4	+1 (1:3,125)	+1 (1:10)	-1 (3,4)
5	-1 (1:1,125)	-1 (1:20)	+1 (4,6)
6	+1 (1:3,125)	-1 (1:20)	+1 (4,6)
7	-1 (1:1,125)	+1 (1:10)	+1 (4,6)
8	+1 (1:3,125)	+1 (1:10)	+1 (4,6)
9	-1,681 (1:0,45)	0 (1:15)	0 (4)
10	+1,681 (1:3,80)	0 (1:15)	0 (4)
11	0 (1:2,125)	-1,681 (1:23,4)	0 (4)
12	0 (1:2,125)	+1,681 (1:6,6)	0 (4)
13	0 (1:2,125)	0 (1:15)	-1,681 (3)
14	0 (1:2,125)	0 (1:15)	+1,681 (5)
15	0 (1:2,125)	0 (1:15)	0 (4)
16	0 (1:2,125)	0 (1:15)	0 (4)
17	0 (1:2,125)	0 (1:15)	0 (4)

* Proporção DQO:Concentração H₂O₂; ** Proporção Fe:Concentração H₂O₂.

Foto-Fenton (H₂O₂/Fe/UV)

O H₂O₂/Fe/UV consistiu em três etapas: oxidação, neutralização e microfiltração. A oxidação ocorreu em reator similar ao empregado nos ensaios de Fotólise direta, com ajuste do pH por ácido sulfúrico em 0,5 L de lixiviado, seguido pela adição de sulfato ferroso heptahidratado sólido e adição de solução de peróxido hidrogênio 30% (v/v). As condições operacionais adotadas foram similares à empregadas no ensaio ótimo de H₂O₂/Fe. A duração do ensaio foi de 120 min em recirculação sob efeito de radiação UV. Alíquotas pré e pós tratamento foram coletadas nos tempos: 5, 10, 15, 20, 40, 80, 100 e 120 min e caracterizadas quanto ao parâmetro DQO. Os resultados foram corrigidos quanto à interferência da presença de H₂O₂ residual na análise pelo método metavanadato. (NOGUEIRA *et al.*, 2005).

Avaliação da toxicidade do lixiviado tratado

O teste de toxicidade aguda foi realizado com a bactéria marinha luminescente *Aliivibrio fischeri*, utilizando o equipamento MICROTOX® modelo 500 Analyzer. Os testes foram realizados de acordo com a norma ABNT NBR 15411-3 e seguindo o protocolo estabelecido pelo *software* (MICROTOX® Omni Software, versão 4.1). As ampolas de bactérias (liofilizadas) foram adquiridas comercialmente e armazenadas a -20°C. As amostras foram conservadas a -20°C e acidificadas com hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl) para manter o pH entre 6,0 e 8,0, faixa padronizada para teste. Os testes foram realizados a partir de diluição seriada das amostras, em solução diluente NaCl 2%. As amostras apresentam concentração inicial de 81,9%, devido à adição de diluente, soluções de ajuste osmótico e solução de bactéria diluída (FULLADOSA *et al.*, 2005 *apud* REIS, 2014), no qual resultados inferiores ou igual a 81,9% atribuem caráter tóxico à amostra. A toxicidade aguda foi expressa em Concentração Efetiva Mediana (CE₅₀), representando a concentração efetiva do agente tóxico responsável pelos efeitos adversos em 50% dos indivíduos observados determinada a partir da medição da luminescência da bactéria no tempo máximo de 30 minutos. Ressalta-se que antes da realização da análise foi feito um teste de sensibilidade com a substância de referência sulfato de zinco heptahidratado (ZnSO₄.7H₂O) com cada frasco de bactéria segundo a norma ABNT NBR 15411-3.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

