

II-029 – ESTUDO DO PROCESSO FENTON E FOTO-FENTON NO TRATAMENTO DE LIXIVIADOS DE ATERROS SANITÁRIOS

Leonardo Gradin Queiroz⁽¹⁾

Graduando em Engenharia Química pela Escola de Química (UFRJ).

Layla Fernanda Alves Freire⁽²⁾

Química. Mestranda em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

Fabiana Valéria da Fonseca Araujo⁽³⁾

Engenharia Química. Doutora em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos pela Universidade Federal do Rio de Janeiro. Professora Adjunta da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

Lidia Yokoyama⁽⁴⁾

Engenharia Química. Doutora em Química (Química Analítica e Inorgânica) pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Professora Adjunta da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

Juacyara Carbonelli Campos⁽⁵⁾

Engenharia Química. Doutora em Engenharia Química pela COPPE/UFRJ. Professora Adjunta da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

Endereço⁽³⁾: Av. Horácio Macedo, 2030, Centro de Tecnologia, Escola de Química, Bloco E, Sala 206 – Ilha do Fundão – Rio de Janeiro – RJ – CEP: 21941-909 – Brasil – Tel: (21) 2562-7346 – e-mail: fabiana@eq.ufrj.br

RESUMO

Os lixiviados de aterros sanitários apresentam elevada concentração de matéria orgânica em sua composição, dificultando o processo de tratamento. Este trabalho propõe o estudo e comparação da aplicação de diferentes processos oxidativos avançados para o tratamento de lixiviado do Aterro Sanitário de Gericinó-RJ, visando a remoção de substâncias recalcitrantes. A remoção de matéria orgânica pelo Processo Fenton foi de 83,2%, utilizando uma concentração relativamente elevada de peróxido de hidrogênio, 5400 mg/L. Utilizando lâmpadas de UV combinado com o Processo Fenton à remoção atingiu cerca de 77% com concentração significativamente menor de peróxido de hidrogênio, 2000 mg/L. O emprego do processo Fenton combinado com Radiação solar aumenta a remoção de matéria orgânica, remoção de DQO foi de aproximadamente 86%, e diminui os custos com a demanda de energia de radiação UV requerida pelo Processo Foto-Fenton.

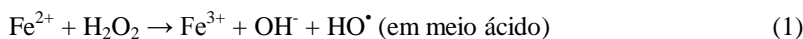
PALAVRAS-CHAVE: Processo Fenton, Fenton Solar, Lixiviado, Aterro Sanitário, Tratamento.

INTRODUÇÃO

Um dos maiores impactos ambientais causados pelos aterros sanitários está relacionado a biodegradação da matéria orgânica aterrada e a consequente geração de gases e lixiviados (CASTILHOS JUNIOR, 2006). O lixiviado formado é resultado da decomposição do resíduo sólido urbano, aliado a fatores ambientais, percolação da água da chuva, temperatura do aterro e principalmente a composição dos resíduos depositados nos aterros. A ação de bactérias acetogênicas e metanogênicas acelera a decomposição do resíduo sólido, enquanto que a percolação da água da chuva carrega os produtos de degradação para as camadas inferiores do aterro. O resíduo passa por um processo de decomposição assistido por bactérias acetogênicas, o que dá um caráter ácido ao lixiviado produzido. Ao longo do tempo, ocorre um aumento da concentração de bactérias metanogênicas, o que leva à produção de um lixiviado com características básicas contendo espécies muito mais recalcitrantes do que as produzidas nas fases preliminares de decomposição (CHRISTENSEN et al, 2001; IM et al, 2001).

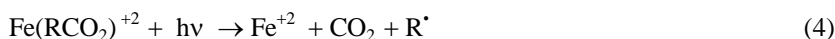
O lixiviado, em geral, apresenta elevada concentração de matéria orgânica e grande variabilidade na sua composição, dificultando o processo de tratamento, uma vez que este depende diretamente do tipo de resíduo que o origina. Além disso, a presença de substâncias recalcitrantes nesse efluente limita o uso de determinadas tecnologias de tratamento, como os processos físico-químicos e biológicos. Nesse contexto, a adoção de técnicas avançada de oxidação pode ser uma alternativa extremamente eficaz para resolução desse impasse.

