



Avaliação do processo foto-Fenton solar no tratamento de lixiviado de aterro sanitário

¹Andrieli Schmitz, ¹Débora R. S. Pedrolo, ¹Fernando H. Borba

¹Universidade Federal da Fronteira Sul (andrielischmitz24@gmail.com)

¹Universidade Federal da Fronteira Sul (debora_reginasp@hotmail.com)

¹Universidade Federal da Fronteira Sul (fernando.borba@uffs.edu.br)

Resumo

O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência do processo foto-Fenton com radiação solar no tratamento de lixiviado de aterro sanitário. O processo foto-Fenton baseia-se na combinação dos reagentes químicos H_2O_2 e $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, associado com a radiação UV solar. Este processo tem como principal finalidade a formação de radicais hidroxilas ($\cdot OH$), sendo este um forte agente oxidante e de pouca seletividade, mineralizando os compostos tóxicos e refratários, transformando em CO_2 , H_2O e íons inorgânicos. As determinações analíticas foram realizadas de acordo com a metodologia descrita no Standard Methods, os parâmetros avaliados foram, concentração de ST, STF, STV e turbidez. Para investigar os parâmetros operacionais do reator foto-Fenton foi aplicado um Planejamento Experimental Completo 3^3 (PEC). As variáveis do processo foto-Fenton avaliadas no PEC 3^3 foram $[H_2O_2]$, $[Fe^{2+}]$ e pH inicial. Após o desenvolvimento do PEC 3^3 , foram realizadas a Análise de Variância (ANOVA) e a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR). Com a otimização do reator foto-Fenton nas melhores condições experimentais: $[H_2O_2]$ de 3000 mg L^{-1} , $[Fe^{2+}]$ de 150 mg L^{-1} , pH inicial de 3 e tempo de irradiação de 120 min, obteve-se uma remoção dos ST, STF, STV e turbidez de 78, 75, 79 e 95%, respectivamente. Foi possível verificar que o processo foto-Fenton apresenta uma elevada eficiência na remoção dos poluentes orgânicos e inorgânicos do lixiviado de aterro e sua implantação em escala industrial pode auxiliar na minimização dos impactos ambientais causados pelo descarte inadequado de seus percolados indevidamente tratados em corpos receptores.

Palavras-chave: Fotodegradação. Planejamento experimental. Impactos ambientais.

Área Temática: Águas Residuárias.

Evaluation of solar photo-Fenton process for the treatment of landfill leachate

Abstract

The aim of this study was to evaluate the efficiency of the photo-Fenton process with solar radiation in the treatment of landfill leachate. The photo-Fenton process is based on the combination of the chemical reactants, (H_2O_2) and ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) associated to solar UV radiation. This process has as main purpose the formation of hydroxyl radicals ($\cdot OH$), which is a strong oxidant and low selectivity, mineralizing toxic compounds and refractory, transformed into CO_2 , H_2O and inorganic ions. The analytical determinations were performed according to the method described in Standard Methods, parameters were, concentration of ST, STF, STV and turbidity. To investigate the operational parameters of the photo-Fenton reactor Experimental Full Planning 3^3 (PEC) was applied. The variables of the photo-Fenton process were evaluated in the PEC 3^3 $[H_2O_2]$, $[Fe^{2+}]$ and initial pH. After the



development of the PEC 3³, were conducted analysis of variance (ANOVA) and Response Surface Methodology (RSM). With the optimization of the reactor photo-Fenton in the best experimental conditions: [H₂O₂] of 3000 mg L⁻¹, [Fe²⁺] of 150 mg L⁻¹, initial pH of 3 and irradiation time of 120 min, a removal of TS, TSF, TSV and turbidity of 78, 75, 79 and 95%, respectively, was obtained. It was possible to verify that the photo-Fenton process has a high efficiency in organic and inorganic pollutants removal, in landfill leachate, and its implementation on an industrial scale, can assist in minimizing the environmental impacts caused by inappropriate disposal of its improperly treated leachate into receiving bodies.

