

# Fotocatálise solar por UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no tratamento de lixiviado de aterro sanitário aliado ao uso de inibidor na remoção de DQO e cor

*Solar photocatalysis for UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in landfill leachate treatment ally to inhibitor use in COD and color removal*

- ▶ **Data de entrada:**  
29/06/2016
- ▶ **Data de aprovação:**  
18/10/2016

Arthur Marinho Cahino\* / Elisângela Maria Rodrigues Rocha

DOI:10.4322/dae.2017.006

## Resumo

Os processos oxidativos avançados (POA) surgem como alternativa ao tratamento de efluentes recalcitrantes, como lixiviados de aterros sanitários, devido a sua eficácia e boa relação de custo-benefício. Avaliou-se a eficiência do processo de fotocatalise homogênea solar por UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como tratamento do lixiviado oriundo do Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa (PB). Utilizaram-se planejamentos fatoriais para analisar as variáveis interferentes no processo e encontrar as melhores eficiências em termos de DQO e cor. Realizaram-se três etapas e as variáveis estudadas foram: concentração do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, concentração do inibidor da reação do peróxido de hidrogênio, tempo e pH. Em termos de DQO, a remoção média foi de 20%, provavelmente devido à interferência do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Quanto à cor, a remoção média foi de 60%. Os resultados encontrados demonstram a capacidade de degradação da matéria orgânica e a cor do lixiviado pelo processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, porém precisam ser melhor estudados, visando à otimização do processo.

**Palavras-chave:** Fotocatálise solar. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Lixiviados de aterro sanitário. Remoção de DQO.

## Abstract

*The advanced oxidation processes (AOP) appears as an alternative to the treatment of recalcitrant wastewater, such a landfills leachate, due its efficiency and good cost-benefit. The efficiency of homogeneous solar photocatalysis process with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was evaluated as a treatment of leachate from the Metropolitan Landfill of João Pessoa (PB). The factorial design was applied to analyze the confounding variables of the process and find out the best efficiencies in terms of COD and color. It was performed in three stages and the variables studied were: concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, concentration of the inhibitor reaction of hydrogen peroxide, time and pH. In terms of COD, the average removal was 20%, probably due to interference of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Regarding color, the average removal was 60%. The results show the degradation capability of organic matter and color on landfill leachate by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process, but needs to be further investigated in order to optimize the process.*

**Keywords:** Solar photocatalysis. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Landfill leachate. COD removal.

Arthur Marinho Cahino\* – Graduado em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal da Paraíba. Mestrado em andamento no Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis (PPGER/UFPB).

Elisângela Maria Rodrigues Rocha – Professora Adjunta II do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, da Universidade Federal da Paraíba (Campus I). Membro Efetivo do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental (PPGECAM/UFPB).

\*Endereço para correspondência: Departamento de Engenharia Civil e Ambiental - Cidade Universitária, João Pessoa, Paraíba, CEP: 58051-900. Tel.: (83) 3216-7200. E-mail: arthur\_jpa@hotmail.com.

## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico, que ficou consolidado na Revolução Industrial, ocorrida no século XVIII, culminou com o crescimento das metrópoles e a mudança nos hábitos da sociedade, favoreceu o aumento da quantidade e da variedade dos resíduos gerados em virtude do desenvolvimento de técnicas para processamento de matérias primas, causando graves problemas para a humanidade e para o meio ambiente (FIOREZE, 2014).

As grandes metrópoles, sejam elas brasileiras ou mundiais, já possuem aterros sanitários, para onde, na maioria das vezes, são destinados os resíduos sólidos urbanos que, por sua vez, quando entram em contato com água (proveniente principalmente das chuvas), carregam esses detritos formando o lixiviado, que é um líquido escuro de composição bastante complexa e que apresenta um sério problema ambiental devido ao seu alto potencial de contaminação (COSTA et al., 2011; MANNARINO et al., 2011).

A composição diversificada e complexa é considerada uma das principais dificuldades no tratamento de lixiviado por processos convencionais de tratamento, como, por exemplo, os processos biológicos, indicado apenas para lixiviados com alto grau de biodegradabilidade (MORAVIA, 2010).

Tais dificuldades foram abordadas por Kurniawam et al. (2006), que ao estudarem o tratamento do lixiviado a partir de processos físico-químicos concluíram que nenhuma técnica aplicada individualmente é eficiente na remoção de compostos recalcitrantes do lixiviado. Para lixiviados com baixo grau de biodegradabilidade, os métodos físico-químicos têm sido sugeridos em virtude da necessidade de um tratamento mais agressivo para a redução do teor de matéria orgânica dissolvida por meio de reagentes químicos com alto poder de degradação (MARTTINEN et al., 2002 apud MORAVIA, 2010).

Uma alternativa promissora que vem sendo estudada são os processos oxidativos avançados (POA), que se baseiam na oxidação de contaminantes resistentes à degradação por meio da geração de radicais hidroxila, acarretando na quebra compostos orgânicos recalcitrantes em moléculas menores (BRITO, 2014).

Entre os POA, tem-se a fotocatalise solar, que utiliza a radiação UV combinada com catalisadores químicos para degradar a matéria orgânica recalcitrante por meio de reações químicas. Robert e Malato (2002) afirmam que a utilização de processos baseados no aproveitamento da radiação UV solar no tratamento de águas residuárias é um importante fator na redução de custos do processo.

