

Estudo da aplicação de foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) solar no pré-tratamento do chorume

Study the application of photo-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) solar pre-treatment of leachate

Alessandro S Cavalcanti ^{α*}, Hélcio J I Filho^α, Mariana D P Costa ^α, João V S Pancotto ^α, Messias B Silva^α

Palabras clave:

processos oxidativos avançados; lixiviado; planejamento experimental

Keywords:

advanced oxidative processes; leachate; design experiments. improvement.

ABSTRACT

The studied leachate from the town of Cachoeira Paulista in the state of São Paulo shows the following parameter concentrations: total organic carbon ($\text{TOC} = 368.6 \text{ mg C. L}^{-1}$), chemical oxygen demand ($\text{COD} = 3552.2 \text{ mg O}_2. \text{L}^{-1}$) and biochemical oxygen demand ($\text{BOD}_5 = 397.4 \text{ mg O}_2. \text{L}^{-1}$), which indicates low biodegradability ratio ($\text{BOD}_5 / \text{COD} = 0.11$). Advanced oxidation processes (AOPs) are considered an alternative to its pre-treatment. The aim of this work is to use homogeneous photocatalysis through an opened photo-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$) solar reactor with constant effluent volume (3 L) to verify the efficiency and economic evaluation of removing organic loads. The reactor has a wooden support that is directed to the equator with an inclination angle of 23° and a metal plate without pigmentation and constant leaking (13 L.min^{-1}). At the same time, the volume of reagent Fe^{2+} (0.82 mol.L^{-1}) was added completely at the beginning of the reaction and the volume of reagent H_2O_2 (30 % w / w) was added quantitatively during 60 minutes. Radiation was measured with a portable radiometer. The process has been optimized by a fractional factorial planning (2^{4-1}). The studied factors were: pH, range of solar radiation, amounts of H_2O_2 (g) and Fe^{2+} (g). The largest percentage of reduction in TOC was 82.12% with an increase of its biodegradability to 0.41 together and an optimized cost of US\$ 0.188 / 3 L. Thus, the photocatalytic process showed great technical and economic feasibility regarding the degradation of organic load in leachate.

RESUMO

O chorume em estudo é proveniente da cidade de Cachoeira Paulista no interior do estado de São Paulo apresenta as concentrações dos parâmetros de carbono orgânico total ($\text{COT} = 368.6 \text{ mg C. L}^{-1}$), demanda química de oxigênio ($\text{DQO} = 3552.2 \text{ mg O}_2. \text{L}^{-1}$) e demanda bioquímica de oxigênio ($\text{DBO}_5 = 397.4 \text{ mg O}_2. \text{L}^{-1}$) que mostram a baixa razão de biodegradabilidade ($\text{DBO}_5/\text{DQO} = 0.11$). Neste contexto, os processos oxidativos avançados (POA's) surgem como alternativa para o seu pré-tratamento. O objetivo desse trabalho é utilizar a fotocatalise homogênea, empregando foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$) Solar num reator com volume constante do efluente (3 L) para verificar a eficiência e a avaliação econômica de remoção da carga orgânica. O reator possui um suporte de madeira que está direcionado ao equador com um ângulo de inclinação de 23° , com uma placa metálica sem pigmentation, numa vazão constante (13 L. min^{-1}). Ao mesmo tempo, o volume do Fe^{2+} (0.82 mol. L^{-1}) foi adicionado totalmente no início da reação e o volume do H_2O_2 (30 % m/ m) foi adicionado de maneira quantitativa durante 60 minutos. A radiação solar foi medida através de um radiômetro portátil. O processo foi otimizado por um planejamento fatorial fracionado (2^{4-1}), e os fatores estudados foram: pH, intervalo da radiação solar, quantidades de H_2O_2 (g) e Fe^{2+} (g). A maior redução percentual de COT foi 82.12%, com um aumento de sua biodegradabilidade para 0.41 aliado ao custo otimizado de US\$ 0.188 / 3 L. Desta forma, o processo fotocatalítico proposto mostrou grande viabilidade técnico-econômico em relação à degradação da carga orgânica do chorume.

^αDepartamento de Química (LOQ), Escola de Engenharia de Lorena, Rodovia Itajubá-Lorena, km 97,5, Lorena, São Paulo, Brasil

INTRODUÇÃO

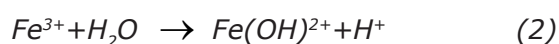
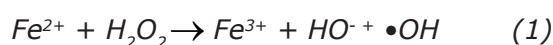
Os resíduos sólidos dispostos nos lixões ou nos aterros sofrem os processos de decomposição física, química e biológica, dando origem a efluentes líquidos e gasosos. A fração líquida, conhecida como chorume ou lixiviado, é originada pela umidade natural presente nos resíduos, pelo processo de decomposição da matéria orgânica e pela água de chuva que percola sobre o lixo, como consequência dessa percolação sem um prévio tratamento, ocorre a contaminação do corpo receptor (Hasar et al., 2009).

