

Otimização multivariada do processo foto-Fenton solar na remoção da demanda química de oxigênio em lixiviados de aterros sanitários

Multivariate optimization of solar photo-Fenton process for chemical oxygen demand removal in landfill leachate treatment

Larissa Granjeiro Lucena^{1*}, Elisângela Maria Rodrigues Rocha²,
Flávio Luiz Honorato da Silva³, Arthur Marinho Cahino⁴

RESUMO

A presente pesquisa objetivou otimizar o processo foto-Fenton solar no tratamento de lixiviados de aterros sanitários. O Delineamento Composto Central Rotacional associado à Metodologia de Superfície de Resposta foi aplicado para investigar três variáveis operacionais: razão de reagentes $[H_2O_2]/[FeSO_4 \cdot 7H_2O]$, fator de H_2O_2 e pH inicial, a fim de maximizar a remoção de matéria orgânica, em termos da demanda química de oxigênio (DQO). De acordo com os resultados, obteve-se elevada redução da DQO em 3 horas de fotocatalise solar (70,97 a 84,74%). Com base na análise de variância (ANOVA), a variável resposta pode ser descrita por um modelo quadrático, com elevado coeficiente de explicação, $R^2=0,9894$. A análise das superfícies de resposta indicou que as condições ótimas foram: faixa de pH inicial entre 2,5 e 3,5; com pico em 2,79; e razões de reagentes $[H_2O_2]/[FeSO_4 \cdot 7H_2O]$ a partir de 6 até o nível máximo estudado (7,36). Calculou-se a concentração de peróxido de hidrogênio com base no fator de H_2O_2 , atingindo o ponto crítico em 143,77% da quantidade estequiométrica de H_2O_2 necessária para a oxidação completa da matéria orgânica, isto é, 11,751,05 mg $H_2O_2 \cdot L^{-1}$ para estabilizar uma DQO de 3,845,55 mg $O_2 \cdot L^{-1}$.

Palavras-chave: fotocatalise homogênea; delineamento composto central rotacional; metodologia de superfície de resposta; lixiviados.

ABSTRACT

This research aimed to optimize the solar photo-Fenton process in landfill leachate treatment. Central Composite Rotatable Design associated with the Response Surface Methodology was applied to investigate three operational factors: reagents ratio $[H_2O_2]/[FeSO_4 \cdot 7H_2O]$, H_2O_2 factor and initial pH, in order to maximize the organic matter removal, in terms of chemical oxygen demand (COD). According to the results, high COD reduction was obtained in three hours of solar photocatalysis (70.97 to 84.74%). Based on the analysis of variance (ANOVA), the response variable can be described by a quadratic model, with a high coefficient of determination, $R^2=0.9894$. The analysis of response surfaces indicated that the optimum conditions were: initial pH range between 2.5 and 3.5, with a peak at 2.79, and reagents ratio range from 6 to the maximum level studied (7.36). Hydrogen peroxide concentration was calculated from the H_2O_2 factor, reaching the critical point at 143.77% of the stoichiometric amount of H_2O_2 needed for the complete oxidation of organic matter, that is, 11,751.05 mg $H_2O_2 \cdot L^{-1}$ to stabilize a COD of 3,845.55 mg $O_2 \cdot L^{-1}$.

Keywords: homogeneous photocatalysis; central composite rotatable design; response surface methodology; landfill leachates.

INTRODUÇÃO

Lixiviado é definido como o efluente aquoso escuro de odor desagradável, produzido pela decomposição físico-química e biológica dos resíduos depositados em um aterro. Carreado pela água da chuva e pela própria umidade contida nos resíduos,

o chorume se transforma em uma matriz aquosa de extrema complexidade, apresentando em sua composição altos teores de compostos orgânicos e inorgânicos, nas formas dissolvida e coloidal (CHRISTENSEN *et al.*, 2001; KJELDSEN *et al.*, 2002; RENOU *et al.*, 2008).

¹Universidade Federal do Ceará (UFC) - Fortaleza (CE), Brasil.

²Professora adjunta do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal da Paraíba (UFPB) - João Pessoa (PB), Brasil.

³Professor titular do Departamento de Engenharia Química da UFPB - João Pessoa (PB), Brasil.

⁴UFPB - João Pessoa (PB), Brasil.

*Autor correspondente: larissa_lucena05@hotmail.com

Recebido: 28/08/2015 - Aceito: 06/03/2017 - Reg. ABES: 153783

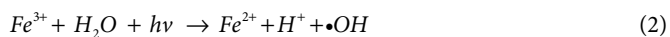
Durante muitos anos, os processos biológicos convencionais foram considerados as alternativas mais adequadas para o tratamento de lixiviados de aterros sanitários. A biodegradação pode apresentar um desempenho satisfatório na remoção das frações nitrogenadas e de matéria orgânica presentes nos lixiviados com elevadas razões entre a demanda bioquímica de oxigênio e a demanda química de oxigênio (DBO₅/DQO), preferencialmente maiores que 0,5. Porém, não é tão eficaz para lixiviados com elevadas concentrações de ácidos húmicos, fúlvicos e materiais recalcitrantes (RENOU *et al.*, 2008).

Métodos físico-químicos podem ser empregados como pré ou pós-tratamento para a complementação do tratamento biológico de lixiviados estabilizados, promovendo a transformação ou a remoção de compostos recalcitrantes. Os processos físicos, químicos e biológicos integrados contribuem para uma maior eficiência do tratamento.

Levando em consideração que lixiviados de aterros sanitários são constituídos por substâncias com alta toxicidade e difícil biodegradabilidade, e que destruir o poluente é muito mais interessante do que simplesmente transferi-lo de fase, nos últimos anos uma nova tecnologia vem se difundindo e crescendo para o tratamento de águas, efluentes e remediação de solos: os processos oxidativos avançados (POAs). A partir da geração de oxidantes fortes, principalmente os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) (DENG & ENGLEHARDT, 2006), os POAs são capazes de degradar as moléculas mais recalcitrantes em compostos biodegradáveis ou até realizar a mineralização completa em CO_2 , H_2O e íons inorgânicos (NEYENS & BAEYENS, 2003).