A fotocatalise que combina a radiação UV e a fotólise do  $H_2O_2$  é um POA que tem sido aplicado com sucesso no tratamento de efluentes, devido ao custo acessível do oxidante,  $H_2O_2$ , para produzir radicais hidroxilas que tendem a mineralizar boa parte da matéria orgânica presente em meios aquosos sem a conversão direta em lodo, constituindo mais uma vantagem dessa tecnologia (KASIRI e KATHAEE, 2011; SHU et al., 2006; ROCHA et al., 2010).

A determinação da concentração ótima de peróxido a ser utilizada é fundamental para a eficiência do processo. Altas concentrações de peróxido de hidrogênio geram um residual que, além de representar gasto desnecessário, interfere na geração de radicais hidroxila e na análise da DQO por consumir agentes de oxidação tais como  $K_2Cr_2O_7$ , conduzindo assim a superestimação das medições (LEE et al., 2011; KANG et al., 1999). Pesquisadores afirmam que, além da interferência causada pelo peróxido de hidrogênio, íons cloretos e nitritos têm a capacidade de reduzir a quantidade de dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) utilizada na reação da DQO (LEE et al., 2011; TALINLI e ANDERSON, 1992).

Com o objetivo de reduzir as interferências do peróxido residual, pesquisadores têm estudado a utilização de inibidores como uma maneira de cessar a reação do peróxido e a consequente formação de radicais hidroxila (KAMMRADT, 2004; SOBREIRA, 2009; MOTA, 2010; SANTOS et al., 2012; SOUZA, 2011; FERNANDES, 2015).

Em seus estudos, Kammradt (2004) utilizou a enzima catalase para cessar a atividade do peróxido em virtude da sua eficiência elevada. Esse tipo de enzima, porém, possui um custo financeiro elevado, tornando inviável sua utilização para realizar grande quantidade de experimentos.

Fernandes (2015) empregou diversos tipos de processos oxidativos avançados no tratamento do fármaco propranolol e removeu o peróxido residual por meio da adição de 307 mg sob agitação de bissulfito de sódio ( $\text{NaHSO}_3$ ), com remoção confirmada por meio de fita indicadora de peróxido da marca Merckoquant.

A pesquisa visou avaliar a eficiência do processo de fotocatalise homogênea solar ( $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) aplicado ao pós-tratamento do lixiviado do Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa (PB), investigando as variáveis independentes: concentração de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), pH, tempo de reação e concentração ótima do inibidor bissulfito de sódio, na variável resposta do processo em termos de remoção de DQO e cor.

## 2 METODOLOGIA

### 2.1 Análises físico-químicas

As coletas do lixiviado foram feitas na lagoa facultativa do Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa (coordenadas geográficas  $7^\circ 13' 08,39''$  S e  $34^\circ 57' 48,58''$  O) com o auxílio da Em-

presa Municipal de Limpeza Urbana (EMLUR). O referido aterro está situado na zona metropolitana do município de João Pessoa e possui sistema de coleta e tratamento do lixiviado por sistemas de lagoas de estabilização.

Na caracterização do lixiviado inicial ao processo foram estudados: pH, turbidez, condutividade, alcalinidade total, amônia, nitrato, cloretos,  $\text{DBO}_5$ , DQO de acordo com Standard Methods (APHA, 2005). Para amostras fototratadas por  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  solar, foram realizadas as análises de DQO (APHA, 2005), peróxido residual (MENDHAM et al., 2011) e cor, que foi determinada por meio da comparação das amostras com padrões de platina-cobalto (ABNT, 2005) em diferentes concentrações.

### 2.2 Procedimento experimental

#### a) Fotocatálise solar

Utilizou-se o planejamento  $2^3$  com ponto central e Delineamento Composto Central do tipo Rotacional (DCCR) nas etapas 1 e 2, as quais foram realizadas, respectivamente, em março e abril de 2015, quando foi registrada radiação solar média de  $600 \text{ KJ}/\text{m}^2$ , segundo dados do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). Realizou-se também a fotólise do lixiviado inicial em termos de DQO e cor.

As variáveis independentes: pH, concentração do  $\text{H}_2\text{O}_2$  e o tempo de exposição ao sol. As condições estudadas foram determinadas a partir de etapas realizadas anteriormente. Os diagramas de Pareto para avaliação dos efeitos das variáveis e suas interações foi realizado com o software Statistica 7. As condições aplicadas nos referidos experimentos estão descritas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Condições aplicadas nos experimentos com planejamento fatorial DCCR

| Condições |                                                     | -1.681 | -1   | 0    | +1   | +1.681 |
|-----------|-----------------------------------------------------|--------|------|------|------|--------|
| Etapa 1   | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg.L <sup>-1</sup> ) | 954    | 1909 | 2863 | 3818 | 4773   |
|           | Tempo (min)                                         | 79     | 120  | 180  | 240  | 281    |
|           | pH                                                  | 5,32   | 6    | 7    | 8    | 8,68   |
| Etapa 2   | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg.L <sup>-1</sup> ) | 1741   | 2015 | 2418 | 2821 | 3096   |
|           | Tempo (min)                                         | 79     | 120  | 180  | 240  | 281    |
|           | pH                                                  | 5,32   | 6    | 7    | 8    | 8,68   |