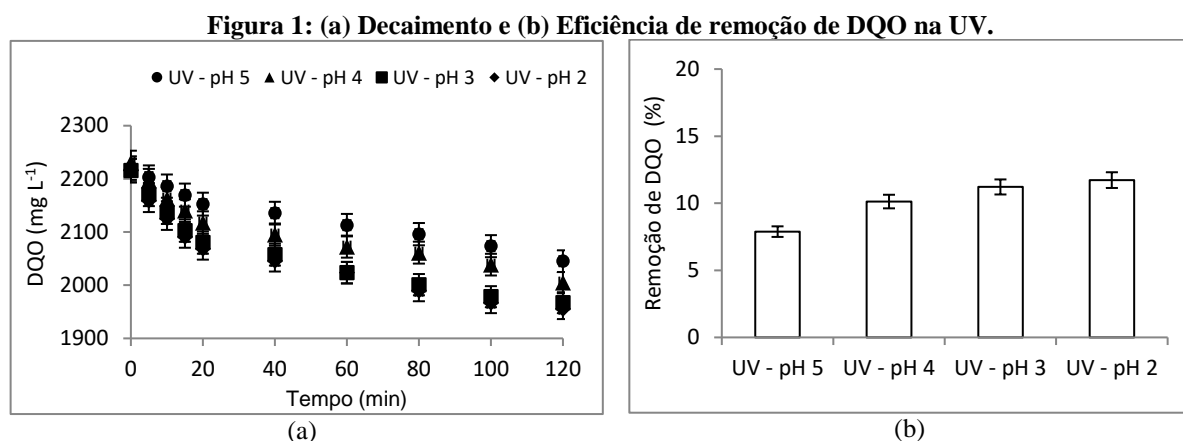
Caracterização físico-química do lixiviado pós BRM_{LEV}

Em relação à DQO, observou-se que há uma quantidade persistente significativa no efluente pós tratado pelo BRM_{LEV}, que dá indícios de serem compostos recalcitrantes. A recalcitrância do lixiviado de aterro sanitário é inerente à presença de substâncias húmicas, que são compostos de elevada massa molecular e estrutura complexa, as quais são responsáveis por 50 a 60% da DQO (Kang *et al.* 2002). Segundo Gomes (2016) a remoção de substâncias húmicas do lixiviado usando BRM_{LEV} é em torno de 60%, indicando a persistência destas substâncias em quantidade significativa presente no permeado do BRM, sugerindo a adequabilidade de técnicas físico-químicas no polimento deste efluente. Observou-se ainda que o pH do permeado do BRM é básico, sendo necessário o ajuste do mesmo previamente a certas técnicas de POA, onde o pH deve ser ácido em função da estabilidade dos reagentes.

Polimento do lixiviado pós BRM_{LEV} através de POA

UV

A Figura 1 apresenta o decaimento e a respectiva remoção de DQO para as diferentes condições operacionais avaliadas na UV.

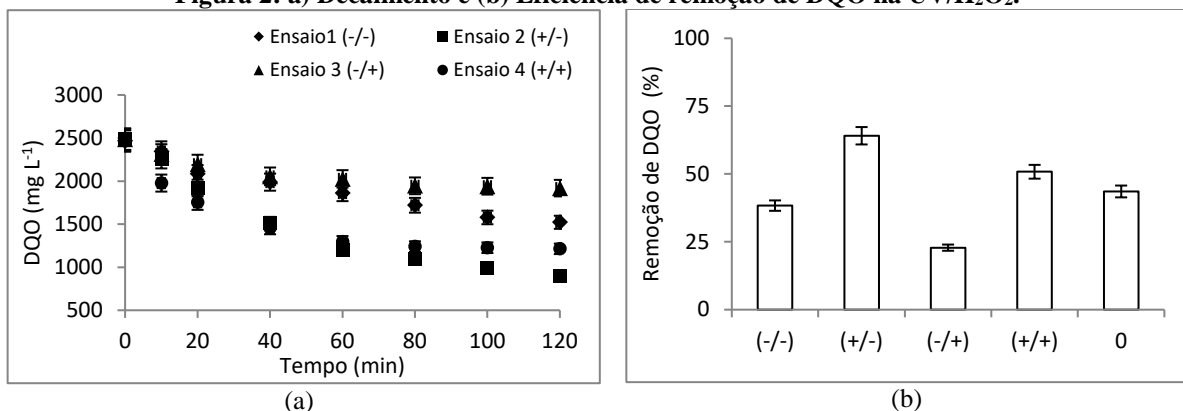


Notou-se a UV foi pouco eficaz na remoção de DQO. A maior remoção ocorreu em pH mais ácido (2,0), sendo a eficiência de remoção respectiva de 12%. No entanto, em consideração a relação eficiência na remoção de DQO/custo operacional pH um pouco mais elevados apresentam eficiências muito próximas podendo ser mais adequado do ponto de vista da viabilidade econômica do processo.

UV/H₂O₂

A Figura 2 apresenta o decaimento e a respectiva remoção de DQO para as diferentes condições operacionais avaliadas na UV/H₂O₂.