Entre os POAs, tem-se a fotocatalise solar, que engloba reações químicas conduzidas na presença de catalisadores e é capaz de degradar uma vasta gama de poluentes. Conforme Malato *et al.* (2009), esse processo parece ser o mais apropriado de todos os POAs por ser impulsionado pela luz solar. Tais autores destacaram uma série de pesquisas científicas e tecnológicas aplicadas para aprimorar processos fotocatalíticos solares na desinfecção e descontaminação da água.

O POA/foto-Fenton, por sua vez, é um processo fotocatalítico solar homogêneo, que tem despertado grande interesse nos últimos anos em razão de sua alta eficiência na geração de radicais hidroxila por meio da decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), catalisada por íons ferrosos (Fe^{2+}) em condições ácidas. Segundo Chong *et al.* (2010), o POA/foto-Fenton combina o reagente Fenton com a luz ultravioleta e visível (UV/VIS) ($\lambda < 580$ nm) (Equações 1 e 2).



Em que:

$h\nu$ = quantidade de energia proveniente de fonte luminosa.

A importância da luz solar está na promoção da fotólise dos íons férricos (Fe^{3+}) ou dos seus complexos pela ação da radiação UV/VIS, reduzindo os íons Fe^{3+} a Fe^{2+} , os quais reagem novamente com o H_2O_2 , gerando uma contínua fonte de radicais $\bullet\text{OH}$ (CHONG *et al.*, 2010).

A eficiência do foto-Fenton já pôde ser comprovada, como demonstra um estudo comparativo da eficiência de vários POAs em termos de remoção da DQO de lixiviados de aterro sanitário, o qual concluiu que a ordem crescente de eficiência dos processos foi: UV < UV/ H_2O_2 < Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) < Fenton-like ($\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) < foto-Fenton (UV/ $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) (PRIMO; RIVERO; ORTIZ, 2008).

Otimizar o tratamento de lixiviados a fim de reduzir os impactos negativos sobre o meio ambiente é um desafio dos dias de hoje, mas a complexidade de sua composição torna muito difícil formular recomendações gerais e exige pesquisas mais detalhadas, a fim de enquadrá-los a requisitos ambientais cada vez mais restritivos.

Quando se pretende considerar mais de uma variável e suas interações, a otimização multivariada é uma técnica apropriada e amplamente empregada. Destaque pode ser dado ao planejamento fatorial, que permite avaliar simultaneamente o efeito de um grande número de variáveis, a partir de um número reduzido de ensaios (PERALTA-ZAMORA; MORAIS; NAGATA, 2005). A metodologia de superfície de resposta, por sua vez, permite analisar a significância estatística do modelo de regressão da resposta em função das variáveis estudadas e representá-lo graficamente.

Nesse contexto, objetiva-se otimizar o processo foto-Fenton solar ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$) aplicado ao tratamento de lixiviados de aterros sanitários, com vistas a maximizar a remoção de matéria orgânica, em termos da DQO. Para tanto, utilizaram-se as metodologias de planejamento fatorial e análise de superfície de resposta.

METODOLOGIA

Análises físico-químicas

Amostras de lixiviado foram coletadas no sistema de lagoas de estabilização (lagoa facultativa) do Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa (Paraíba, Brasil) e transportadas para o Laboratório de Saneamento, na Universidade Federal da Paraíba, onde foram armazenadas a 4°C para preservação de suas características (APHA; AWWA; WEF, 1999).

A caracterização da amostra bruta englobou a determinação dos parâmetros físico-químicos apresentados na Tabela 1, segundo as metodologias descritas na 20ª edição do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA; AWWA; WEF, 1999).

A remoção da DQO foi calculada a partir da diferença percentual entre os valores médios obtidos das triplicatas referentes às

amostras bruta e tratadas. Para reduzir a interferência das partículas em suspensão nas análises da DQO, as amostras foram centrifugadas por 15 min a 2.000 rpm (centrífuga Centribio 80-2B) e a interferência do H_2O_2 nessas análises foi reduzida por meio de 30 min de aquecimento em banho-maria, a 50°C (DENG, 2007; WU *et al.*, 2010).

Otimização do processo foto-Fenton

As principais variáveis independentes foram definidas com base na química do processo e na literatura: o fator de H_2O_2 , a razão dos reagentes e o pH (DENG & ENGLEHARDT, 2006; DENG, 2007; ERKAN & APAYDIN, 2015; KANG & HWANG, 2000; PRIMO; RIVERO; ORTIZ, 2008; TALEBI *et al.*, 2014). A variável resposta foi estabelecida com base no objetivo de tratamento: degradação de matéria orgânica em termos de remoção da DQO.

A partir dessas variáveis adotadas, elaborou-se o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) associando-se à Metodologia de Superfície de Resposta (*Response Surface Methodology* — RSM) para interpretação dos dados de otimização do processo foto-Fenton solar.

Na Tabela 2 são apresentados os níveis fatoriais mínimo (-1) e máximo (+1), os pontos axiais mínimo (-1,68) e máximo (+1,68), e o ponto central (0) das condições operacionais das variáveis avaliadas. As faixas das variáveis estudadas foram determinadas com base na literatura e em testes experimentais anteriores (dados não apresentados) por meio de planejamento fatorial.

A faixa escolhida para estudo do fator de H_2O_2 foi compreendida entre 50 e 150% da quantidade de H_2O_2 em relação à quantidade estequiométrica de O_2 necessária para a estabilização total da DQO (KIM; GEISSEN; VOGELPOHL, 1997).