### b) Uso do inibidor no final do processo

Com o objetivo de reduzir a interferência do peróxido residual na variável resposta (DQO) após o processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, realizou-se uma etapa 3, em setembro de 2015, em que se aplicou o inibidor, bissulfito de sódio (NaHSO<sub>3</sub>), após a realização do experimento. O inibidor foi adicionado sob agitação em diferentes concentrações de acordo com planejamento fatorial 2<sup>3</sup> com ponto central. Para esse planejamento, buscou-se determinar a maior eficiência para o tratamento do lixiviado proveniente do aterro sanitário de João Pessoa variando o pH, concentração do peróxido e a concentração do inibidor. O tempo de exposição a radiação foi fixado em 120 minutos. A remoção do peróxido foi verificada por meio de análise titulométrica (KANG et al., 1999). A DQO do bissulfito de sódio em cada uma das concentrações estudadas foi realizada de modo a subtrair o seu valor na DQO das amostras fototratadas. As condições aplicadas no experimento estão descritas na Tabela 2.

**Tabela 2.** Condições aplicadas nos experimentos com planejamento fatorial DCCR

| Condições |                                                     | -1   | 0    | +1   |
|-----------|-----------------------------------------------------|------|------|------|
| Etapa 3   | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg.L <sup>-1</sup> ) | 1756 | 2926 | 4097 |
|           | pH                                                  | 5    | 7    | 9    |
|           | NaHSO <sub>3</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )            | 1250 | 2500 | 3750 |

## 3 RESULTADOS

### 3.1 Caracterização físico-química das amostras de lixiviado

A caracterização da amostra bruta oriunda do aterro está apresentada na Tabela 3.

**Tabela 3.** Caracterização da amostra bruta

| Parâmetros                                                  | Março/2015 | Abril/2015 | Setembro/2015 | Média (±DP)         |
|-------------------------------------------------------------|------------|------------|---------------|---------------------|
| pH                                                          | 7,99       | 7,70       | 7,67          | 7,79 (±0,18)        |
| Condutividade elétrica (mS.cm <sup>-1</sup> )               | 14,47      | 8,56       | 8,42          | 10,48 (±3,45)       |
| Alcalinidade Total (mg CaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> ) | 5.400,00   | 5.950,00   | 5.900,00      | 5.750,00 (±304,14)  |
| Amônia (mg N-NH <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )             | 563,93     | 974,30     | 968,82        | 835,68 (±235,36)    |
| Cloretos (mg Cl.L <sup>-1</sup> )                           | 4.248,00   | 3.248,99   | 2.082,67      | 3.193,22 (±1083,74) |
| DBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )      | 378,00     | 804,00     | 908,00        | 696,67 (±280,83)    |
| DQO (mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )                   | 3.513,31   | 3.811,08   | 4768,30       | 4.030,90 (±655,74)  |
| DBO <sub>5</sub> /DQO                                       | 0,10       | 0,21       | 0,19          | 0,17 (±0,06)        |

O nível de biodegradabilidade de uma efluente pode ser indicado pela razão DBO<sub>5</sub>/DQO, Castilhos Jr. et. al., (2006), conforme Tabela 4.

**Tabela 4.** Classificação dos aterros quanto ao nível de biodegradabilidade

| Razão DBO <sub>5</sub> /DQO       | Classificação                |
|-----------------------------------|------------------------------|
| DBO <sub>5</sub> /DQO > 0,5       | Aterro novo e instável       |
| 0,1 < DBO <sub>5</sub> /DQO < 0,5 | Aterro moderadamente estável |
| DBO <sub>5</sub> /DQO < 0,1       | Aterro antigo e estável      |

Fonte: CASTILHOS JR et al., 2006

Dessa forma, a partir dos resultados da razão DBO<sub>5</sub>/DQO apresentados na tabela 4, pode-se classificar o Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa como moderadamente estável, devido à baixa biodegradabilidade do lixiviado daquele aterro. Lixiviados de baixa biodegradabilidade não são viáveis para tratamento biológico (MASSAROTTO, 2010; MORAVIA, 2007).

Os altos teores de amônia são prejudiciais ao tratamento biológico realizado nas estações de tratamento, pois são nocivos às bactérias utilizadas na degradação e na estabilização de substratos. Além disso, a amônia livre ( $\text{NH}_3$ ) dissolvida na água pode ser tóxica aos peixes e microrganismos, sendo necessária a aplicação de tratamentos específicos para a remoção desse poluente (AMARAL, 2009; MOURA, 2008; RODRIGUES, 2004).

As concentrações de íons cloretos superiores a 2600 mg  $\text{Cl}^- \cdot \text{L}^{-1}$  presentes no lixiviado podem causar uma série de interferências nas análises físico-químicas. Por isso, seus valores devem ser levados em consideração ao planejar um experimento (SOUTO, 2009).

Moravia (2007) encontrou valores de alcalinidade próximos a 7000 mg  $\cdot \text{L}^{-1}$  e concluiu que esse valor elevado está associado à presença de resíduos da construção e demolição, que contém gesso, cimento e cal, e pode fazer com que a alcalinidade do lixiviado aumente.

Os altos valores de condutividade verificados no lixiviado estudado corroboram os valores encontrados

por Massarotto (2010), que estudou lixiviados com alto e baixo grau de biodegradabilidade, encontrando, respectivamente 11,80 e 15,60  $\text{ms} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Quanto aos valores de desvio padrão, os resultados encontrados pouco variaram em relação a sua média, ou seja, foram poucos os erros associados. Os resultados permitem concluir que o lixiviado necessita ser submetido a processos avançados e/ou combinados de tratamento que aumentem a sua biodegradabilidade.