Figura 2: a) Decaimento e (b) Eficiência de remoção de DQO na UV/H₂O₂.

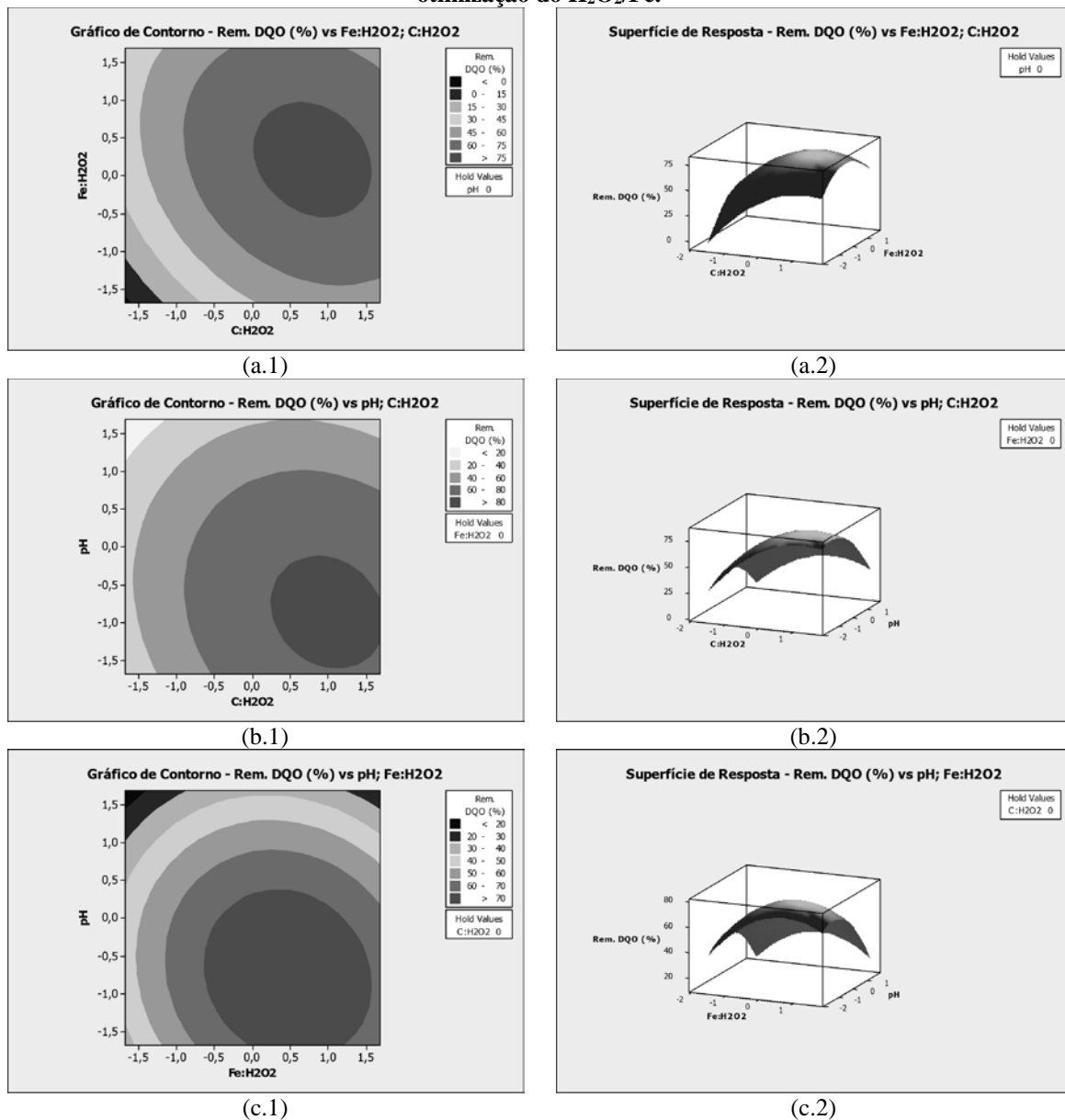


Dentre os ensaios testados, o Ensaio 2 foi o que obteve maior remoção de DQO (64%). Percebe-se a maior remoção de DQO ocorre a concentrações de H₂O₂ mais elevadas (C:H₂O₂ = 1:3) e em pH mais ácidos (pH = 2) corroborando, em parte, os resultados dos testes de UV. Notou-se também a tendência de estabilidade de remoção de DQO a partir dos 60 min de reação. Isso pode ser explicado devido ao reagente oxidante utilizado no processo ter sido praticamente consumido para a degradação de compostos orgânicos. Outra explicação seria com base em que, com o excesso de H₂O₂ no processo, há o favorecimento de reações de autodecomposição deste reagente e de sequestro de radical hidroxila, gerando radicais com menor poder oxidante.

