

II-123 - APLICAÇÃO DE PROCESSO FOTOQUÍMICO NA REDUÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DO LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

Paulo Mayovtch Martins⁽¹⁾

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

Suely da Silva Rodrigues

Mestre em e Ciência e tecnologia Ambiental pela Universidade Estadual da Paraíba.

Fernando Fernandes Vieira

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

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

Geralda Gilvânia Cavalcante

Professora Doutora do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - DESA. Centro de Ciências e Tecnologia - CCT Universidade Estadual da Paraíba - UEPB

Endereço⁽¹⁾: Rua Santo Antonio, 446 – Centro – Esperança – Paraíba – CEP: 58135-000 – Brasil – Tel: (83)9147-8004 – e-mail: 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 67%.

PALAVRAS-CHAVE: Matéria orgânica, DQO, Processo Oxidativos.

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 (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:

- A influência da variação da intensidade da radiação ultravioleta e do tempo nos processos
- A influencia da variação da concentração do H_2O_2 no processo;
- 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 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 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.

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.

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

Inicialmente foi proposto um planejamento experimental fatorial completo com pontos centrais para cada 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
H ₂ O ₂ /UV	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Concentração de H₂O₂ ✓ Tempo ✓ Taxa de Radiação Ultravioleta

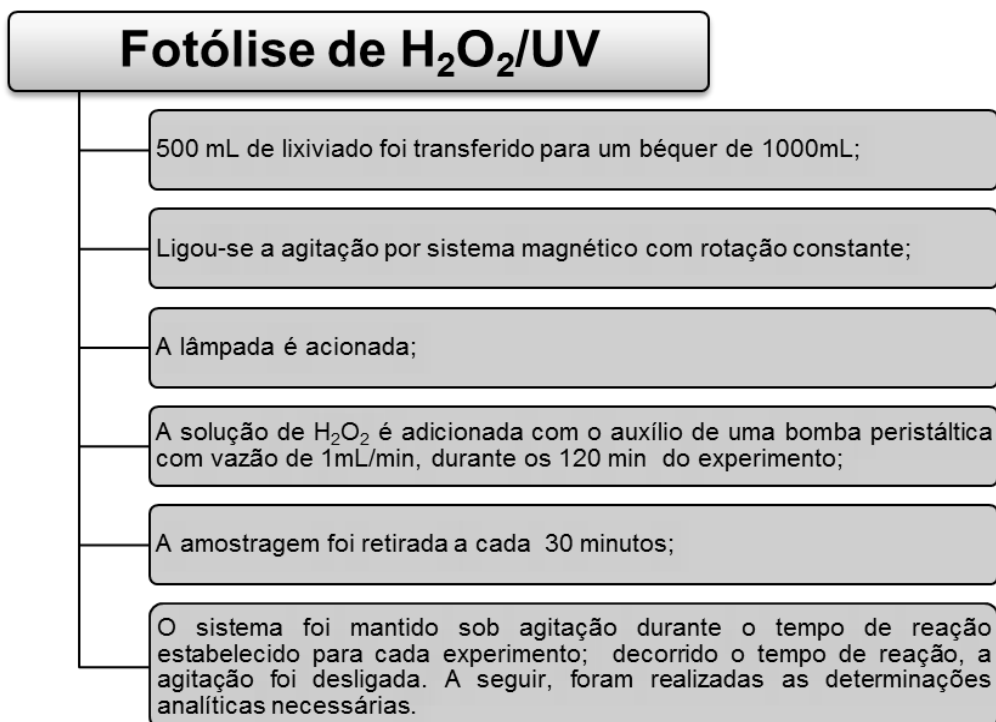
Estas variáveis foram estudadas em dois níveis, sendo realizado um planejamento 2³ com pontos centrais em triplicata. Observando a Tabela 2 verificamos os níveis experimentais e os respectivos valores das variáveis.

Tabela 2: Níveis das variáveis estudadas no planejamento 2³ para o processo H₂O₂/UV

Variáveis	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
Tempo	1h	1,5h	2h
H ₂ O ₂	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 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.

Figura 2: Fluxograma do procedimento experimental utilizando o processo H₂O₂/UV



O tratamento estatístico dos dados foram realizados, com o auxílio do software estatístico Minitab, no qual foi gerado o gráficos de pareto, tabela de efeitos e tabela ANova.

RESULTADOS DA PRIMEIRA ETAPA

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. 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 observados na Tabela 3:

Tabela 3: Matriz do planejamento experimental para o processo H₂O₂/UV

Ensaio	H ₂ O ₂	UV	TEMPO	(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 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.