Para o desenvolvimento do teste, primeiramente, o lixiviado foi colocado em Erlenmeyers de 250 mL. As amostras dos 17 ensaios foram acidificadas ao pH correspondente ao seu planejamento usando ácido sulfúrico (concentração de 98% v/v, marca Synth). Em seguida, foi adicionado sulfato ferroso heptahidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$, pureza de 99% p/p, marca Vetec) diluído em 5 mL de água destilada (KANG & HWANG, 2000) e, logo após, adicionou-se o peróxido de hidrogênio a 30% v/v (marca Fmaia). Imediatamente, os 17 ensaios, contendo um volume de 100 mL cada, foram expostos ao sol no horário de 12h30 até as 15h30 e submetidos às mesmas condições de radiação e temperatura. As amostras foram agitadas por meio de mesa agitadora (marca Orbital SL 180/D a 100 rpm).

Para acompanhamento das condições meteorológicas, obtiveram-se dados de temperatura, radiação e precipitação da estação automática do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET, 2014).

Após a realização do teste, utilizou-se o *software* Statistica versão 5.0 como ferramenta para o tratamento dos dados. Nesse processo,

foi gerado um modelo matemático de segunda ordem que relaciona as variáveis independentes à resposta.

A partir do gráfico de Pareto, determinaram-se os efeitos das variáveis independentes na resposta e identificaram-se os efeitos estatisticamente significativos. A avaliação da qualidade do ajuste do modelo foi feita por meio da análise de variância (ANOVA), que estima a significância dos efeitos principais e das interações entre as variáveis estudadas (MORAVIA, 2010).

Realizou-se o teste F (distribuição de Fisher) para verificação da validade estatística do modelo ajustado. Comparando-se o valor de $F_{\text{calculado}}$ pela regressão dos dados experimentais com o valor tabelado para uma distribuição de referência $F_{(\text{confiança}, L-1, N-L)}$, (em que L=número de termos do modelo, N=número total de ensaios) e encontrando valores de F acima de quatro vezes o valor de F_{tabelado} , a equação ajustada é estatisticamente significativa e os valores experimentais são bem representados pelo modelo proposto pelo ajuste (SILVA, 1998).

Outro critério utilizado para avaliar a qualidade do ajuste do modelo foi o cálculo do coeficiente de determinação ou explicação (R^2) e do desvio percentual médio (P), sendo esse determinado por meio da Equação 3. Os melhores ajustes foram os que apresentaram maior R^2 e menor valor de P (SANTOS *et al.*, 2004). Além disso, realizou-se validação experimental dos resultados.

$$P = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|X_{\text{exp}} - X_{\text{teo}}|}{X_{\text{exp}}} \quad (3)$$

Tabela 1 - Métodos de análise dos parâmetros físico-químicos

Parâmetro	Método	Número do método
pH	Potenciométrico	4500-H* B
Turbidez	Nefelométrico	2130 B
Condutividade	Potenciométrico	2510 B
Alcalinidade	Titulação Potenciométrica	2320 B
Cloretos	Argentométrico	4500-Cl* B
DBO ₅	Respirométrico	5210 D
DQO	Titulométrico por refluxo fechado	5220 C

DBO₅: demanda bioquímica de oxigênio; DQO: demanda química de oxigênio.

Tabela 2 - Valores codificados e condições operacionais das variáveis independentes.

Delineamento Composto Central Rotacional					
Variável independente	-1,68	-1	0	1	1,68
Fator de H_2O_2 *	0,50	0,70	1,00	1,30	1,50
$[H_2O_2]/[FeSO_4 \cdot 7H_2O]**$	0,64	2,00	4,00	6,00	7,36
pH	2,16	2,50	3,00	3,50	3,84

*Fator de $H_2O_2 \times 2,125 \times$ demanda química de oxigênio do lixiviado bruto= $[H_2O_2]$;

**proporção entre a concentração de H_2O_2 e a concentração de sulfato ferroso heptahidratado.

Em que:

n = o número de observações;

X_{exp} = o valor experimental da resposta;

X_{teo} = o valor da resposta calculada através dos modelos ajustados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização físico-química do lixiviado bruto

A caracterização do lixiviado bruto está apresentada na Tabela 3. A razão DBO_5/DQO foi igual a 0,26, representando a baixa biodegradabilidade do lixiviado em estudo, por se tratar de lixiviado antigo (>10 anos), conforme sugerido pelo pH alcalino. Baixa biodegradabilidade indica necessidade de tratamento avançado, como pode ser verificado nos trabalhos de Mohajeri *et al.* (2011), que trataram, através do processo Fenton, lixiviados cuja razão DBO_5/DQO era de 0,11; e Talebi *et al.* (2014), que também empregaram o processo Fenton no tratamento de lixiviado ainda mais refratário (DBO_5/DQO de 0,063).

Otimização do processo

A partir da execução dos ensaios, obtiveram-se as respostas analíticas do planejamento fatorial (Tabela 4).

A remoção da DQO variou de 70,97% (ensaio 1) a 84,74% (ensaio 8). Moravia (2010) estudou a otimização do processo Fenton por meio da metodologia de planejamento fatorial aplicada ao tratamento de lixiviados ($DQO_{bruto} = 2.834 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$). O referido autor utilizou como variáveis independentes o fator de H_2O_2 , $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$ e pH, cujas faixas estudadas variaram de 0,5 a 1,5; 1 a 10; e 3 a 5, respectivamente, resultando em elevadas remoções da DQO, entre 41,8 e 82,1%, sendo verificada similaridade com as remoções obtidas neste trabalho.

Os dados de temperatura, radiação e precipitação referentes ao dia de realização dos ensaios de otimização estão apresentados na Tabela 5. Observou-se que a temperatura se manteve relativamente constante, não houve precipitação e a radiação atingiu o ápice às 15h.

Tabela 3 - Parâmetros físico-químicos analisados no lixiviado bruto.