A composição do lixiviado de aterro sanitário varia significativamente em função do tipo de resíduo, aspectos climáticos locais, eficiência no gerenciamento dos programas de coletas dos resíduos, além do tempo de aterramento do resíduo. O lixiviado pode apresentar altos valores de carga orgânica com baixa biodegradabilidade, além de outros constituintes como amônia, metais pesados, organo-clorados e sais inorgânicos (Wang et al., 2009).

De acordo com as características específicas do lixiviado e das normas mais rigorosas, o tratamento de tecnologia convencional, incluindo tratamento biológico (aeróbio e anaeróbio) e físico-químico (coagulação, floculação e flotação) mostraram-se ineficazes principalmente em relação ao tratamento de lixiviado velho (maduro) extremamente recalcitrantes, sendo a maioria dos casos em nossa região (Renou et al., 2008). Neste contexto os POA's surgem como alternativa para o seu pré-tratamento e tem obtido avanços significativos no tratamento do lixiviado maduro (alta recalcitrância), melhorando sua biodegradabilidade através da geração de espécies altamente oxidantes, como o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), e atualmente o trabalho de Vilar et al. (2011) utilizando o processo foto-Fenton Solar vem tendo maior atenção, cuja a fonte de energia é abundante, diminuindo o custo do processo.

O processo foto-Fenton Solar utiliza o H_2O_2 reagindo com o íon Fe^{2+} para gerar o

radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e catalisado pela luz solar, a fim de aumentar a interação dos íons férricos com os complexos formados para acelerar a degradação da carga orgânica como fornece a equação 1. As grandes vantagens desse processo é a regeneração do Fe^{2+} no processo e a utilização da luz solar, otimizando a sua relação custo-benefício como fornecem as equações 2 e 3 (Nogueira et al., 2007).



Neste contexto este trabalho tem como objetivo avaliar aplicação do pré-tratamento de chorume *in natura* e sua viabilidade econômica, proveniente do aterro sanitário da cidade de Cachoeira Paulista-SP, a partir da fotocatalise homogênea empregando foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$) solar em sistema semi-batelada aberto.

METODOLOGIA

Amostragem e preservação

O chorume utilizado nos experimentos é proveniente do aterro sanitário da cidade de Cachoeira Paulista localizado na Estrada Municipal de Fiuta, km 4 – Bairro do Jardim no interior São Paulo, região do vale do Paraíba. O aterro sanitário está em operação desde o ano de 2006 e recebe um volume médio de 100 Mg dia⁻¹.

A coleta do chorume foi realizada na caixa de mistura, antes deste entrar na lagoa de estabilização. Foram coletados 80 L de chorume em um dia ensolarado e seco numa temperatura de 23 °C em Agosto de 2011. O mesmo foi homogeneizado e

acondicionado em uma câmara fria a 4 °C do LOT (Departamento de Biotecnologia) da EEL-USP, para minimizar possíveis alterações das propriedades físico-químicas (Apha, 1998).

Metodologias analíticas

Todas as metodologias utilizadas para as caracterizações analíticas do chorume *in natura* e após tratamentos oxidativos foram adaptadas segundo Standard Methods (APHA, 1999). As determinações de DQO foram realizadas com digestão em tubo fechado, seguida de determinação espectrofotométrica (espectrofotômetro SP 1105) em 620 nm. As determinações de DBO₅ foram incubadas (SP 500) por um período de 5 dias com inoculação de microorganismos tipo *Seed*, a 20 ± 3 °C, onde a medida de oxigênio, antes e após a incubação, foi feita pelo método titrimétrico de Winkler modificado pela azida sódica (Lima *et al.*, 2006). As análises de Nitrogênio Amoniacal e Orgânico utilizaram a prévia destilação para sua posterior determinação espectrofotométrica. A concentração de óleo e graxa foi determinada pelo método de extração por solvente (hexano) em um sistema de Soxhlet, sendo previamente adsorvido em diatomácea, em meio ácido clorídrico. As análises de sólidos seguiram procedimento gravimétrico clássico, em cápsulas de porcelana com massas previamente estabilizadas. O processo de secagem, a 105 °C, foi realizado em estufa (SP LABOR) e o processo de calcinação, a 650 °C, foi realizado em um forno tipo mufla (SP LABOR). As pesagens foram feitas em balança analítica marca SHIMADZU, modelo AY 220. As determinações analíticas dos elementos metálicos nas amostras, previamente digeridas em meio ácido e em sistema fechado, foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica, marca PerkinElmer, modelo Aanalyst 800. As determinações de carbono orgânico foram realizadas em um analisador de carbono orgânico total da Shimadzu, modelo TOC-VCPH, fundamentado na oxidação catalítica a elevadas temperaturas e determinação de

CO₂ por espectroscopia no infravermelho. Para determinação do carbono orgânico total, a curva de calibração foi preparada a partir de um padrão de biftalato de potássio, na faixa linear de 0 - 1000 mg.L⁻¹. A determinação do peróxido de hidrogênio residual foi utilizado o método espectrofotométrico, com o reagente complexante metavanadato de amônio (NH₄VO₃). A concentração de peróxido de hidrogênio foi monitorada pela formação de um complexo com absorvidade em 450 nm, pela reação de H₂O₂ com metavanadato de amônio (Guimarães *et al.*, 2007).