Key words: Photobleaching. Experimental design. Environmental impacts.

Theme Area: Wastewater

1 Introdução

É crescente a preocupação mundial com a conservação do meio ambiente. Atualmente as legislações ambientais vêm impondo restrições cada vez mais severas quanto ao descarte de águas residuárias em corpos hídricos. Dentro deste contexto, podemos ressaltar os aterros sanitários, que decorrente da disposição de seus resíduos e da percolação das águas pluviais, acaba por sua vez, gerando um lixiviado com características orgânicas, inorgânicas, refratárias e de baixa biodegradabilidade (Vendrenne *et al.*, 2012). O descarte deste lixiviado sem tratamento ou com tratamento ineficiente pode comprometer significativamente a qualidade dos ecossistemas aquáticos, que serve de meio para o desenvolvimento da flora e fauna nela existente, e consequentemente ao ser humano, por fazer parte da cadeia alimentícia ou fazer uso dela.

Por esta razão se faz necessário à busca por tecnologias alternativas e sistemas eficientes de tratamento, baseados na mineralização destes poluentes e seus diversos produtos intermediários. Dentre os processos oxidativos avançados de tratamento, destaca-se o processo foto-Fenton que é baseado na combinação dos reagentes peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e sulfato de ferro hepta-hidratado (FeSO₄ 7.H₂O), associado com a radiação UV solar. Estes processos caracterizam-se essencialmente na transformação da grande maioria dos poluentes orgânicos em dióxido de carbono, água e íons inorgânicos, através de uma série de reações químicas de degradação que envolve poderosos agentes de espécies transitórias oxidantes (E°=2,8 V), principalmente os radicais hidroxila (·OH). O processo foto-Fenton vem sendo utilizado na degradação de diversas águas residuárias: lixiviado de aterro (Primo *et al.*, 2008; Peralta-Zamora, 2005), curtume (Módenes *et al.*, 2012b) têxtil, (Módenes *et al.*, 2012a; Manenti *et al.*, 2010), corantes (Devi *et al.*, 2011; Soon *et al.*, 2011), fármacos (Masomboon *et al.*, 2010), madeireiro (Borba *et al.*, 2008), pesticidas (Navarro *et al.*, 2011; Martín *et al.*, 2009).

Este trabalho consiste numa proposta de pesquisa tecnológica, onde serão elaborados estudos avançados, utilizando o processo foto-Fenton com radiação solar no tratamento do lixiviado de aterro sanitário. Através de um planejamento experimental completo 3³ serão otimizadas as variáveis do processo, como: [H₂O₂], [Fe²⁺] e pH inicial. Os parâmetros determinados para verificar a eficiência do processo na remoção dos poluentes, foram os sólidos totais e a turbidez.



2 Materiais e Métodos

2.1 Coleta e Determinações Analíticas

O lixiviado utilizado no desenvolvimento desta pesquisa foi coletado em um aterro sanitário do município de Santo Ângelo/RS. A coleta foi realizada na entrada da primeira lagoa de equalização do aterro sanitário. O volume coletado foi de aproximadamente 100L, sendo este representativo para a realização dos experimentos e análises da pesquisa. A preservação do lixiviado bruto e das amostras submetidas às análises, foram realizadas de acordo com os critérios estabelecidos pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wasterwater* (APHA, 2005).

As determinações analíticas dos parâmetros físico-químicos: sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (STF), sólidos totais voláteis (STV), turbidez e pH foram realizadas no Laboratório de Química da UFFS *campus* Cerro Largo/RS. As análises foram realizadas em triplicatas, e a metodologia aplicada está descrita no *Standard Methods* (APHA, 2005).

2.2 Reator de Fotodegradação

Para a realização dos experimentos de fotodegradação foi utilizado um reator de escala laboratorial em sistema batelada. O reator foi constituído por um becker de borossilicato de 250 mL (9,3 cm de altura x diâmetro de 7,8 cm) e agitador magnético (ARE UNI-3650) para homogeneizar a solução (Reagentes + Lixiviado).