Parâmetros	Unidade	Média
pH (- 20,4°C)	-	8,25
Turbidez	NTU	181,00
Condutividade	$\text{m S} \cdot \text{cm}^{-1}$	14,07
Alcalinidade total	$\text{mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$	6.860,83
Cloretos	$\text{mg Cl} \cdot \text{L}^{-1}$	3.598,88
DBO_5	$\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$	1.005,00
DQO	$\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$	3.845,55

DBO_5 : demanda bioquímica de oxigênio; DQO: demanda química de oxigênio; NTU: unidade nefelométrica de turbidez.

Determinação dos efeitos das variáveis na resposta

A partir da observação do gráfico de Pareto (Figura 1), adotando um nível de significância $\alpha=0,05$, pode-se afirmar que todas as variáveis avaliadas apresentaram significância no processo, sendo apenas a interação fator de H_2O_2 e pH não significativa.

Os fatores com maior influência na resposta remoção da DQO foram a razão dos reagentes, o fator de H_2O_2 e o pH, nessa ordem de significância. Esses fatores apresentaram efeito positivo, isto é, aumentando-se o valor da variável na faixa estudada, a resposta melhora.

As interações fator de H_2O_2 e razão dos reagentes (2,62), bem como razão de reagentes e pH (-5,66), foram significativas. Em uma análise univariada, o comportamento de cada fator que afeta o processo é estudado individualmente, não sendo possível considerar as interações entre eles, demonstrando a utilidade de uma análise

Tabela 4 - Condições dos ensaios e valores da variável resposta (remoção de demanda química de oxigênio) pelo Delineamento Composto Central Rotacional.

Ensaio	Fator de H_2O_2	$[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$	pH	Remoção de DQO (%)
1	-1	-1	-1	70,97
2	-1	-1	1	77,30
3	-1	1	-1	77,46
4	-1	1	1	78,93
5	1	-1	-1	73,64
6	1	-1	1	80,90
7	1	1	-1	82,49
8	1	1	1	84,74
9	-1,68	0	0	72,89
10	1,68	0	0	82,45
11	0	-1,68	0	75,92
12	0	1,68	0	83,39
13	0	0	-1,68	73,56
14	0	0	1,68	82,12
15	0	0	0	81,75
16	0	0	0	81,65
17	0	0	0	81,55

DQO: Demanda química de oxigênio.

Tabela 5 - Temperatura, radiação e precipitação no dia do experimento.

Data	Hora	Temperatura (°C)	Radiação ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	Chuva (mm)
27/06/2014	12	28,1	1.252	0
27/06/2014	13	28,4	2.647	0
27/06/2014	14	29,3	3.003	0
27/06/2014	15	28,9	3.165	0
27/06/2014	16	28,5	3.007	0

Fonte: INMET (2014).

multivariada. Esse resultado também foi encontrado por Peralta-Zamora, Morais e Nagata (2005), que estudaram a influência do pH e a quantidade de cloreto férrico no processo de coagulação/floculação para maximizar a remoção da DQO de lixiviados. Tais autores relataram a existência de um importante efeito de segunda ordem (dose de cloreto férrico \times pH = -7,5), o que implica em uma estreita correlação entre as variáveis.

Elaboração do modelo preditivo da resposta

Após a determinação dos efeitos significativos, foi possível elaborar o modelo matemático da remoção de DQO em função das variáveis interferentes, apresentado na Equação 4.

$$Y(X) = -21,9359 + 35,0031X_1 + 5,3314X_2 + 41,3037X_3 - 15,3555X_1^2 - 0,1700X_2^2 - 5,2876X_3^2 + 0,9521X_1X_2 - 1,2337X_2X_3 \quad (4)$$

Em que:

$Y(X)$ = a remoção de DQO (%);

X_1 = o fator de H_2O_2 ;

X_2 = a razão $[H_2O_2]/[FeSO_4 \cdot 7H_2O]$;

X_3 = o pH.

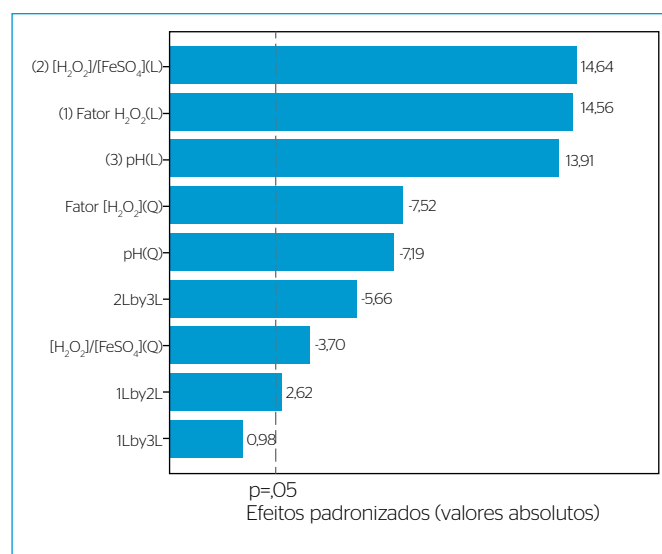


Figura 1 - Gráfico de Pareto do processo foto-Fenton para o tratamento de lixiviados.

Esse modelo foi encontrado pela regressão não linear dos dados experimentais. A ANOVA para verificar a qualidade de ajuste do modelo está apresentada na Tabela 6.

Como a razão $F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}}$ foi elevada (igual a 27,10) e maior que 4, o modelo pode ser considerado estatisticamente significativo e preditivo. De acordo com o R^2 , o modelo explica 98,94% da variação total das respostas, indicando ajuste satisfatório (>75%).

A partir do modelo quadrático gerado, os valores da resposta foram estimados, conforme Tabela 7.

Além da análise estatística, realizou-se um experimento de validação nas condições especificadas na Tabela 8, a fim de comparar a resposta experimental à predita pelo modelo.

Observou-se que houve uma remoção da DQO um pouco maior do que o esperado, o que pode ser atribuído a variáveis não controláveis do processo, como temperatura de reação e incidência da radiação

Tabela 7 - Respostas experimentais, valores preditos pelo modelo e desvio percentual médio.