Procedimento experimental

Os experimentos foram realizados em um reator semi-batelada aberto para a absorção das radiações UV solar conforme mostra a Figura 1, constituído basicamente de uma bomba centrífuga (BOMAX, Modelo NH-30PX-T e vazão de 13 L. min⁻¹), um reservatório cilíndrico (19.9 cm x 23.9 cm) e uma placa metálica (25 cm de largura e 75 cm de comprimento, com uma área útil de 1875 cm²) sem pigmentação denominada branco. O monitoramento do pH durante os experimentos ao reservatório foram realizados com um pHmetro (PH21 pH / mV HANNA) e a intensidade da radiação solar foi medida através de um radiômetro portátil (IL 1430 UV Health Hazard – Actinic). O chorume foi bombeado até a parte superior da placa, percolando-a uniformemente enquanto recebia a radiação solar sobre a placa. Esta foi colocada sobre um suporte de madeira em sentido ao equador com um ângulo de inclinação de 23° (aproveitamento melhor a incidência da radiação na fotocatalise). Concomitantemente, o volume do reagente de FeSO₄ .7H₂O (0.82 mol.L⁻¹) foi adicionado totalmente no início da reação e o H₂O₂ (30 % m / m) durante 60 min do tempo total de 2 horas. Durante a reação fotocatalítica utilizou-se NaOH (5 eq.L⁻¹) para ajustar e controlar o pH do processo.

O processo fotocatalítico foi otimizado por um planejamento fatorial fracionado (2⁴⁻¹) com duplicata e triplicata no ponto central

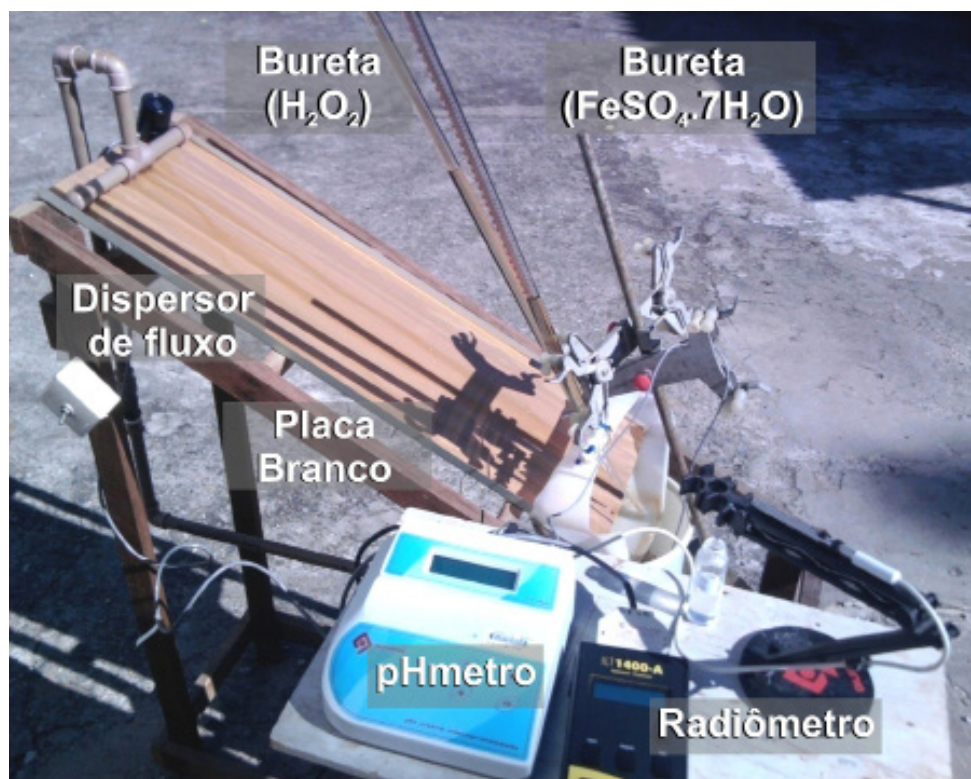


Figura 1. Layout do Reator Solar.