#### a) Fotocatálise solar

Os melhores resultados obtidos na etapa da fotólise foram de 18% e 16% de eficiência de remoção de DQO e cor, respectivamente, o que comprovou a necessidade de adicionar um agente oxidante para acelerar a produção de radicais hidroxila e melhorar a eficiência do processo fotocatalítico. A eficiência do processo de  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  na remoção de DQO e cor do lixiviado está apresentada na Tabela 5.

**Tabela 5.** Eficiência de remoção de DQO e cor nos experimentos de fotocatálise solar

| Amostras | Etapa 1                |       |      |         |         | Etapa 2                |       |      |         |         |
|----------|------------------------|-------|------|---------|---------|------------------------|-------|------|---------|---------|
|          | $\text{H}_2\text{O}_2$ | Tempo | pH   | DQO (%) | Cor (%) | $\text{H}_2\text{O}_2$ | Tempo | pH   | DQO (%) | Cor (%) |
| 1        | 1909                   | 120   | 6,00 | 5,41    | 55,36   | 2015                   | 120   | 6,00 | -8,85   | 45,32   |
| 2        | 1909                   | 120   | 8,00 | 4,94    | 44,51   | 2015                   | 120   | 8,00 | 2,14    | 35,52   |
| 3        | 1909                   | 240   | 6,00 | 5,78    | 60,16   | 2015                   | 240   | 6,00 | -1,22   | 47,70   |
| 4        | 1909                   | 240   | 8,00 | -0,73   | 43,89   | 2015                   | 240   | 8,00 | 8,47    | 37,26   |
| 5        | 3818                   | 120   | 6,00 | 16,13   | 67,84   | 2821                   | 120   | 6,00 | -12,23  | 49,40   |
| 6        | 3818                   | 120   | 8,00 | 1,31    | 67,08   | 2821                   | 120   | 8,00 | 8,74    | 46,29   |
| 7        | 3818                   | 240   | 6,00 | 12,91   | 67,84   | 2821                   | 240   | 6,00 | -12,42  | 56,56   |
| 8        | 3818                   | 240   | 8,00 | 2,90    | 60,59   | 2821                   | 240   | 8,00 | -10,08  | 49,78   |
| 9        | 954                    | 180   | 7,00 | 26,04   | 43,89   | 1741                   | 180   | 7,00 | -3,41   | 34,78   |
| 10       | 4773                   | 180   | 7,00 | 58,23   | 64,42   | 3096                   | 180   | 7,00 | 6,18    | 47,68   |
| 11       | 2863                   | 79    | 7,00 | 27,74   | 53,81   | 2418                   | 79    | 7,00 | 3,09    | 42,58   |
| 12       | 2863                   | 281   | 7,00 | 17,66   | 49,91   | 2418                   | 281   | 7,00 | 4,04    | 44,98   |
| 13       | 2863                   | 180   | 5,32 | 17,89   | 66,22   | 2418                   | 180   | 5,32 | 12,51   | 54,85   |
| 14       | 2863                   | 180   | 8,68 | 10,95   | 46,38   | 2418                   | 180   | 8,68 | -38,27  | 32,18   |
| 15       | 2863                   | 180   | 7,00 | 19,60   | 55,93   | 2418                   | 180   | 7,00 | 8,28    | 45,28   |
| 16       | 2863                   | 180   | 7,00 | 17,91   | 58,05   | 2418                   | 180   | 7,00 | 1,74    | 44,98   |
| 17       | 2863                   | 180   | 7,00 | 18,15   | 56,99   | 2418                   | 180   | 7,00 | 16,92   | 45,58   |

Quanto à remoção de cor, a eficiência máxima foi obtida nas amostras 5 e 7, com remoção de 67,84% na etapa 1, quando se utilizou pH 6 e 3818 mg.L<sup>-1</sup> de concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A diferença entre as duas amostras está no tempo de reação. Para a amostra 5 foram necessários 120 minutos, enquanto para a amostra 7 foram necessários 240 minutos de reação. Na etapa 2, a eficiência máxima de remoção de cor foi de 56,56% (amostra 7) quando manteve-se o mesmo pH e tempo de reação da etapa 1, mas uma concentração de

2821 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, menor do que a utilizada na etapa anterior. Massarotto (2010) utilizou o processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com radiação artificial em lixiviados e obteve 97% de eficiência de remoção de cor quando utilizou 6000 mg.L<sup>-1</sup> e lâmpada com 15 W de potência. Os resultados encontrados por Massarotto (2010) podem ser atribuídos à utilização de radiação artificial, que potencializa o processo. A remoção de cor para a etapa 1 foi notada visualmente, como é mostrado na Figura 1.