Ensaio	Resposta experimental (%)	Resposta teórica (%)	P (%)
1	70,97	70,40	0,80
2	77,30	77,51	0,27
3	77,46	76,62	1,08
4	78,93	78,79	0,18
5	73,64	74,12	0,65
6	80,90	81,23	0,41
7	82,49	82,62	0,16
8	84,74	84,79	0,06
9	72,89	73,65	1,04
10	82,45	81,82	0,76
11	75,92	75,61	0,41
12	83,39	83,83	0,53
13	73,56	74,00	0,60
14	82,12	81,81	0,38
15	81,75	81,64	0,14
16	81,65	81,64	0,01
17	81,55	81,64	0,11

P. desvio percentual médio.

Tabela 6 - Análise de variância (ANOVA) para o modelo quadrático

Fonte de Variação do Modelo	Soma quadrática	Graus de liberdade	Quadrados médios	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}	$F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}}$
Regressão Linear	282,50	8	35,31	93,23	3,44	27,10
Resíduo	3,03	8	0,38			
Total corrigido	285,53	16				

% variação explicada (R^2) = 98,94%; $F_{8,8,0,05} = 27,10$

solar, visto que os experimentos de otimização e de validação ocorreram em dias diferentes.

O P foi estimado em 3,11% (<5%), o que significa que o experimento de validação apresentou alta precisão e confirma que o modelo serve para fins preditivos. Desse modo, o processo de otimização foi considerado válido.

As amostras bruta e tratada após o ensaio de validação demonstram visualmente (Figura 2) que o processo foi eficiente também na remoção de compostos que conferem cor ao lixiviado. Há estudos comprovando a elevada eficiência (>76%) dos processos Fenton e derivados na remoção de cor em lixiviados (MORADI & GHANBARI, 2014; MORAVIA; AMARAL; LANGE, 2013).

Análise das superfícies de resposta e definição das faixas ótimas operacionais

Neste trabalho, definiram-se as faixas ótimas das variáveis do processo. As superfícies de resposta e curvas de contorno das variáveis estudadas estão presentes nas Figuras 3, 4 e 5.

Tabela 8 - Condições do ensaio de validação do modelo e as respostas obtidas.

Condições	Valores
Fator de H ₂ O ₂	1,37
[H ₂ O ₂]/[FeSO ₄ .7H ₂ O]	7,36
pH	3,11
Tempo de reação (h)	3,00
Respostas	Valores
Resposta predita (% remoção DQO)	85,90
Resposta observada (% remoção DQO)	88,65
Desvio percentual médio (P) (%)	3,11

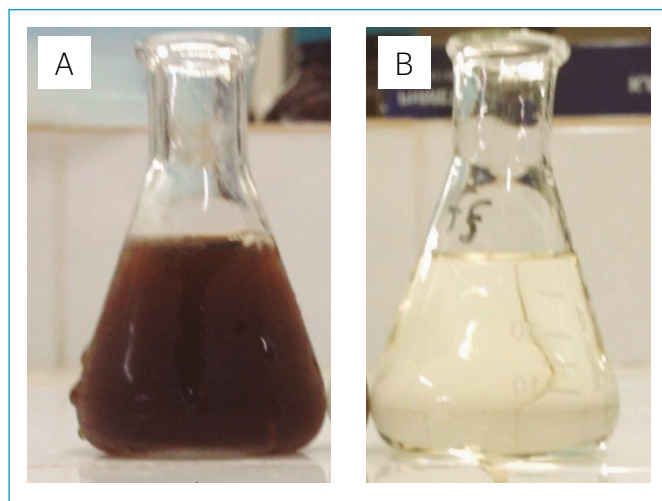


Figura 2 - Amostras de lixiviado (A) bruto e (B) após o processo foto-Fenton (ensaio de validação).

Na Tabela 9 estão apresentados os valores críticos das variáveis estudadas.

Analisando-se as curvas de contorno e superfícies de resposta da variável fator de H₂O₂ (Figuras 3 e 4), sua variação foi de 0,5 a 1,5, isto é, a concentração de H₂O₂ investigada variou de 4.053,21 a 12.290,39 mg.L⁻¹, encontrando-se os valores que maximizam a resposta a partir de 1,1 (8.988,98 mg.L⁻¹ de H₂O₂), atingindo o ponto crítico em 1,438 (11.751,05 mg.L⁻¹ de H₂O₂), conforme Tabela 9, para obter uma remoção da DQO de 86,33%. Moravia (2010), em seu estudo, estimou a concentração ótima do H₂O₂ a partir do fator de H₂O₂, encontrando, por sua vez, que o fator ótimo de H₂O₂ foi 0,8. Concentrações de H₂O₂ abaixo da concentração crítica não geram •OH suficientes para degradar a matéria orgânica. E, quando se aumenta a concentração de H₂O₂ acima da concentração crítica, a eficiência da oxidação não aumenta, porque, em primeiro lugar, há uma fração de substâncias refratárias e, em segundo lugar, maiores concentrações de H₂O₂ são consumidas em reações secundárias e inibitórias (PRIMO; RIVERO; ORTIZ, 2008).

Com relação à variável razão de reagentes (Figuras 4 e 5), investigaram-se as razões [H₂O₂]/[FeSO₄.7H₂O] de 0,64 a 7,36, sendo os melhores valores encontrados a partir de 6. Convertendo para [H₂O₂]/[Fe²⁺], as razões variaram de 3,19 a 36,64, obtendo-se as melhores repostas a partir de 29,87 até a razão máxima. Entretanto, dentro da faixa estudada, não foi possível encontrar o valor crítico da razão capaz de maximizar a resposta. O modelo de regressão estimou que o valor crítico seria encontrado em uma razão [H₂O₂]/[FeSO₄.7H₂O] igual a 9,6, por isso recomenda-se realizar outros planejamentos com razões maiores do que o nível máximo estudado nesta pesquisa. Kim e Vogelpohl (1998) estudaram o processo foto-Fenton no tratamento de lixiviados e também adotaram razões maiores que o processo de Fenton convencional, obtendo remoções de 70% da DQO (DQO_{inicial} de 1.150 mg O₂.L⁻¹), a uma razão de 15,97 ([H₂O₂]: 1.150 mg.L⁻¹ e [Fe²⁺]: 72 mg.L⁻¹).