A utilização de processos oxidativos avançados (POA) tem alcançado resultados satisfatórios, como por exemplo, a Reação de Fenton, reação 1. A grande vantagem dos Processos Oxidativos Avançados reside no fato deles serem um tipo de tratamento destrutivo, ou seja, o contaminante não é simplesmente transferido de fase, mas sim degradado através de uma seqüência de reações químicas (HASSEMER, 2006). O mecanismo de geração do agente oxidante, radicais HO[•], consiste na mistura entre sais de ferro e peróxido de hidrogênio, em meio ácido, reação 2. Esse radical é responsável pela mineralização da orgânica presente no lixiviado.



O reativo de Fenton é uma das tecnologias mais eficientes na remoção de poluentes orgânicos de soluções aquosas, pois oxida facilmente uma variedade de compostos orgânicos. Entretanto, sua capacidade em mineralizar completamente esses poluentes depende especificamente das condições operacionais utilizadas (pH, dosagens de ferro e peróxido, temperatura).

A razão de degradação de poluentes orgânicos com Reagente de Fenton é fortemente acelerada pela presença de irradiação UV. Tal processo é conhecido por Foto-Fenton e permite a regeneração do Fe²⁺ através da fotólise de complexos Fe³⁺ (reações 3 e 4). O processo Foto-Fenton além de acelerar a etapa de redução dos íons Fe³⁺ para Fe²⁺, produz uma quantidade adicional de radicais hidroxila (reação 5), quando comparado com o processo Fenton.



O grande problema pensando a nível industrial seria a quantidade de energia necessária para alimentar todas as lâmpadas UV utilizadas, por isso visando uma redução em grande escala nos custos de energia, tem se pesquisado a utilização da luz solar como fonte de energia para a reação do foto-fenton (XU *et al*, 2007, LAPERTOT *et al*, 2006 e SILVA *et al*, 2004), uma vez que em países tropicais como o Brasil essa fonte de energia é bastante abundante. O objetivo deste trabalho foi avaliar a degradação de substâncias recalcitrantes, através da remoção de DQO, presentes no Lixiviado de Aterro Sanitário através do Processo Fenton, Fenton combinado com radiação UV e Fenton combinado com radiação solar.

MATERIAIS E MÉTODOS

A amostra de lixiviado empregada neste estudo foi oriunda do Aterro Municipal de Gericinó, localizado em Bangu, na região metropolitana do Rio de Janeiro. Os valores obtidos na caracterização dos parâmetros foram: pH = 8,7; DQO = 1762 mg/L; DBO₅ = 165 mg/L; nitrogênio amoniacal = 981mg/L; sólidos totais = 5865 mg/L e cloreto = 2579 mg/L.

Todas as metodologias analíticas foram utilizadas de acordo com o Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA (2005). A concentração de Peróxido de Hidrogênio foi monitorada por colorimetria através degradação de peroxivanádio, com absorção máxima em 446nm (OLIVEIRA *et al*, 2001)).

Processo Fenton Homogêneo

Os experimentos para a reação de Fenton homogênea foram realizados em béquer de vidro de 600 ml. Inicialmente, foram adicionadas ao béquer 300 ml de lixiviado e quantidades pré-determinadas de sulfato ferroso, seguidos pelo ajuste do pH. Para dar início a reação, acrescentou-se, ao sistema, volumes pré-estabelecidos de peróxido de hidrogênio (50%p/p) para a obtenção da concentração desejada. Todos os ensaios foram realizados a temperatura ambiente de 25°C, sob agitação e por um período de 60 minutos. Após este período, o pH da reação foi ajustado para 8,0 ± 0,5 com a adição de NaOH (50%), interrompendo assim a reação. Ao final, o efluente foi filtrado em papel de filtro e procederam-se as análises da concentração de peróxido de hidrogênio residual e de demanda química de oxigênio (DQO).