Figure 1. Layout solar reactor

(19 experimentos), sendo as variáveis de entrada: pH, intervalo da radiação solar, quantidades de H_2O_2 e Fe^{2+} , sendo estes encontrados na Tabela 1. E utilizando em termos de remoção da carga orgânica, a variável resposta COT. As análises

estatísticas foram realizadas pelo software STATISTICA 8.0.

A planilha experimental utilizou o conceito de confundimento, onde a interação dos três primeiros parâmetros da planilha

FATORES	NÍVEL		
	Baixo (-1)	Médio (0)	Alto (1)
A – pH	2	3	4
B – Quantidade de H_2O_2 (g) [†]	48.5	60.6	72.8
C – Intervalo da radiação Solar (horas)	8-10 h	12-14 h	15-17 h
D –Quantidade de Fe^{2+} (g) ^{**}	6.1	7.9	9.7

[†] $[H_2O_2]= 30\% \text{ m/m}$ ^{**} $[Fe^{2+}]= 0.82 \text{ mol.L}^{-1}$

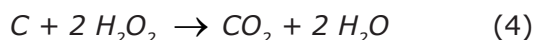
Tabela 1. Fatores de controle e níveis da planilha do pré-tratamento do chorume.

Table 1. Control factors and levels of leachate pre-treatment spreadsheet

será o 4º fator, no caso a radiação solar, pois é um fator que influencia no sistema, mas sendo um fenômeno natural de difícil controle no processo. O pH nesta planilha foi otimizado de acordo com a literatura (Deng *et al.*, 2006), na faixa Fenton (2 a 4.5) onde ocorreu a melhor cinética de degradação neste tipo de processo.

Para a determinação da quantidade de peróxido de hidrogênio, a ser utilizada na reação de oxidação, foi necessário saber o total da carga orgânica no efluente a ser oxidado, que pode ser calculado em função do valor do COT segundo Loures (2011).

Determinada a concentração de carbono do chorume, a partir da relação estequiométrica entre o carbono e o H₂O₂ (Equação 4), obtém-se a massa teórica necessária para a degradação da carga orgânica, considerando uma reação quantitativa.



Com o número de mols estequiométrico do peróxido calculado, converteu-o em massa de peróxido de hidrogênio. Através da densidade que é correlacionada ao grau de pureza (30 % m/m), cujo valor correspondente é $d = 1.1121 \text{ g mL}^{-1}$, determinou-se o volume da solução a ser utilizada no reator, conforme o cálculo da Equação 5.

$$V_{H_2O_2} \text{ (mL)} = [m(g) / d \text{ (gmL}^{-1})] \quad (5)$$

A quantidade de peróxido de hidrogênio foi utilizada em excesso percentual 0%, 25% e 50% respectivamente, pois nos experimentos exploratórios não ocorreram incidência de peróxido residual nas amostras, e houve grande decomposição do mesmo à incidência ao sol. A quantidade de [Fe²⁺] foi otimizada para melhorar a velocidade de reação de degradação do chorume, segundo Zhang *et al.* (2005), a utilização depende das características de cada lixiviado, mas em seu trabalho demonstrou que pode-se obter remoção do lixiviado com a relação mássica variando de 3 a 10. A luz solar é

um parâmetro de difícil controle operacional, por ser um fator natural que pode ter várias interferências (obstrução solar) ao longo da reação. Sendo assim, para obter o melhor resultado com menor interferência possível, utilizou-se três intervalos distintos do dia, para melhor verificarmos a sua significância no processo fotocatalítico.

Para evitar alta diluição durante o processo de oxidação, provocada pela adição das soluções de peróxido de hidrogênio, sulfato ferroso heptaidratado e dos reagentes NaOH e H₂SO₄, estes dois últimos para o controle do pH durante a reação, optou-se em preparar a solução que contém o íon ferroso mais concentrada. A concentração utilizada na solução de Fe (II) foi de 0.82 mol L⁻¹, utilizando-se o volume da solução final (H₂SO₄ + H₂O) de 220 mL na equação 6.

$$[Fe] = ((m_{FeSO_4 \cdot 7H_2O}) \times (mol_{Fe} / mol_{FeSO_4 \cdot 7H_2O})) / (mol_{Fe}) \times (V_{solução \text{ final}}) \quad (6)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do chorume in natura

A caracterização do chorume foi realizada segundo aos parâmetros físico-químicos mais relevantes, como pH, DQO, DBO₅, TOC, Sólidos Totais, fixos e dissolvidos, óleos e graxas, razão de biodegradabilidade (DBO₅ / DQO) e metais pesados sendo encontrados na Tabela 2.