H₂O₂/Fe

Com o objetivo de determinação dos valores críticos (que permitam a máxima remoção de DQO) dos fatores condicionantes do processo de H₂O₂/Fe, o modelo foi otimizado empregando DCCR 2³. A Figura 3 apresenta as curvas de contorno e superfícies de respostas para a variável resposta remoção de DQO em função dos fatores operacionais C:H₂O₂ e Fe:H₂O₂ e pH na fase de otimização do H₂O₂/Fe.

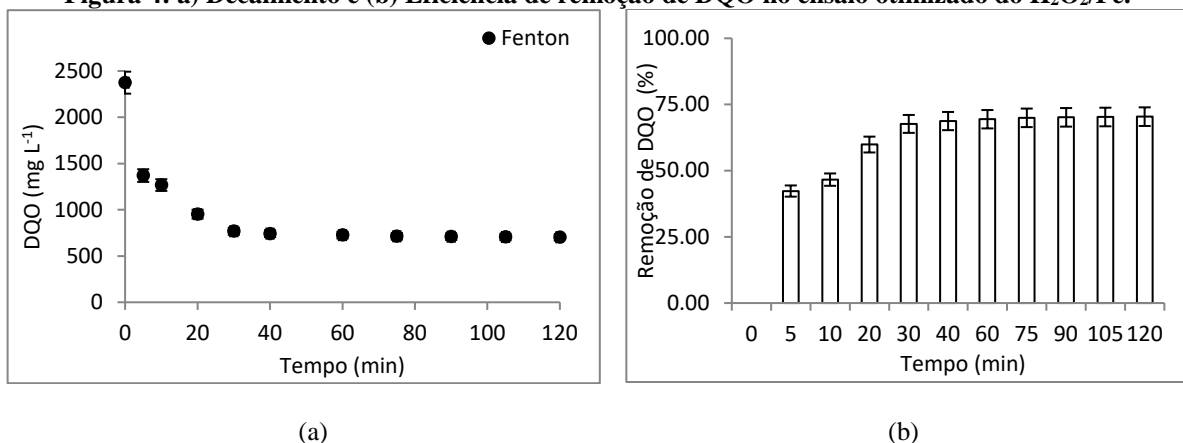
Figura 3: Curvas de contorno (a.1, b.1 e c.1) e superfícies de resposta(a.2, b.2 e c.2) para a variável resposta remoção de DQO em função dos fatores operacionais C:H₂O₂ e Fe: H₂O₂ e pH na fase de otimização do H₂O₂/Fe.



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 derivadas das equações obtidas para as superfícies igualadas a zero para a determinação do ponto de máximo. A condição operacional ótima encontrada para o H₂O₂/Fe foi de C:H₂O₂ = 1:3,055, Fe:H₂O₂ = 1:13,56 e pH = 3,47 (valores codificados). O ensaio de H₂O₂/Fe foi executado em condição otimizada sendo os resultados obtidos apresentados na Figura 4.

O ensaio de H₂O₂/Fe foi executado em condição otimizada, sendo os resultados obtidos apresentados na Figura 4. No fim do processo, a remoção do ensaio da condição ótima do POA/Fenton foi de 70%.

Figura 4: a) Decaimento e (b) Eficiência de remoção de DQO no ensaio otimizado do H₂O₂/Fe.