Processo Foto Fenton/Radiação UV

Os ensaios foram conduzidos em reator tubular com capacidade para 1 litro de amostra equipada em seu interior uma lâmpada UV baixa pressão (28w) da marca GERMETEC, com emissão a 254nm. Adicionava-se o peróxido de hidrogênio e o ferro na concentração estabelecida à amostra de lixiviado e ajustava o pH para valores pré-estabelecidos. A reação tinha início após acionamento da lâmpada de UV. Os experimentos foram realizados em batelada e ao final do tempo estabelecido, retirava-se amostra para determinações analíticas.

Processo Fenton/Radiação Solar

Os ensaios foram conduzidos em reator de vidro com 1 litro de amostra, utilizando placas de agitação e coletores parabólicos de raios ultravioletas, para aumentar a absorção de raios ultravioletas pelo lixiviado. A intensidade da radiação era medida utilizando um radiômetro solar digital.

RESULTADOS

Processo Fenton

Nesta primeira etapa, a concentração inicial de H_2O_2 avaliada foi de 3600mg/L e 5400 mg/L e a concentração de Fe^{2+} foi de 720 mg/L e 1080 mg/L em pH 2,0 e 3,0. Os resultados podem ser observados na Tabela 1. Analisando os dados da Tabela 1 observa-se uma maior eficiência da reação quando o experimento foi realizado em pH 3,0. Maior degradação de matéria orgânica foi obtida em concentrações iniciais de 720 mg/L de ferro e 5400 mg/L de peróxido de hidrogênio (experimento 6). Nesta condição foi possível atingir uma remoção de 83,2% de DQO. Os demais experimentos realizados em pH 3,0 também apresentaram os maiores percentuais de remoção da DQO.

Tabela 1: Resumo dos resultados obtidos em termos de remoção de DQO na investigação das variáveis no Processo Fenton.

Experimentos	H_2O_2 (mg/L)	Fe^{2+} (mg/L)	pH	H_2O_{2R} (mg/L)	DQO_F (mg/L)	Remoção (%)
1	3600	720	2,0	66	632	64,1
2	5400	720	2,0	200	534	69,7
3	3600	1080	2,0	12	543	69,2
4	5400	1080	2,0	16	668	62,1
5	3600	720	3,0	22	447	74,6
6	5400	720	3,0	18	296	83,2
7	3600	1080	3,0	10	312	82,3
8	5400	1080	3,0	198	640	63,7

Processo Fenton/Radiação UV

Os experimentos para a reação de Fenton/Radiação UV artificial foram realizados com concentrações de Fe^{+2} de 400 e 800 mg/L e peróxido de hidrogênio de 2000 e 4000 mg/L. Todas as reações foram conduzidas por um período de 90 minutos, visto que no Processo Fenton havia um residual de peróxido de hidrogênio ao final de 60 min. A Tabela 2 resume os resultados obtidos na investigação das variáveis no processo Foto-Fenton com radiação UV artificial.

Tabela 2 - Resumo dos resultados obtidos em termos de remoção de DQO na investigação das variáveis no Processo Fenton/Radiação UV.

Experimentos	H_2O_2 (mg/L)	Fe^{2+} (mg/L)	pH	H_2O_{2R} (mg/L)	DQO_F (mg/L)	Remoção (%)
1	2000	400	2,0	20	396	77,5
2	4000	400	2,0	0	787	55,4
3	2000	800	2,0	0	659	62,6
4	4000	800	2,0	10	596	66,2
5	2000	400	3,0	20	437	75,2
6	4000	400	3,0	0	522	70,4
7	2000	800	3,0	0	686	61,1
8	4000	800	3,0	10	611	65,4