As concentrações dos parâmetros encontrados no chorume quando comparados àquelas permitidas pela legislação, indicam que há a necessidade de um tratamento antes do descarte deste lixiviado ao rio, destacando os seguintes parâmetros: concentrações de DBO₅ com valor 7 vezes superior ao estabelecido na norma CETESB (60.0 mg.L⁻¹), e os valores elevados de óleos & graxas (165.0 mg.L⁻¹) e Nitrogênio

Parâmetros	<i>in natura</i>	Pré-tratado	Legislação ^o
TOC (mg C.L ⁻¹)	368.6	65.9	-
DQO (mg O ₂ .L ⁻¹)	3552.2	402.8	-
DBO ₅ (mg O ₂ .L ⁻¹)	397.4	166.4	60.0
DBO ₅ /DQO	0.11	0.41	-
pH	8.23	9.34	5.0 a 9.0
Óleos e Graxas (mg.L ⁻¹)	165.0	12.0	20.0
Sólidos Totais (mg.L ⁻¹)	6035.0	1234.26	-
Sólidos Fixos (mg.L ⁻¹)	1032.0	208.91	-
Sólidos Voláteis (mg.L ⁻¹)	5003.0	925.35	-
Turbidez (NTU)	630.0	3.95	40.0
Cor (Pt-Co / mg.L ⁻¹)	1763.2	13.7	100.0
Cloreto (mg Cl.L ⁻¹)	246.1	183.2	-
Nitrogênio Amoniacal (mg N-NH ₃ .L ⁻¹)	1582.3	425.3	20.0
Nitrogênio Orgânico (mg N _{org} .L ⁻¹)	860.0	652.1	-
Nitrito (mg NO ₂ ⁻ .L ⁻¹)	0.3	0.22	-
Nitrato (mg NO ₃ ⁻ .L ⁻¹)	2.1	1.45	-
Nitrogênio Total (mg N _T .L ⁻¹)	2444.7	1079.07	-
Fósforo Total (mg P _T .L ⁻¹)	2.1	0.9	-
Arsênio (mg As.L ⁻¹)	0.016	0.009	0.2
Cádmio (mg Cd.L ⁻¹)	0.091	0.083	0.2
Cromo Total (mg Cr.L ⁻¹)	0.256	0.016	5.0
Chumbo (mg Pb.L ⁻¹)	0.209	0.062	0.5
Ferro total (mg Fe.L ⁻¹)	4.3	0.391	15.0
Manganês (mg Mn.L ⁻¹)	0.037	0.022	1.0
Níquel (mg Ni.L ⁻¹)	0.073	0.042	2.0
Prata (mg Ag.L ⁻¹)	0.72	0.63	0.02
Zinco (mg Zn.L ⁻¹)	0.089	0.049	5.0

Fonte: * CETESB (2012) e BRASIL (2005).

Tabela 2. Caracterização química do chorume *in natura* e pré-tratado do aterro.

Table 2. Fresh leachate chemical characterization and landfill pre-treatment

Amoniacal (425.3 mg N-NH₃ L⁻¹), além dos parâmetros físicos turbidez e cor. É possível observar que pela razão DBO₅ / DQO (igual a 0.11), há indício que grande parte da matéria orgânica presente no lixiviado estudado é resistente à oxidação biológica, sugerindo, portanto, a necessidade de empregar processos de pré-tratamentos para remover os compostos recalcitrantes e/ou tóxicos, ou de promover sua degradação parcial.

Resultado da remoção percentual de COT

A Tabela 3 encontra-se a remoção percentual de COT obtidos nas condições experimentais no tratamento do chorume em estudo, conforme o planejamento fatorial fracionado (2⁴⁻¹).

De acordo com a lei Federal e Estadual (governo de São Paulo) é recomendado o mínimo na redução dos valores de DBO₅ (< 60.0 mg O₂ L⁻¹), ou o mínimo de 80.0 %

EXPERIMENTOS	pH	H ₂ O ₂ (g)	Fe ²⁺ (g)	Intervalo UV (h)	COT (%)
1	4.00	48.5	9.7	15-17	74.32
2	2.00	48.5	9.7	8-10	49.67
3	2.00	48.5	9.7	15-17	53.76
4	3.00	60.6	7.9	12-14	68.34
5	4.00	48.5	6.1	15-17	39.15
6	2.00	48.5	9.7	8-10	46.32
7	2.00	72.8	6.1	15-17	66.32
8	2.00	72.8	9.7	8-10	67.23
9	3.00	60.6	7.9	12-14	71.08
10	2.00	72.8	9.7	15-17	63.32
11	4.00	48.5	9.7	8-10	73.45
12	4.00	72.8	9.7	15-17	80.91
13	4.00	72.8	9.7	15-17	82.12
14	4.00	72.8	6.1	8-10	55.08
15	4.00	48.5	6.1	15-17	42.67
16	2.00	72.8	9.7	8-10	58.63
17	2.00	48.5	6.1	15-17	51.24
18	3.00	60.6	7.9	12-14	74.07
19	4.00	72.8	6.1	8-10	52.43