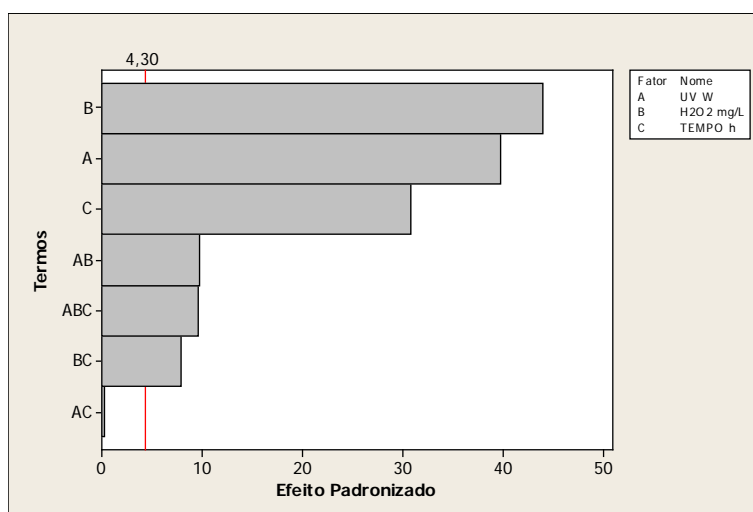


Figura 2: Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta eficiência de remoção de DQO com $\alpha = 0,05$ para o processo H_2O_2/UV .

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
Constante		0,51111	0,001469	347,97	0,000
H_2O_2	-0,11652	-0,05826	0,001469	-39,67	0,001
UV	-0,12883	-0,06442	0,001469	-43,86	0,001
T 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
$H_2O_2*Tempo$	-0,00076	-0,00038	0,001469	-0,26	0,820
UV*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. Observando a tabela de efeitos verificamos que do ponto de vista estatístico o único fator que aumentaria a resposta, 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 2:

Com base nos efeitos significativos do modelo foi possível determinar um modelo matemático linear, que é mostrado na equação 2:

$$\hat{y} = -0,05826 x_1 - 0,06442 x_2 - 0,04524 x_3 - 0,01428 x_1 x_2 - 0,00038 x_1 x_3 + 0,01159 x_2 x_3 - 0,01404 x_2 x_3 \quad (2)$$

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, propomos um modelo cinético de primeira ordem: $\ln\left(\frac{C_{A_2}}{C_A}\right) = kt$.

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 H₂O₂/UV

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 verifica-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 3.

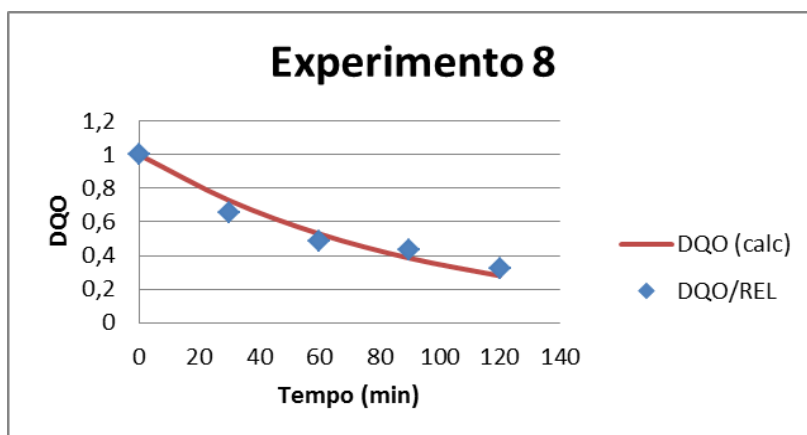


Figura 3: Gráfico da relação entre os valores de DQO do modelo com os valores experimentais para o processo H₂O₂/UV do lixiviado

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 6:

Tabela 6: Análise de variância (ANOVA) para o processo H₂O₂/UV

Fonte de Variação	Soma Quadrática	GL	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 4, 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 eficiência de remoção de matéria orgânica do experimento 8 partindo da DQO inicial do lixiviado de $17.698 \text{ mgO}_2\text{L}^{-1}$ para a final de $5.859 \text{ mg O}_2\text{L}^{-1}$, Esta com a 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.

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 67% de decaimento. Tal experimento possui o maior nível de radiação, concentração de H_2O_2 e Tempo.