**Figura 1.** Comparação visual da cor entre amostras fototratadas da etapa 1. Fonte: Acervo pessoal, 2015.

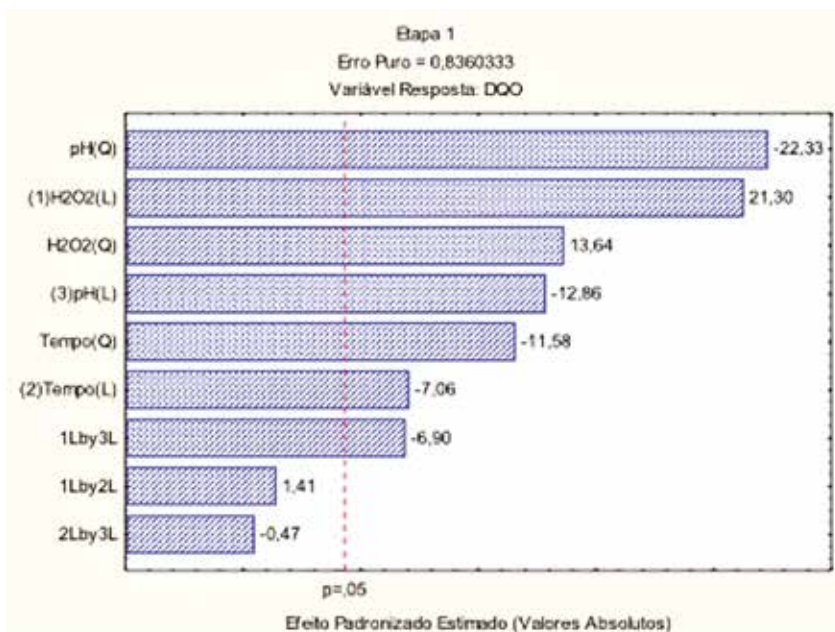
A eficiência máxima de DQO foi de 58,23% (amostra 10) para a etapa 1 quando se utilizou 4773 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em 180 minutos de reação solar e pH 7, enquanto na etapa 2 obteve-se apenas 16,92% (amostra 17) quando se utilizou a 2418 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, mesmo pH e tempo da etapa 1.

Verificou-se que, após o tratamento utilizando radiação UV solar combinada com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, de uma forma geral houve uma boa remoção de cor do lixiviado fototratado, porém o mesmo comportamento não ocorreu na remoção da matéria orgânica recalcitrante, em termos de DQO. Massarotto (2010) apresentou os mesmos problemas em seu trabalho e citou a recalcitrância do lixiviado como possível explicação para os seus resultados.

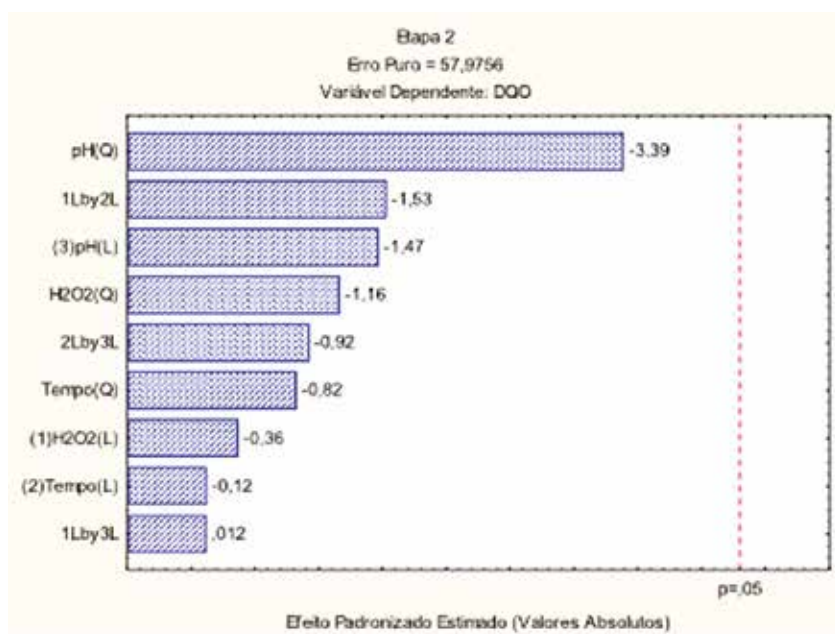
Os resultados encontrados permitiram notar que o processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> remove a cor de maneira mais satisfatória em pH ácido. Em pH alcalino, o processo é mais eficiente para remover a carga orgânica, em termos de DQO. Em pH ácidos, pode estar ocorrendo a degradação da matéria orgânica e a posterior recombinação de radicais formando novos compostos que conferem DQO.

Como obtiveram-se baixos valores de remoção de DQO, fez-se uma análise entre as variáveis independentes estudadas a partir do diagrama de Pareto (Figuras 2 e 3), o qual permitiu determinar as variáveis significativas, classificar seus efeitos como positivos ou negativos e avaliar o efeito das variáveis e das interações entre as variáveis na resposta do estudo.





**Figura 2.** Diagrama de Pareto das variáveis independentes investigadas na etapa 1 em relação à variável DQO



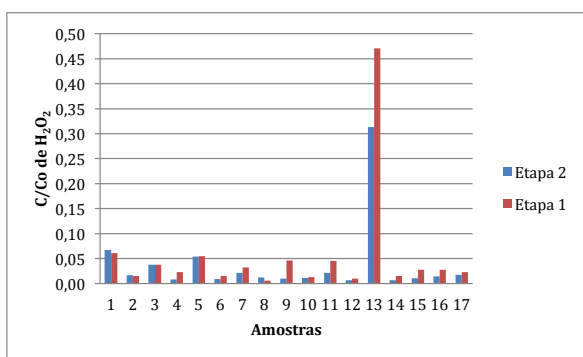
**Figura 3.** Diagrama de Pareto das variáveis independentes investigadas na etapa 2 em relação à variável DQO

Apenas a etapa 1 teve variáveis estatisticamente significativas. A diminuição na faixa de concentrações de  $H_2O_2$  utilizada pode explicar a falta de significância das variáveis estudadas na etapa 2, já que essa foi a única variável modificada de uma etapa para outra.