Uma grande dificuldade na otimização do processo foto-Fenton é decorrente, sobretudo, da variabilidade do lixiviado; com isso, razões de reagentes muito diversas são adotadas na literatura. A maioria dos estudos de otimização feitos até hoje englobaram a otimização do processo Fenton, que geralmente requer menores razões de reagentes quando comparado com o processo foto-Fenton. Estudos de otimização do processo foto-Fenton solar aplicados ao tratamento de lixiviado são ainda escassos e necessários.

Quanto ao pH ideal, a faixa estudada variou de 2,16 a 3,84. Observando as curvas de contorno e as superfícies de resposta (Figuras 3 e 5), os melhores resultados encontraram-se entre 2,5 e 3,5, atingindo o pico de remoção em 2,79. Esse valor está de acordo com Malato *et al.* (2009), que realizaram uma revisão sobre as

variáveis interferentes no processo foto-Fenton solar e concluíram que o pH 2,8 é o mais aplicado pelos pesquisadores. Essa faixa de pH é favorável à atividade do oxidante e do substrato, à especiação de ferro (evitando a precipitação do ferro e maximizando a concentração de compostos mais fotoativos) e à estabilidade do peróxido de hidrogênio (HERMOSILLA; CORTIJO; HUANG, 2009; ZHANG; CHOI; HUANG, 2005).

Kurniawan, Lo e Chan (2006) constataram que, na maioria dos estudos sobre foto-Fenton aplicado ao tratamento de lixiviados, os ensaios foram realizados em condições ácidas, com pH entre 2 e 4.

Esses resultados acerca do pH estão de acordo com estudos sobre a oxidação de compostos orgânicos em outros efluentes (ZHANG; CHOI; HUANG, 2005).

CONCLUSÕES

Por meio da aplicação de planejamento fatorial associado à metodologia de superfície resposta, as condições ótimas do processo foto-Fenton na remoção de matéria orgânica foram encontradas. As respostas experimentais apresentaram concordância com os valores estimados

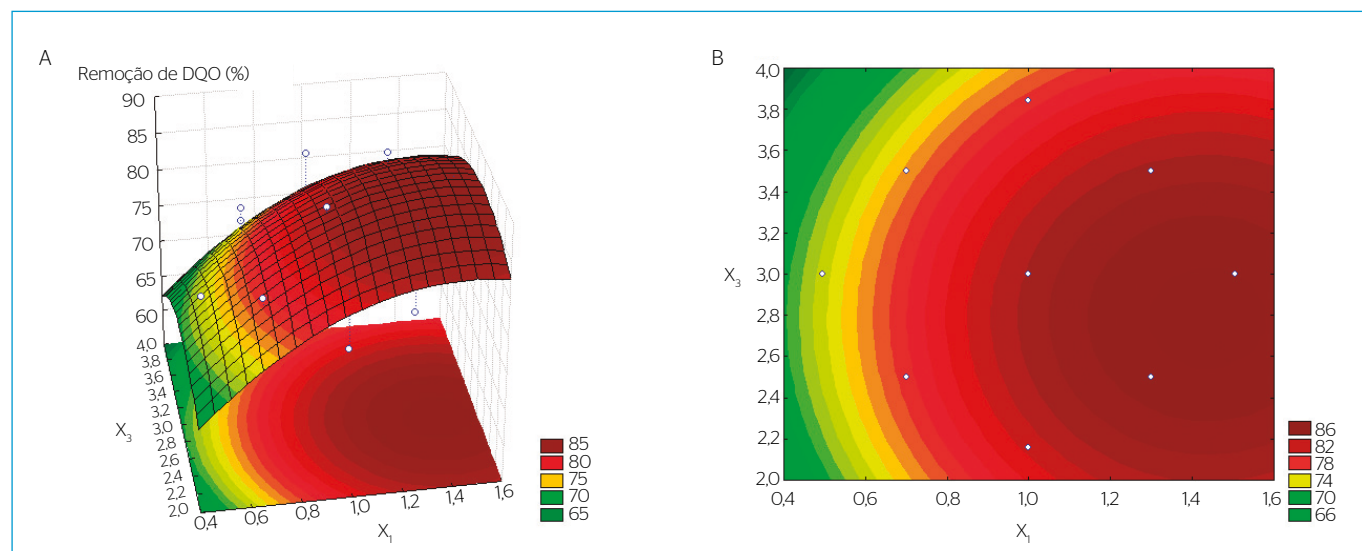


Figura 3 - (A) Superfície de resposta e (B) curva de contorno das variáveis pH (X_3) e fator de H_2O_2 (X_1). A variável $[H_2O_2]/[FeSO_4 \cdot 7H_2O]$ foi mantida constante ($X_2=9,6$).