Analisando os dados da Tabela 2 pode-se observar uma maior eficiência da reação quando o experimento foi realizado em pH 2,0, e concentrações iniciais de 400 mg/L de ferro e 2000 mg/L de peróxido de hidrogênio (experimento 1). Nesta condição foi possível atingir uma remoção de 77,5% de DQO. Ao comparar o experimento 6 da tabela 1 com o experimento 5 da tabela 2, ambos em pH 3,0, o emprego da radiação UV favorece a degradação de matéria orgânica em dosagens menores de reagentes químicos, diminuindo o custo em relação a essas variáveis. No entanto o emprego da radiação UV artificial a nível industrial acarretaria em uma demanda alta na quantidade de energia necessária para alimentação das lâmpadas UV utilizadas. Por este motivo, visando a redução dos custos de energia, optou-se pelo emprego da luz solar como fonte de energia para reação Foto-Fenton.

Processo Fenton/Radiação Solar

Os experimentos do processo Fenton Solar foram conduzidos em duas etapas. Na primeira etapa a concentração inicial peróxido de hidrogênio variou de 2000 a 4000 mg/L. Mantendo a concentração inicial de ferro em 1160 mg/L e tempo de reação igual a 90 minutos. A concentração de peróxido de hidrogênio que ocasionou maior remoção de DQO, (cerca de 82,9%) foi de 3500 mg/L. Os resultados apresentados na figura 1 mostram a eficiência do processo Fenton Solar na degradação do lixiviado de aterro sanitário.

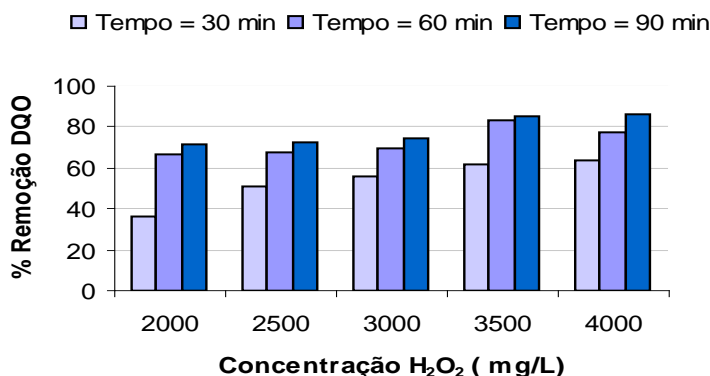


Figura 1: Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio sobre a eficiência de remoção de DQO do lixiviado. Condições: [Fe²⁺] = 1160 mg/L, pH = 3,0 e tempo de reação = 90 min.

Na segunda etapa, para uma concentração inicial de peróxido de hidrogênio em 3500 mg/L, variou-se concentração de Fe²⁺ entre 350 e 1750mg/L. Foi obtido um menor valor de DQO residual do lixiviado tratado (cerca de 218 mg/L), o que equivale a uma remoção de DQO de 87,6%, utilizando 1160 mg/L de Fe²⁺. Os resultados podem ser observados na figura 2.

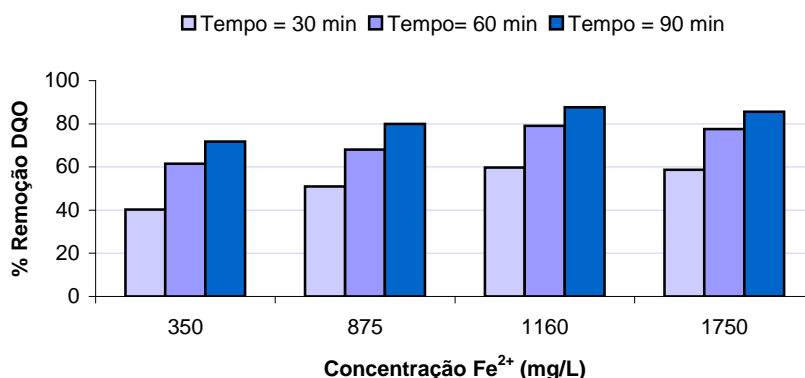


Figura 2: Efeito da concentração de Fe²⁺ sobre a eficiência de remoção de DQO do lixiviado. Condições: [H₂O₂] = 3500 mg/L, pH = 3,0 e tempo = 90 min.