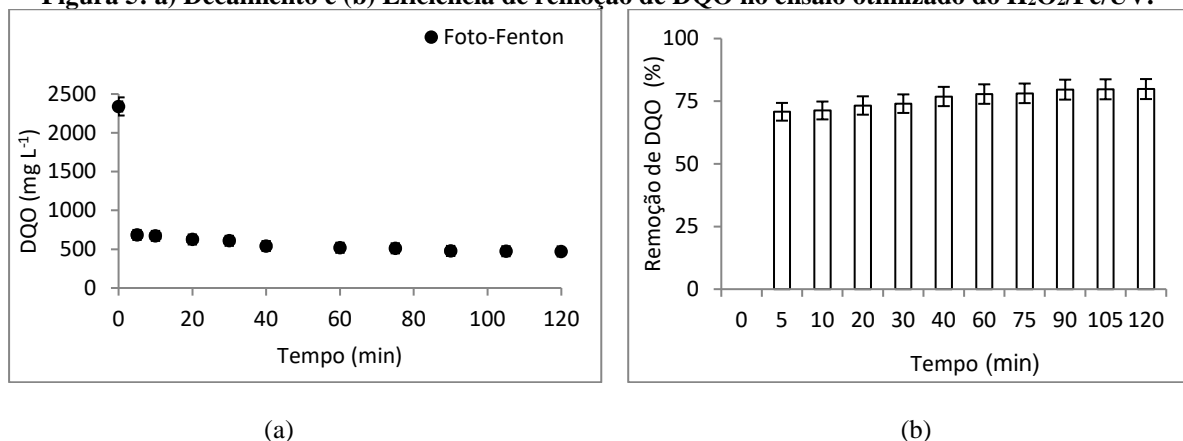


Observa-se que a partir do tempo 30 minutos a remoção de matéria orgânica no lixiviado pós BRM_{LEV} fica praticamente constante. Assim, para o tratamento desse efluente e utilizando o Reagente de Fenton com essa otimização, 30 minutos de reação seriam suficientes. Notou-se ainda que a adição de Fe permitiu a catálise da reação do H₂O₂ acelerando a degradação da matéria orgânica nas idades iniciais do teste. Isso acontece, pois a elevada concentração de Fe permite que a concentração de H₂O₂ diminua rapidamente, minimizando o sequestro de [•]OH que poderiam ser usados para a degradação da matéria orgânica. (DALLA VILLA, et al. 2007). Vale ressaltar ainda que a concentração residual de H₂O₂, observada durante o ensaio da condição ótima, diminuiu drasticamente até o tempo de 30 minutos (650 – 40 mg L⁻¹), corroborando os resultados da literatura.

H₂O₂/Fe/UV

A Figura 5 apresenta os resultados obtidos para a remoção de DQO do H₂O₂/Fe/UV, em mesmas condições otimizadas. Notou-se que a radiação UV acelerou a degradação da matéria orgânica antes em 5 minutos de reação, atingindo eficiência de remoção de 71%. Segundo Pignatello (1992) e Zepp (1992) citados por Silva *et.al* (2006) o aumento do efeito oxidativo do processo se deve a foto-redução do Fe³⁺ a Fe²⁺. Esse fato faz com que o Fe²⁺ reaja novamente com o peróxido de hidrogênio aumentando a quantidade de radical hidroxila produzida, explicando a elevada eficiência desse processo.

Figura 5: a) Decaimento e (b) Eficiência de remoção de DQO no ensaio otimizado do H₂O₂/Fe/UV.



Avaliação qualitativa dos POAs no polimento de lixiviado pós BRM_{LEV}

Após a investigação das diferentes técnicas de POAs foi feito um comparativo com foco na remoção de DQO. Os resultados mostraram que o processo mais eficaz para o tratamento do efluente em questão foi o H₂O₂/Fe/UV (74,0% em 30 min), seguido pelo H₂O₂/Fe (67,7% em 30 min), UV/H₂O₂ (+/-) (31,0% em 30 min/64,1% em 120 min) e por fim UV/pH 3 (6,6% em 30 min/11,2% em 120 min). Observou-se que a catálise da reação pelo efeito dos sais de ferro além de elevar a eficiência do processo, reduziu o tempo de reação pela

consideravelmente, o que pode é interessante do ponto de vista da viabilidade técnica-econômica do processo. Entretanto, observou-se uma maior geração de lodo nos processos onde houve adição de sais de ferro. A Tabela 4 apresenta a caracterização físico-química do lixiviado pós BRM_{LEV} tratado pelas diferentes técnicas de POA investigadas. Com relação a remoção de cor, observou-se que a maior remoção foi no H₂O₂/Fe/UV, com 98,3%, devido a elevada eficiência do processo fotoquímico, principalmente com relação à remoção de substâncias húmicas. Em todos os processos o ajuste de pH para valores ácidos se faz necessário em função da eficiência da oxidação. Observou-se que no H₂O₂/Fe e H₂O₂/Fe/UV houve queda do pH após a oxidação. Este fato pode ser explicado devido a formação de íons H⁺ durante a reação de oxidação e, também, de ácidos carbônicos resultantes do CO₂ gerado na mineralização da matéria orgânica (MORAVIA, 2010). Por fim, como esperado, a CE no H₂O₂/Fe e H₂O₂/Fe/UV aumentam consideravelmente pelo fato de íons Fe⁺ serem bons condutores se apresentando no lodo gerado, pois não são consumidos na reação.