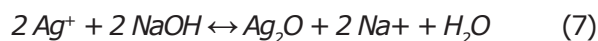
Tabela 3. Remoção percentual de COT

Table 3. TOC percent removal

em eficiência no processo de tratamento de remoção da carga orgânica. Os resultados mostraram a eficiência de 58.2 % DBO₅ e 88.7 % DQO no processo foto-Fenton Solar, porém não atendeu em relação DBO₅. No entanto, o processo mostrou viabilidade técnica onde utilizando a luz solar concomitante ao reagente de Fenton conseguiu obter a melhora da biodegradabilidade, elevando a razão DBO₅ / DQO de 0.11 a 0.41 (com um incremento de 273 %). Após o tratamento foto-oxidativo, este resultado indica que o chorume houve uma acentuada melhora na sua biodegradabilidade (Malato *et al.*, 2000), sendo, assim, possibilitando este ser enviado a uma estação de tratamento de lodo ativado, e logo, descartado no corpo receptor.

A redução das concentrações dos íons metálicos, após a oxidação, ocorreram, possivelmente, em função dos produtos pouco solúveis formados em pH alcalino.

Exceto a prata, que em pH alcalino e na presença de concentração amoniacal elevada, ocorre a formação de um complexo solúvel (Vogel, 1981), segundo as Equações 7 e 8.



Em relação aos parâmetros sem limitação de concentração máxima, destaca-se a diminuição significativa dos sólidos (fixos e voláteis) e a alteração acentuada nas características visuais (cor e turbidez).

Avaliando-se, ainda, quimicamente os resultados analíticos, dois parâmetros devem ser avaliados em destaque, sendo as concentrações de DQO e COT. Pode-se

observar que a carga orgânica real final deve ser considerada em função da concentração de COT, uma vez que a concentração de DQO, que diverge significativamente da concentração de COT, foi incrementada possivelmente por íons (cátions e ânions) que reagem com o dicromato de potássio à quente (cloreto, nitrogênio, ferro, entre outros) (APHA, 1998). Salienta-se que a concentração de cloreto no chorume in natura é de 246.1 mg Cl⁻¹/L e que não foi detectado concentração residual de peróxido (< 0.05 mg O₂²⁻/L), após o período de 2 horas de reação fotocatalítica.

O melhor resultado experimental (experimento 13) do planejamento de delineamento (Tabela 3), atingiu remoções percentuais de 58.3% DBO, 88.7% DQO e 82.12% COT, onde a melhor condição experimental: pH (4.0), intervalo de UV (15-17 h), quantidade de H₂O₂ (72.8 g) e Fe²⁺ (9.7 g), conforme mostra a Figura 2, mostrando as diversas alíquotas retiradas ao longo do experimento e após a precipitação do íon de ferro em meio alcalino.

O resíduo gerado após a precipitação do íon de ferro em meio alcalino conforme mostra a Figura 2, pode ser reaproveitado



Figura 2. Imagem da degradação do experimento 13.

Figure 2. Picture of experiment 13 degradation.

como reagente no processo novamente. Logo, otimizando o custo do processo. A segunda alternativa é reutilizar esse lodo formado para indústria de materiais cerâmicos, como: telhas e tijolos, para suprir a demanda da indústria civil. Sabendo que um resíduo formado deixa de ser um passivo ambiental quando transformado em sub-produto no processo (CETESB, 2012).

As análises estatísticas (ANOVA) mostrou a importância e o efeito de cada parâmetro em seu processo pode ser encontrado na Tabela 4.

Os valores obtidos pela análise de variância conforme a Tabela 4, verificou-se que os fatores 2 (H_2O_2) e 3 (intervalo UV) apresentaram efeito significativo no teste ($P < 0.05$) na redução percentual de COT, sendo o período do dia (fator 3), o mais significativo (Montgomery, 2001). Os outros fatores 4 (Fe^{2+}) e 1 (pH) não obtiveram valores significativos no processo conforme a ANOVA (Tabela 4). Segundo Deng & Englehardt (2006) a obtenção da melhor condição de pH para o processo foto-Fenton foi o intervalo de 2.5 a 4.0. Logo, no intervalo analisado foi difícil verificar seu efeito, evidenciando apenas que os piores resultados fora em pH (2.0). Em relação à quantidade de Fe^{2+} utilizada neste trabalho observou-se uma turvação no sistema, evidenciando o seu excesso na reação

fotocatalítica. O melhor rendimento foi no intervalo (15-17 h) da radiação com maior quantidade de H_2O_2 (72.8 g), onde a radiação UV potencializa a reação de formação do radical hidroxila.

Avaliação econômica da reação fotocatalítica

A avaliação econômica (consumo energético e reagentes) no tratamento do chorume de acordo com o planejamento fracionado (2^{4-1}) considerou apenas o processo foto-Fenton Solar.