Para uma melhor comparação, empregou-se a condição ótima estudada no Processo Fenton/ Radiação Solar ($[H_2O_2] = 3500 \text{ mg/L}$, $[Fe^{2+}] = 1160 \text{ mg/L}$ e $pH = 3,0$) nos três processos estudados. A Figura 3 mostra o efeito da remoção de DQO pelos processos estudados.

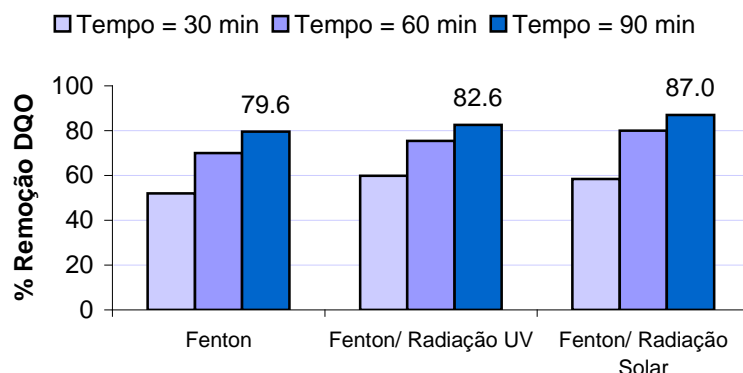


Figura 3: Remoção de DQO pelo os Processos Fenton, Processo Fenton/Radiação UV e Processo Fenton/Radiação Solar.

Observamos através da figura 3 que para uma mesma condição e em condições favoráveis do tempo, o Fenton Solar apresenta-se mais eficiente do que o Fenton/ UV e este seguido do Fenton comum, indicando que este processo se demonstra efetivo para degradar a matéria recalcitrante presente no lixiviado.

CONCLUSÕES

De acordo com os resultados apresentados neste estudo, pode-se concluir que o processo Fenton é uma alternativa favorável ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário. O Processo Fenton associado à Radiação Solar obteve maior remoção de DQO (87%), resultando em uma DQO residual de 230 mg/L. Esta tecnologia pode ser favorecida pela presença de radiação solar, o que pode ser uma característica favorável à implantação nos aterros sanitários do estado do rio de Janeiro. Vale ressaltar que a presença de luz solar potencializa os resultados da reação do Fenton aplicada ao tratamento de lixiviado. Também foram obtidas remoções significativas no tratamento com Fenton em Radiação UV artificial. Neste estudo, foi possível obter uma DQO residual de 307 mg/L e no Fenton Homogêneo a DQO residual foi de 360 mg/L.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANDREOZZI, R. et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, p.51-59, 1999.
2. 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. *Projeto Prosab*. Rio de Janeiro: **ABES**, 2006, 494p.
3. CHRISTENSEN, T. et al. Biogeochemistry of Landfill Leachate Plumes. **Applied Geochemistry**. v. 16, p. 659-718, 2001.
4. ECKENFELDER, W.W., BOWERS, A.R., ROTH, J.A. **Chemical Oxidation: Technologies for the nineties**. Technomic Publishing Company, Pennsylvania, U.S.A, 1992.
5. LAPERTOT, M. *et al*, Enhancing biodegradability of priority substances (pesticides) by solar photo-Fenton. **Water Res.** v.40, p.1086 – 1094, 2006.
6. SILVA, M. R. A. DA OLIVEIRA, M. C. NOGUEIRA, R. F. P., Estudo da aplicação do processo foto-Fenton solar na degradação de efluentes de indústria de tintas. **Ecl. Quím.** v.29, n.2, p.19-26, 2004.
7. XU, M., WANG, O., HAO, Y., Removal of organic carbon from wastepaper pulp effluent by lab-scale solar photo-Fenton process. **J. Hazard. Mat.** v.148, p.103–109, 2007.