Tabela 4: Caracterização físico-química do lixiviado pós BRM_{LEV} tratado por POAs.

Parâmetro	Unidade	Efluente bruto	POA			
			UV (pH 3)	UV/H ₂ O ₂ (+/-)	H ₂ O ₂ /Fe	H ₂ O ₂ /Fe/UV
DQO	mg L ⁻¹	2.910±44	1.967±98	1.918±96	703±35	472±24
Cor real	uH	8.816±772	8.408±420	3.960±198	156±8	147±7
SH*	mg L ⁻¹	2.150±108	1.492±75	1.439±72	384±19	272±14
pH	-	8,82±0,17	3,25±0,16	2,38±0,12	2,21±0,11	2,09±0,10
CE	mS cm ⁻¹	13,67±0,16	8,29±0,41	12,14±0,61	18,45±0,92	19,96±0,99
ST*	mg L ⁻¹	9.253±802	6.330±578	8.357±926	23.413±1236	20.900±2252
STV*	mg L ⁻¹	1670±544	1.077±15	880±372	2.840±231	1797±133
STF*	mg L ⁻¹	7.583±1.285	5.253±493	7.477±560	20.573±1086	19.103±2297
SST*	mg L ⁻¹	16±2	111±13	230±75	5.025±474	4.433±317
SSV*	mg L ⁻¹	11±4	46±30	125±41	1.480±155	1.277±106
SSF*	mg L ⁻¹	5±3	65±42	105±30	3.545±322	3.157±211

*SH - Substâncias húmicas, ST - Sólidos Totais, STF - Sólidos Totais Fixos, STV - Sólidos Totais Voláteis, SST - Sólidos Suspensos Totais, SSF - Sólidos Suspensos Fixos, SSV - Sólidos Suspensos Voláteis.

Avaliação da toxicidade do lixiviado tratado

A Tabela 5 apresenta os valores de toxicidade aguda para o lixiviado pós BRM_{LEV} tratado por POA.

Tabela 5: Toxicidade aguda para o lixiviado pós tratado por POA.

Amostra	Toxicidade aguda (CE ₅₀) (%)	
	15 min	30 min
Permeado BRM _{LEV}	29,80	27,55
Pós UV/pH 3	20,43	14,73
Pós UV/H ₂ O ₂ (+/-)	0,30	0,21
Pós H ₂ O ₂ /Fe	4,93	2,45
Pós H ₂ O ₂ /Fe/UV	33,57	21,64

De acordo com os resultados, notou-se que o efluente pós BRM_{LEV} possui toxicidade bastante acentuada (≤ 81,9%). Observou-se ainda que, dentre as técnicas de POA investigadas, essas não foram capazes de remover toxicidade do efluente. Este fato pode ser associado ao fato de que o agente oxidante pode contribuir na formação de subprodutos tóxicos, como por exemplo, a elevada concentração de H₂O₂ pode gerar concentrações residuais no fim do processo. Além disso, o baixo pH pode auxiliar na produção de compostos intermediários durante o processo de degradação. (SCOTT e OLLIS, 1995). Observou-se também que o efluente do processo UV/H₂O₂ apresentou toxicidade mais elevada em comparação com as demais técnicas. Isto se deve ao fato deste tipo de POA utilizar um oxidante e radiação UV sem a adição de um catalisador, fazendo com que a concentração de H₂O₂ residual no fim do processo seja elevada em função da reatividade não eficaz deste reagente. Segundo Huang e Wang (2007) é relevante a consideração da toxicidade quando são aplicadas técnicas de POA devido ao risco ambiental. Dessa forma, considera pertinente a necessidade de remoção deste passivo antes da destinação final deste efluente no meio natural.