Na etapa 1, todos os parâmetros quadráticos da solução apresentaram significância estatística, e apenas dois parâmetros lineares não apresentaram significância estatística. O efeito negativo do pH e da concentração de  $H_2O_2$  significa que a eficiência de degradação da matéria orgânica aumenta 22,33% e 3,53%, respectivamente, quando se passa do nível superior para o nível inferior dessa variável.

O efeito positivo do parâmetro linear concentração de  $H_2O_2$  significa que a remoção de DQO aumentou 21,30% respectivamente, quando se passa do nível inferior para o superior de acordo com o planejamento experimental descrito na Tabela 5. O efeito negativo da concentração de  $H_2O_2$  significa que a eficiência de degradação da matéria orgânica aumenta 4,99% quando se passa do nível superior para o nível inferior dessa variável.

O decaimento da concentração de  $H_2O_2$  residual nas duas etapas realizadas também foi analisado (Fig. 4).



**Figura 4.** Concentração de  $H_2O_2$  nas etapas 1 e 2

Observou-se que o oxidante ( $H_2O_2$ ) foi praticamente todo consumido nas amostras fototratadas, com exceção da amostra 13 (pH 5). A referida amostra (13) apresentou 66,22% e 54,85% de remoção de cor nas etapas 1 e 2, respectivamente, porém, a redução da DQO foi apenas de 17,89% e 12,51%, respectivamente para as etapas supracitadas. Massaroto (2010) explica que a ação do oxidante consegue quebrar a molécula orgânica, mas não o suficiente para ocorrer sua degradação, sendo necessário realizar novos estudos de pós-tratamentos nas moléculas orgânicas parcialmente quebradas pela oxidação do peróxido de hidrogênio.

#### b) Uso do inibidor na reação

Nesta etapa analisou-se a concentração ótima do bissulfito de sódio ( $NaHSO_3$ ) para eliminação do peróxido residual nas amostras fototratadas, a partir dos valores de redução da variável resposta (DQO) conforme Tabela 6.

**Tabela 6.** Eficiência de remoção de DQO com inibidor ( $NaHSO_4$ )

| Etapa 3 |                                |    |                                 |         |
|---------|--------------------------------|----|---------------------------------|---------|
|         | $H_2O_2$ (mg.L <sup>-1</sup> ) | pH | $NaHSO_3$ (mg.L <sup>-1</sup> ) | DQO (%) |
| 1       | 1756                           | 5  | 1250                            | 8,45    |
| 2       | 4097                           | 5  | 1250                            | -81,35  |
| 3       | 1756                           | 9  | 1250                            | 17,68   |
| 4       | 4097                           | 9  | 1250                            | 16,69   |
| 5       | 1756                           | 5  | 3750                            | 14,74   |
| 6       | 4097                           | 5  | 3750                            | -79,84  |
| 7       | 1756                           | 9  | 3750                            | -12,35  |
| 8       | 4097                           | 9  | 3750                            | 21,54   |
| 9       | 2926                           | 7  | 2500                            | 12,00   |
| 10      | 2926                           | 7  | 2500                            | 24,67   |
| 11      | 2926                           | 7  | 2500                            | 3,36    |



A eficiência máxima de remoção de DQO foi de 24,67% (amostra 10) quando se utilizou 2926 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH 7 e concentração de inibidor em 2500 mg.L<sup>-1</sup>. Ressalta-se que foram realizadas a análise do peróxido residual nas amostras fototratadas pelo método iodométrico (MENDHAM et al., 2011) comprovando a inexistência de peróxido residual após adição do inibidor.

As altas concentrações do inibidor foram utilizadas devido às altas concentrações de peróxido testadas. Apesar de inibir a reação do processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, porém, o bissulfito de sódio também interfere na análise de DQO, explicando as eficiências negativas obtidas. O bissulfito de sódio reage com o cromo presente no dicromato, formando o cromo trivalente, que é menos tóxico e considerado fonte de nutrientes para os seres vivos (BAKALIAN, 2012). Entretanto, na reação da DQO, o cromo (III) é produto da reação do dicromato com redutores de oxigênio das amostras e forma-se proporcionalmente à DQO (GRANER et al., 1998).