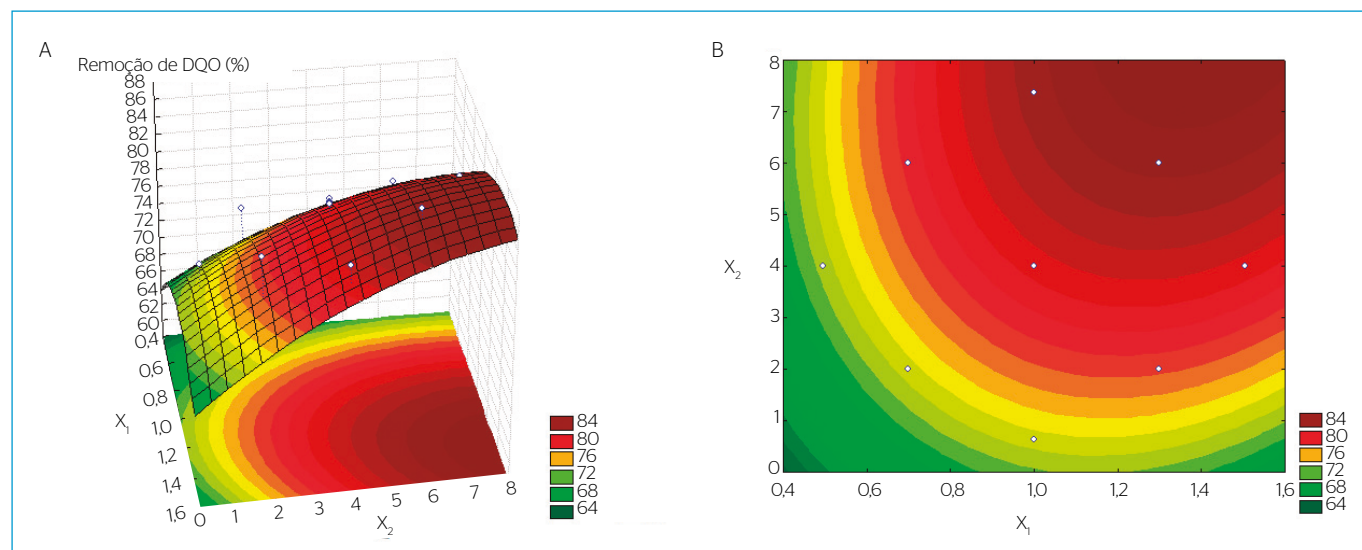


Figura 4 - (A) Superfície de resposta e (B) curva de contorno das variáveis fator de H_2O_2 (X_1) e $[H_2O_2]/[FeSO_4 \cdot 7H_2O]$ (X_2). A variável pH foi mantida constante ($X_3=2,79$).

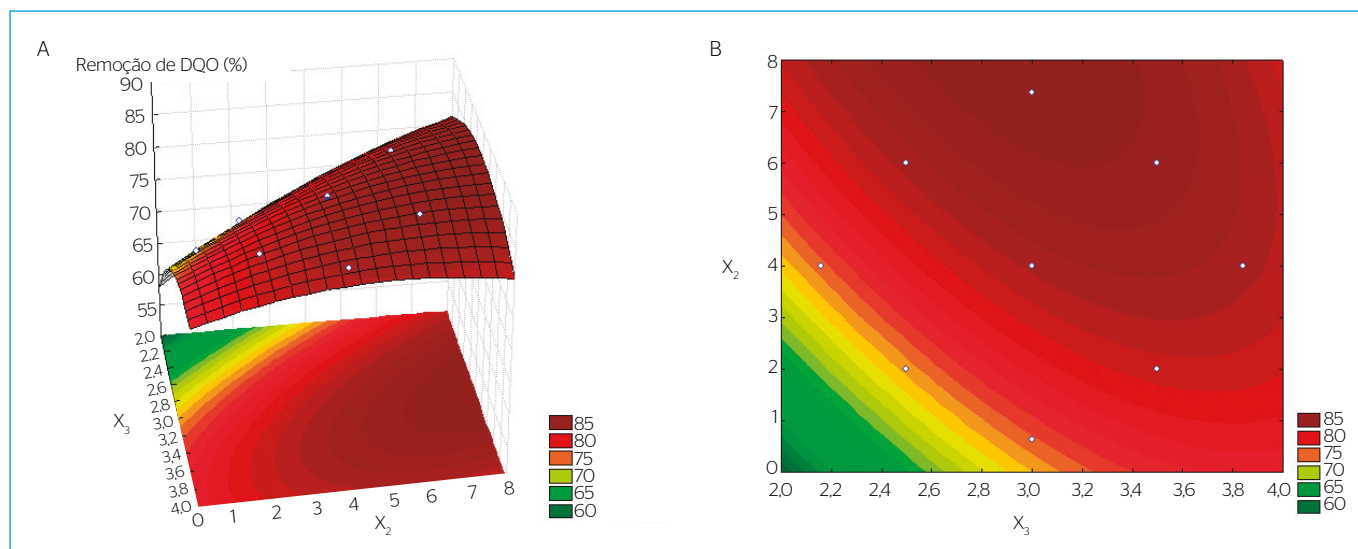


Figura 5 - (A) Superfície de resposta e (B) curva de contorno das variáveis pH (X_3) e $[H_2O_2]/[FeSO_4 \cdot 7H_2O]$ (X_2). A variável fator de H_2O_2 foi mantida constante ($X_1 = 1,438$).

Tabela 9 - Valores críticos de cada variável estudada.

Variáveis independentes	Valor observado mínimo	Valor crítico	Valor observado máximo
Fator de H_2O_2	0,50	1,438	1,5
$[H_2O_2]/[FeSO_4 \cdot 7H_2O]$	0,64	9,6	7,36
pH	2,16	2,79	3,84

Valor estimado pelo modelo de regressão.

pelo modelo de regressão, o que pode ser comprovado pelo elevado coeficiente de explicação ($R^2=0,9894$). Através da análise de variância, foi demonstrado que o modelo é estatisticamente significativo e serve

para fins preditivos. O desvio percentual médio entre a resposta experimental do ensaio de validação e o valor estimado pelo modelo foi de apenas 3,11%, demonstrando que a otimização do processo foto-Fenton solar é válida. A partir do presente estudo, é evidente que a otimização por intermédio de ferramentas estatísticas auxilia na identificação das variáveis operacionais mais significativas e níveis ótimos com o mínimo esforço e tempo.

O processo estudado resultou em remoções superiores a 70% da carga orgânica do lixiviado, após 3 horas de fotocatalise. Portanto, o processo foto-Fenton solar destaca-se como uma alternativa no tratamento de lixiviados de aterros sanitários.