CONCLUSÃO

O lixiviado pós BRM_{LEV} apresentou DQO persistente significativa, o que torna necessário o polimento deste efluente antes de sua destinação final. Os processos oxidativos avançados pelo reagente de Fenton e Foto-Fenton se mostraram eficazes no polimento de lixiviado tratado por BRM_{LEV} com foco na remoção de compostos orgânicos persistentes. A catálise da reação pelo efeito dos sais de ferro, além de elevar a eficiência do processo nesta aplicação, reduziu o tempo de reação consideravelmente. O auxílio da radiação UV permitiu um ganho de eficiência em torno de 7%, além de uma redução moderada do tempo de oxidação dos compostos orgânicos (eficiência de remoção em 30 min próxima da máxima). A otimização dos processos através da análise multivariada, quando se objetiva a viabilidade técnica-econômica, se mostrou fundamental em processos que envolvem a variação de fatores condicionantes sobre a variável resposta. Por fim, dentre as técnicas de POA investigadas, essas não foram capazes de remover toxicidade do efluente.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CEFET-MG (Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais) pelo apoio e contrapartida na pesquisa, à FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais) e ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo fomento concedido.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 22 ed. Washington: American Public Health Association, 2012.
2. BRASIL. Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT:NBR 15411-3: Ecotoxicologia aquática - Determinação do efeito inibitório de amostras de água sobre a emissão de luz de *Vibrio fischeri* (Ensaio de bactéria luminescente) - Parte 3: Método utilizando bactérias liofilizadas. Brasil, 2006.
3. FERREIRA, S.L.C.; SANTOS, W.N.L.; QUINTELLA, C.M.; NETO, B.B.; BOQUE-SENDRA, J.M. Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry. *Talanta*, v.63, p.1061-1067, 2004.
4. FROLUND, B.; GRIEBE, T.; NIELSEN, P.H. Enzymatic activity in the activated-sludge floc matrix. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v.43, n.4, p.755-61, 1995.
5. GEWEHR, A. G. et al. Aplicação da metodologia de superfície de resposta no tratamento de lixiviado de aterro sanitário utilizando processo Fenton. In: *Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos*. 20. 2013, Bento Gonçalves. Bento Gonçalves: ABRH, p.1-8., 2013.
6. GOMES, R.F. Efeito do pH no desempenho de biorreator com membrana inoculado com biomassa leveduriforme (*Saccharomyces cerevisiae*) aplicado ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário. 2016. 105p. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.
7. HUANG, X.; WANG, X.M. Toxicity change patterns and its mechanism during the degradation of nitrogen-heterocyclic compounds by O₃/UV. *Chemosphere*, 69, p.747-754, 2007.
8. KANG, K.H.; SHIN, H.S.; PARK, H. Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications. *Water Research*, v.36, p.4023-4032, 2002.
9. KIM, S.M.; GEISSEN, S.U.; VOLGELPOHL, A. Landfill leachate treatment by a photoassisted Fenton reaction. *Water Science and Technology*, v.35, n.4, p.239-249, 1997.
10. KUO, W.G. Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. *Water Research*, v.26, n.7, p.881-886, 1992.
11. LANGE, L. C.; ALVES, J. F.; AMARAL, M. C. S.; MELO JUNIOR, W. R. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente de Fenton. *Revista Sanitária e Ambiental*, v.11, n.2, 2006.
12. LOWRY, O.H.; ROSENBOUGH, N.J.; FARR, R.L.; RANDALL, R.J. Protein measurement with the Folin phenol reagent. *Journal of Biological Chemistry*, v.193, p.265-275, 1951.
13. MORAVIA, W.G. Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de processo oxidativo avançado conjugado com sistema de separação por membranas. 2010. 265p. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.
14. 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.

15. NETO, B.B; SCARMINIO, I.S; BRUNS, R.E. *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. Campinas, Editora da Unicamp, 401p., 2003.
16. NOGUEIRA, R.P.F.; OLIVEIRA, M.C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. *Talanta (Oxford)*, v.66, n.1, p.86-91, 2005.
17. REIS, B.G. Avaliação da eficiência de processos avançados na remoção de toxicidade de lixiviado de aterro sanitário. 2014. 152p. Dissertação (Mestrado, em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.
18. SCOTT, J. P.; OLLIS, D. F. Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations. *Environmental Progress*, v.14, n.2, p.88-103, 1995.
19. SILVA, C.E.; LANGE, L.C.; AMARAL, M.C.S.; ARTHUZO, P.P. Aplicação dos processos Fenton e Foto-Fenton no tratamento de percolados de aterros sanitários. XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2006.