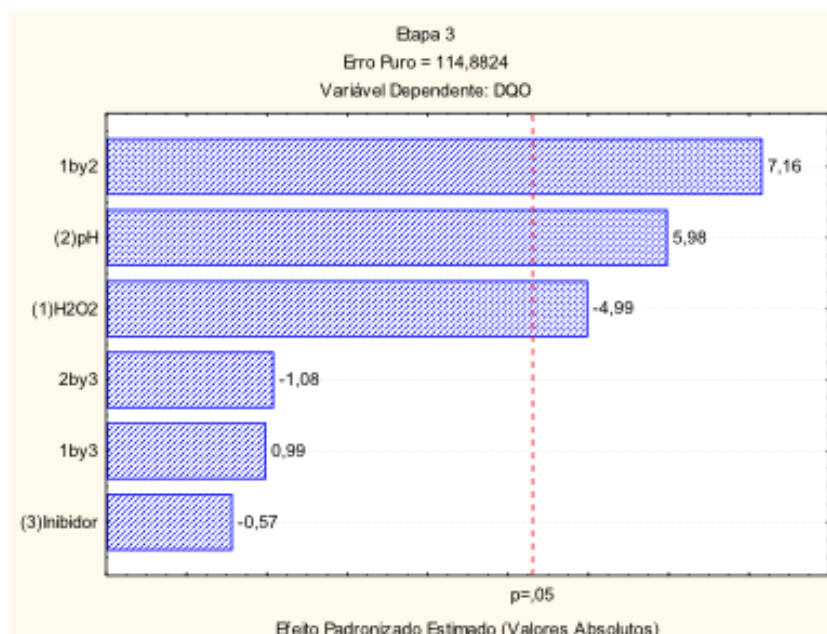
Albuquerque (2005) estudou a oxidação do metabissulfito de sódio contido em efluente de carcinicultura por meio da adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na presença e na ausência de luz UV e obteve a completa oxidação do sulfito em ambos os processos. No estudo do autor supracitado, houve a adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para neutralizar o efluente rico em metabissulfito. Na presente pesquisa, ocorre a adição do bissulfito na tentativa de neutralizar a ação do peróxido após a exposição a radiação e, assim, evitar interferências na DQO. Fernandes (2015) utilizou o processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na

degradação do fármaco propranolol. Após o procedimento fotocatalítico, foi empregado, sob agitação, o uso de 307 mg de NaHSO<sub>3</sub> para inibir a reação do oxidante que tinha concentração inicial máxima de 204,12 mg.L<sup>-1</sup>. A remoção do peróxido residual foi confirmada por meio de fita indicadora de peróxido na faixa 0 – 25 mg.L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Nos estudos supracitados, os efluentes utilizados possuíam composição simplificada, diferente do lixiviado, que possui composição variada e recalcitrante, responsável por dificultar a eficácia do processo e do uso do inibidor testado (ALBUQUERQUE, 2005; FERNANDES, 2015; SHU et al., 2006).

Em experimentos anteriores com o inibidor, utilizaram-se concentrações maiores de bissulfito de sódio, havendo considerável diminuição da quantidade do reagente na etapa 3. Mesmo assim, a concentração de inibidor utilizada ainda é muito elevada. A utilização do inibidor é importante para interromper a reação do peróxido de hidrogênio de forma simples e barata quando comparada a produtos como catalase bovina, tornando o processo mais eficiente do ponto de vista da cor, já que o bissulfito de sódio não causa interferência nesta análise. Entretanto, são necessários novos estudos para tornar eficiente o uso do inibidor na DQO, já que o NaHSO<sub>3</sub> possui composição que interfere na análise.

As variáveis independentes em relação à variável dependente (DQO) foram analisadas a partir do diagrama de Pareto (Fig. 5), que mostra a significância das variáveis e interações com 95% de confiança.



**Figura 2.** Diagrama de Pareto das variáveis independentes investigadas na etapa 3 em relação à variável dependente DQO.

O efeito positivo da interação entre pH e a concentração de  $H_2O_2$ , assim como da variável pH, significa que a remoção da DQO aumenta 7,16 e 5,98%, respectivamente, quando se passa do nível inferior para o superior de acordo com o planejamento experimental descrito na tabela 9. O efeito negativo da concentração de  $H_2O_2$  significa que a eficiência de degradação da matéria orgânica aumenta 4,99% quando se passa do nível superior para o nível inferior dessa variável.

#### 4 CONCLUSÕES

O processo de fotocatalise homogênea solar (UV/ $H_2O_2$ ) analisado em escala de bancada mostrou-se uma técnica promissora na redução da DQO e cor do lixiviado proveniente do sistema de lagoas de estabilização de aterro sanitário, em particular quando comparado com a etapa da fotólise direta, mas que ainda precisa ser otimizado.

Torna-se necessária, portanto, a eliminação dos interferentes ao processo, como a utilização de

inibidores da atividade do peróxido de hidrogênio. Entre esses inibidores, pode-se citar a enzima catalase e o bissulfito de sódio.

A utilização da radiação solar como energia de ativação do processo fotocatalítico permitiu redução de custos operacionais do processo, por ser uma fonte de energia limpa e de grande disponibilidade na região Nordeste.

#### 5 AGRADECIMENTOS

A toda equipe do Laboratório de Saneamento da UFPB (LABSAN), chefiado pela Prof. Dra. Carmem Gadelha: Romildo Henriques, Elson dos Santos, José Dorivaldo e Fabiana Costa;

Ao Conselho Nacional de Pesquisa Científica (CNPq) pela oportunidade de participação no presente projeto a partir da bolsa PIBIC.

## REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE, L. F. **Estudo da oxidação do metabissulfito de sódio contido no efluente da carcinicultura**. 2005. 98 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2005.
- AMARAL, M. S. **Tratamento físico-químico de lixiviado de aterro sanitário pré-tratado por processo biológico aeróbio**. 2005. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- APHA, AWWA, WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. Washington DC, 2005. 19ª Ed. American Public Health Association.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.004: Resíduos Sólidos - Classificação**. Rio de Janeiro, 2004.
- BAKALIAN, A. M. C. **Caracterização e tratamento do efluente de solução sulfocrômica utilizada em análise de solos**. 2012. 59 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental. Universidade de Santa Cruz do Sul. Santa Cruz do Sul, 2012.
- BRITO, R. A. **Ozonização catalítica do chorume proveniente do aterro de Cachoeira Paulista - SP na presença de ferro em sistema contínuo**. 2014. 219 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo Lorena, 2014.
- CASTILHOS JUNIOR, A. B. **Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitários**. Rio de Janeiro: Ed. Rio de Janeiro, 2006. 494 f. 1. ABES,.
- COSTA, M. P. D.; CAVALCANTI, A. S.; PANCOTTO, J. V. S.; GUIMARÃES, O. L. C. Tratamento de chorume por combinação de processos oxidativos: Catálise heterogênea com  $\text{TiO}_2$  versus  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ambos fotoirradiado por luz solar. In: FÓRUM AMBIENTAL DA ALTA PAULISTA, 2011, São Paulo, v. 7, n. 1.
- FERNANDES, A. A. S. **Aplicação de processos oxidativos na degradação de propranolol e avaliação de sua toxicidade**. 2015. 81 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Brasil, 2015.
- GRANER, C. A. F.; ZUCCARI, M. L.; PINHO, S. Z. de. Determinação da demanda química de oxigênio em águas por espectrofotometria simultânea dos íons crômio (III) e dicromato. *Eclética Química*, v. 23, n. 1, 1998.
- KAMMRADT, P. B. **Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada**. 2004. 107 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental. Universidade Federal do Paraná Paraná. 2004.
- KANG, Y. W.; CHO, M. J.; HWANG, K. Y. Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test. *Water Research*, v. 33, n. 5, p. 1247-1251, 1999.
- KASIRI, M. B. KHATAEE, A. R. Photooxidative decolorization of two organic dyes with different chemical structures by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process: Experimental design. *Desalination*, v. 270, p. 151-159, 2011.
- KURNIAWAN, T. A.; LO, W.; CHAN, G. Y. S. Radicals-catalyzed oxidation reactions for degradation of recalcitrant compounds from landfill leachate. *Chemical Engineering Journal*, v. 125, n. 1, p. 35-57, 2006.
- LEE, K.; LEE, E.; LEE, H.; KIM, Y. K.; SOHN, K. Hydrogen peroxide interference in chemical oxygen demand during ozone based advanced oxidation of anaerobically digested livestock wastewater. *International Journal of Environment Science and Technology*, v. 8, n. 2, p. 381-388, 2011.
- MANNARINO, C. F.; FERREIRA, J. A.; MOREIRA, J. C. Tratamento combinado de lixiviado de aterros de resíduos sólidos urbanos e esgoto doméstico como alternativa para a solução de um grave problema ambiental e de saúde pública. *Cadernos de Saúde Coletiva*, v. 1, n. 19, p. 11-19, 2011.
- MASSAROTTO, W. L. **Avaliação de tecnologias para tratamento de lixiviados de aterros sanitários**. 2010. 113 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental. Universidade de Ribeirão Preto, São Paulo, 2010.
- MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K. Vogel. *Análise Química Quantitativa*. LTC Editora, 2011, 6ª edição.
- MORAVIA, W. G. **Estudos de caracterização, tratabilidade e condicionamento de lixiviados visando tratamento por lagoas**. 2007. 179 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.
- MORAVIA, W. G. **Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de processo oxidativo avançado conjugado com sistema de separação por membranas**. 2010. 237 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.
- MOTA, A. L. N. **Desenvolvimento de um sistema foto-oxidativo visando aplicação no tratamento de águas produzidas em campos de petróleo**. 2010. 177 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.
- MOURA, D. A. G. **Remoção de amônia por arraste com ar de lixiviados de aterros sanitários**. 2008. 131 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

ROCHA, E. M. R.; SANTOS, A. B.; MOTA, S.; RIBEIRO, J. P.; SOUZA, N. C.; NASCIMENTO, R. F. Avaliação do processo oxidativo avançado do tipo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como opção de pós-tratamento de lixiviado. **Revista DAE**, v. 58, n. 182, p. 3-11, 2010.

RODRIGUES, F. S. F. **Aplicação da ozonização e do reativo de Fenton como pré-tratamento de chorume com objetivos de redução da toxicidade e do impacto no processo biológico**. 2004. 90 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação de Engenharia Civil, Área De Recursos Hídricos. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

SANTOS, V. L.; SILVA, P. T. S.; SILVA, R. F.; ALBUQUERQUE, E. C. Avaliação do Processo Fenton Solar no Tratamento de Efluente Gerado por Lavanderia de Jeans de Pernambuco. **XIX Congresso Brasileiro De Engenharia Química**, 2012.

SHU, H.; FAN, H.; CHANG, M.; HSIEH, W. Treatment of MSW landfill leachate by a thin gap annular UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photoreactor with multi-UV lamps. **Journal of Hazardous Materials**, v. 129, n. 3, p. 73-79, 2006.

SOBREIRA, L. A. D. **Estudo da degradação do corante amarelo ouro remazol RNL 133% através do processo foto-Fenton**. 2009. 89 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2009.

SOUTO, G. D. B. **Lixiviado de aterros sanitários brasileiros - estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar ("stripping")**. 2009. 371 f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

SOUZA, D. R. de. **Aplicabilidade de reações de Fenton e foto-Fenton no tratamento de glifosato comercial**. 2011. 107 p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

TALINLI, I.; ANDERSON, G. K. Interference of Hydrogen Peroxide on the Standard COD Test. **Water Research**, v. 26, n. 1. p. 107-110, 1992.