A energia consumida pelos equipamentos no processo Foto-Fenton Solar com duração de 2 horas foram: pHmetro (PH21 pH / mV HANNA) e a bomba centrífuga (BOMAX, Modelo NH-30 PX-T).

Essa estimativa de consumo energético dos equipamentos foi realizada pelo equipamento ICEL ME-2500 (220 V e 60 Hz) e certificado de conformidade com a numeração (201111011512). E a estimativa de consumo de reagentes de acordo com os níveis da planilha é: H_2SO_4 (98 % m/m), NaOH (98 % m/m), H_2O_2 (30 % m/m) e $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (98 % m/m).

O pHmetro consumiu 0,00166 KWh para o controle operacional e a bomba centrífuga 0,0276 KWh para o fluxo de

FATOR	Grau de liberdade	SOMA dos Quadrados	Média da Soma dos Quadrados	(F >2)	(P <0.05)
pH(1)	1	105.06	105.06	1.17	0.297
H_2O_2 (2)	1	540.56	540.56	6.02	0.027
Intervalo UV(3)	1	976.56	976.56	10.88	0.005
Fe^{2+} (4)	1	0.063	0.063	0.007	0.979
Erro	14	1256.17	89.72		
Total SS	18	2878.42			

Tabela 4. Análise de variância obtida a partir dos valores de redução percentual de COT.

Table 4. Variance analysis based on TOC percent reduction

reação, totalizando 0,02926 KWh para todos experimentos realizados.

A otimização na redução de COT foi avaliada através do cálculo final do consumo total (energia + reagente) à relação custo/benefício (menor é melhor), realizado em cada experimento pode ser encontrado nas Tabelas 5 e 6.

Analisando os resultados da Tabela 6, percebe-se que o melhor resultado custo/benefício da planilha não está relacionado com o melhor rendimento de degradação. O melhor desempenho na degradação fotocatalítica foi 82.12% COT (experimento 13), e o seu resultado em custo/benefício não é o melhor da planilha, devido ao seu alto consumo de reagentes principalmente o H_2O_2 (30 % m/m), obtendo 4ª menor relação custo/benefício (2.29) entre todos os experimentos. Entretanto, torna-se viável, devido ao seu baixo valor de custo total (US\$ 0.188 / 3 L) do processo, verificando assim, viabilidade técnico-econômica para escalas maiores, levando-se em conta que a empresa que administra o aterro sanitário de Cachoeira Paulista-SP, atualmente transporta em média de 60000

L dia⁻¹ para a SAAEG (Serviço Autônomo de Água e Esgoto de Guaratinguetá), realizar o seu pré-tratamento.

CONCLUSÃO

Os resultados experimentais mostraram que a fotocatalise homogênea atingiu, resultados significativos na remoção percentual da carga orgânica com 82.12% COT, 88.7% DQO, 58.3% DBO₅ e o aumento de sua biodegradabilidade (DBO₅ / DQO) = 0.41. O chorume pré-tratado nesse processo ainda não atende todos os limites da legislação da CETESB, entretanto há possibilidade deste ser enviado a uma estação de tratamento de lodo ativado, e logo, descartado no corpo receptor.

Verificou-se através da análise econômica que o processo foto-Fenton Solar por ter um

Fase Operacional	Nível Operacional	Reagentes (g)			
		H ₂ O ₂	FeSO ₄ ·7H ₂ O	H ₂ SO ₄	NaOH
Ajuste de pH	-1			18.4	
	0			9.2	
	1			-	
Reação foto-Fenton	-1	48.5	6.1	33.1	
	0	60.6	7.9	40.9	
	1	72.8	9.7	53.2	
Controle de pH	-1				1.8
	0				1,4
	1				0,9
Neutralização	-1				0,2
	0				0,1
	1				0,1

Tabela 5. Quantidade de reagente consumida no processo foto-Fenton Solar (2 horas).

Table 5. Amount of consumed reagent solar photo Fenton process (2 hours)

Experimentos	Consumo energia US\$ / 3 L [*]	Consumo Reagente US\$ / 3 L ^{**}	Valor total US\$ / 3 L	Redução (%) COT	Relação US\$ / %red (x1 000) ^{***}
1	0.0047	0.132	0.137	74.32	1.94
2	0.0047	0.132	0.137	49.67	2.77
3	0.0047	0.147	0.152	53.76	2.83
4	0.0047	0.157	0.162	68.34	2.36
5	0.0047	0.147	0.152	39.15	3.86
6	0.0047	0.133	0.138	46.32	2.96
7	0.0047	0.184	0.189	66.32	2.84
8	0.0047	0.169	0.174	67.23	2.56
9	0.0047	0.157	0.162	71.08	2.27
10	0.0047	0.184	0.189	63.32	2.98
11	0.0047	0.132	0.153	73.45	1.86
12	0.0047	0.183	0.188	80.91	2.32
13	0.0047	0.183	0.188	82.12	2.29
14	0.0047	0.169	0.173	55.08	3.14
15	0.0047	0.149	0.151	42.67	3.54
16	0.0047	0.169	0.174	58.63	2.97
17	0.0047	0.147	0.152	51.24	2.97
18	0.0047	0.157	0.162	74.07	2.18
19	0.0047	0.169	0.173	52.43	3.31

Fonte: * 1KWh – US\$ 0.16083; Energia Elétrica – Portal Business Brasil (2012).