REFERÊNCIAS

- APHA; AWWA; WEF. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 20. ed. Washington, DC: American Public Health Association, 1999, 1325p.
- CHONG, M.N.; JIN, B.; CHOW, C.W.K.; SAINT, C. (2010) Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water Research*, v. 44, n. 10, p. 2997-3027. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>
- CHRISTENSEN, T.H.; KJELDSEN, P.; BJERG, P.L.; JENSEN, D.L.; CHRISTENSEN, J.B.; BAUN, A.; ALBRECHTSEN, H.-J.; HERON, G. (2001) Biogeochemistry of landfill leachate plumes. *Applied Geochemistry*, v. 16, p. 659-718. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(00\)00082-2](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(00)00082-2)
- DENG, Y. (2007) Physical and oxidative removal of organics during Fenton treatment of mature municipal landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, v. 146, p. 334-340. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.026>
- DENG, Y.; ENGLEHARDT, J.D. (2006) Treatment of landfill leachate by the Fenton process. *Water Research*, v. 40, p. 3683-3694. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.08.009>
- ERKAN, H.S.; APAYDIN, O. (2015) Final treatment of young, middle-aged, and stabilized leachates by Fenton process: optimization by response surface methodology. *Desalination and Water Treatment*, v. 54, n. 2, p. 342-357. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.883328>
- HERMOSILLA, D.; CORTIJO, M.; HUANG, C.P. (2009) Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes. *The Science of the Total Environment*, v. 407, p. 3473-3481. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.02.009>
- INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA (INMET). (2014) *Estações automáticas*. <<http://www.inmet.gov.br/porta/index.php?r=estacoes/estacoesautomaticas>>. Acesso em: 27 jun. 2014.

- KANG, Y.W.; HWANG, K.Y. (2000) Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Water Research*, v. 34, p. 2786-2790. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00388-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00388-7)
- KIM, S.; GEISSEN, S.; VOGELPOHL, A. (1997) Landfill leachate treatment by a photoassisted Fenton reaction. *Water Science and Technology*, v. 35, p. 239-248. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(97\)00031-0](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(97)00031-0)
- KIM, S.M.; VOGELPOHL, A. (1998) Degradation of organic pollutants by the photo-Fenton-process. *Chemical Engineering & Technology*, v. 21, p. 187-191. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4125\(199802\)21:2%3C187::AID-CEAT187%3E3.O.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4125(199802)21:2%3C187::AID-CEAT187%3E3.O.CO;2-H)
- KJELDSSEN, P.; BARLAZ M.A.; ROOKER A.P.; BAUN A.; LEDIN A.; CHRISTENSEN T.H. Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 32, n. 4, p. 297-336, out. 2002.
- KURNIAWAN, T.A.; LO, W.; CHAN, G.Y.S. (2006) Radicals-catalyzed oxidation reactions for degradation of recalcitrant compounds from landfill leachate. *Chemical Engineering Journal*, v. 125, p. 35-57. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.07.006>
- MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M.I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. (2009) Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, v. 147, p. 1-59. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.018>
- MOHAJERI, S.; AZIZ, H.A.; ZAHED, M.A.; MOHAJERI, L.; BASHIR, M.J.K.; AZIZ, S.Q.; ADLAN, M.N.; ISA, M.H. (2011) Multiple responses analysis and modeling of Fenton process for treatment of high strength landfill leachate. *Water Science and Technology*, v. 64, p. 1652-1660. <https://doi.org/10.2166/wst.2011.489>
- MORADI, M.; GHANBARI, F. (2014) Application of response surface method for coagulation process in leachate treatment as pretreatment for Fenton process: Biodegradability improvement. *Journal of Water Process Engineering*, v. 4, p. 67-73. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.09.002>
- MORAVIA, W.G. (2010) *Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de processo oxidativo avançado conjugado com sistema de separação por membranas*. 261 f. Tese (Doutorado em Engenharia Sanitária e Ambiental) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- MORAVIA, W.G.; AMARAL, M.C.S.; LANGE, L.C. (2013) Evaluation of landfill leachate treatment by advanced oxidative process by Fenton's reagent combined with membrane separation system. *Waste Management*, v. 33, p. 89-101. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.08.009>
- NEYENS, E.; BAEYENS, J. (2003) A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, v. 98, p. 33-50.
- PERALTA-ZAMORA, P.; MORAIS, J.L. de; NAGATA, N. (2005) Por que otimização multivariada? *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 10, p. 106-110.
- PRIMO, O.; RIVERO, M.J.; ORTIZ, I. (2008) Photo-Fenton process as an eficiente alternative to the treatment of landfill leachates. *Journal of Hazardous Materials*, v. 153, p. 834-842. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.053>
- RENOU, S.; GIVAUDAN, J.G.; POULAIN, S.; DIRASSOUYAN, F.; MOULIN, P. (2008) Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials*, v. 150, n. 3, p. 468-493. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.077>
- SANTOS, F.S.A.; FIGUEIRÉDO, R.M.F. de; QUEIROZ, A.J. de M. (2004) Isotermas de adsorção de umidade de farinhas de mandioca temperadas. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, v. 6, n. 2, p. 149-155.
- SILVA, F.L.H. da. (1998) *Modelagem, simulação e controle de fermentação alcoólica contínua extrativa*. 162 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- TALEBI, A.; ISMAIL, N.; TENG, T.T.; ALKARKHI, A.F.M. (2014) Optimization of COD, apparent color, and turbidity reductions of landfill leachate by Fenton reagent. *Desalination and Water Treatment*, v. 52, n. 7-9, p. 1524-1530. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.794104>
- WU, Y.; ZHOU, S.; QIN, F.; PENG, H.; LAI, Y.; LIN, Y. (2010) Removal of humic substances from landfill leachate by Fenton oxidation and coagulation. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 88, p. 276-284. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2010.03.002>
- ZHANG, H.; CHOI, H.J.; HUANG, C.-P. (2005) Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, v. 125, p. 166-174. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.05.025>