Figura 4: Grafico da taxa de remoção de DQO da matriz do planejamento Fatorial para o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ do lixiviado

Fixando os valores da dosagem H_2O_2 podem-se analisar os resultados da interação da radiação ao longo do tempo, observando a figura 5 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.

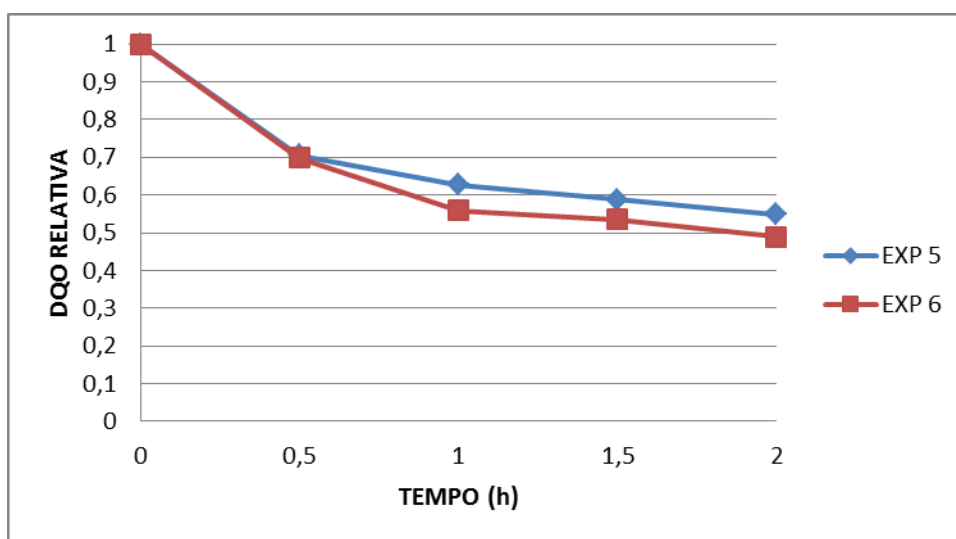


Figura 5: Gráfico da taxa de remoção de DOQ para os ensaios com 50mg/L de H_2O_2 para o processo H_2O_2/UV do lixiviado

De acordo com a figura 6 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.

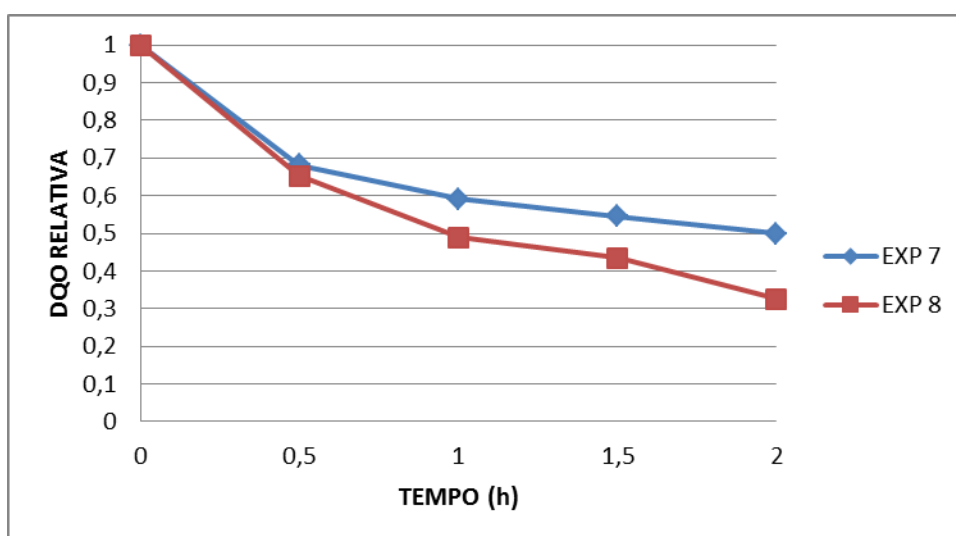


Figura 6: Gráfico da taxa de remoção de DOQ para os ensaios com 100mg/L de H_2O_2 para o processo H_2O_2/UV do lixiviado

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 os 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

As aplicações da fotólise do peróxido de hidrogênio, no lixiviado apresentam percentual de remoção de DQO bem próximos com 67%.

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.

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/UFGM, 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. 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.
5. SISINNO, C.L.S. et al. Resíduos Sólidos, Ambiente e Saúde: uma visão multidisciplinar. Rio de Janeiro: Editora FIOCRUZ, p. 62, 2002.
6. 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.