** Cotação H₂SO₄ (98% m / m) R\$ 1.23 /Kg, NaOH (98% m/m) R\$ 3.69 / Kg, H₂O (30% m/m) R\$ 3.05 / Kg e FeSO₄ 7H₂O (98 % m/m) R\$ 1.66 / Kg.

J K Comércio e Representação de Produtos Químicos Ltda 29/02/2012.

*** US\$ 1.00 = R\$ 2.023, Cotação UOL (2012).

**** Fator para avaliar a relação custo-benefício.

Tabela 6. Valores de consumo de reagentes e energia no tratamento de 3 L pelo processo foto-Fenton Solar.

Table 6. Consumption values of reagents and energy in 3 L through solar photo-Fenton process.

custo relativamente baixo (US\$ 62.67 m⁻³) e facilidade operacional, há possibilidade de realizar testes com escalas maiores, o que implica em valores de custo menores em função da aquisição de insumos em maiores quantidades com menores custos.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos a CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Associação Brasileira de Normas Técnicas. 2004. NBR 10004: Resíduos Sólidos: Classificação. Rio de Janeiro
- American Public Health Association - APHA; American Water Works Association - AWWA; Water Environment Federation - WEF. 1998. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 20TH ed. New York
- BRASIL (Conselho Nacional do Meio Ambiente). 2012. Resolução 357/2005: disposição sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelecimento das condições e padrões de lançamento de efluentes. <<http://www.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>.
- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 2012. Variáveis de Qualidade das Águas. <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua /rios/variaveis.asp#dbo>>.
- Deng Y & Englehardt JD. 2008. Hydrogen peroxide-enhanced iron mediated aeration for the treatment of mature landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials* 153: 293–299
- Dólar Comercial. 2012. Cotação do Dólar. <<http://www.economia.uol.com.br/cotacoes>>.
- Portal Business Brasil. 2012. Energia Elétrica, 2012. a terceira mais cara do Brasil. <<http://sites.google.com/site/portalbusinessbrasil/home/energiabrasileira>>.
- Guimarães OLC, Aquino HOQ, Oliveira IS, Silva MB, Izário Filho H J & Siqueira AF. 2007. Prediction via Neural Networks of the Residual Hydrogen Peroxide used in Photo-Fenton Processes for Effluent Treatment. *Chemical Engineering Technology*, 30 (8): 1134–1139
- Hasar H, Sezahat A, Unsal I S, Ozer C, Cevat Y & Cumali K. 2009. Stripping/flocculation/membrane bioreactor/reverse osmosis treatment of municipal landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials* 171: 309–317
- Hermosilia D, Cortijo M & Huang CP. 2009. Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes. *Sci. Total Environment* 407: 3473–3481

- Lima L S, Izário Filho H J & Chaves F J M. 2006. Determinação da demanda bioquímica de oxigênio para teores $\leq 5 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$. *Revista Analítica*, 25: 52-57
- Loures CCA. 2011. Estudo da Aplicação de UV/FENTON ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$) no Tratamento de Efluentes de Laticínio. Dissertação de Mestrado em Ciências. Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena: 209
- Malato S, Blanco J, Fernandez-Alba AR & Aguera A. 2000. Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: acrinathrin. *Chemosphere* : 42-49
- Montgomery DC. 2001. *Design and Analysis of Experiments*. 5th ed. John Wiley & Sons, New York
- Nogueira RFP, Trovó AG, Silva MRA & Villa RD. 2007. Fundamentos e Aplicações dos Processos Fenton e Foto-Fenton. *Química Nova*, 30: 400-408
- Renou S, Poulain S, Givaudan JG & Moulin P. 2008. Treatment process adapted to stabilized leachates: Lime precipitation–prefiltration–reverse osmosis. *Journal of Membrane Science*, 313: 9-22
- Vilar JPV, Moreira JMS & Boaventura RAR. 2011. Solar photo-Fenton as a pré-oxidation step for biological treatment of landfill leachate in a plot with CPCs. *Journal of Hazardous Materials*: 228-234
- Wang X, Chen S, Xiaoyang G & Kaiyan W. 2009. Pilot study on the advanced treatment of landfill leachate using a combined coagulation, fenton oxidation and biological aerated filter process. *Waste Management* 29: 1354–1358
- Zhang Y, Choi J & Huang C. 2005. Optimization of Fenton process for the treatment to landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, B125: 16-174