O reator foi composto por um sistema manual para coleta de amostras, sendo esta representativa para a realização das análises físico-químicas pré-determinadas. O reator foi montado em um ambiente externo ao campus da UFFS *campus* Cerro Largo/RS, para que a reação ocorresse sob fonte de irradiação solar.

2.3 Planejamento Experimental e Avaliação do tempo (min)

Os experimentos do processo foto-Fenton foram realizados com um volume final no reator de 200 mL. Neste reator foram adicionados o lixiviado do aterro para posterior tratamento e as soluções dos reagentes H_2O_2 e $Fe_2SO_4 \cdot 7H_2O$. Antes de cada batelada experimental, o pH inicial da solução foi ajustado utilizando as soluções padrões de $NaOH$ (6 M) e H_2SO_4 (3 M). Todos os experimentos foram mantidos sob um agitador magnético com agitação constante de aproximadamente 150 rpm.

Para minimizar o número inicial dos experimentos realizados nos testes preliminares e obter as condições ótimas dos parâmetros operacionais do reator (POR), foi aplicado um Planejamento Experimental Completo 3^3 (PEC), com o intuito de avaliar a importância de cada POR na eficiência global do sistema. Os indicadores de eficiência dos 27 experimentos realizados no PEC foram os valores das remoções dos ST e turbidez.

A abordagem estatística das respostas (ST e turbidez) obtidas no PEC foi baseada na Metodologia das Superfícies de Respostas (MSR) a partir de um modelo de segunda ordem conforme apresentado na Equação 1.

$$R = k_0 + \sum_{i=1}^N a_i q_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N b_{ij} q_i q_j + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N c_{ijk} q_i q_j q_k + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \quad (1)$$

Sendo R a resposta experimental; q é o valor do POR ajustado; a_0 a constante; a é o conjunto de coeficientes dos termos lineares ajustados; b , w e v são os coeficientes associados com as interações lineares e quadráticas entre os valores dos POR ajustados; e N é o número do POR.



O tempo de tratamento utilizado em todos os experimentos do PEC foi de 120 min. Os 27 experimentos do PEC foram realizados de maneira aleatória, os POR variaram entre si nos três níveis de concentração dos reagentes e do pH inicial, conforme apresentado na Tabela 1. Após o desenvolvimento do PEC, foi investigado o tempo de tratamento nos intervalos de 5 à 600 min, avaliando a remoção dos ST, STF, STV e turbidez.

Tabela 1 - Níveis dos POR do processo foto-Fenton com irradiação solar aplicados no PEC 3³

POR	Coeficientes	Níveis		
		-1	0	1
Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)	q_1	50	100	150
H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	q_2	2000	5000	8000
pH inicial	q_3	2	3,5	5,0

3 Resultados e Discussão

3.1 Caracterização Inicial do Lixiviado

Os valores dos parâmetros físico-químicos dos ST, STF, STV, pH inicial e turbidez, obtidos na caracterização inicial do lixiviado sem tratamento, estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Valores dos parâmetros físico-químicos na caracterização inicial do lixiviado do aterro sanitário.

Parâmetros	Unidade	Valores
ST	mg L ⁻¹	18560 ± 230
STF	mg L ⁻¹	15190 ± 310
STV	mg L ⁻¹	3370 ± 280
pH inicial	-	7,6 ± 0,1
Turbidez	(NTU)	1500 ± 33

3.2 Planejamento de Experimentos e Análises Estatísticas

Para analisar a eficiência do processo foram avaliadas a remoção da turbidez e ST. Os resultados obtidos via processo foto-Fenton, apresentaram variações na redução da turbidez de 58% a 99%, dos ST de 54% a 88 %. Observa-se que em [Fe²⁺] variando de 100 à 150 mg L⁻¹, [H₂O₂] variando de 2000 à 5000 mg L⁻¹ e pH inicial de 2 à 5, foram encontrados os melhores resultados de remoção da turbidez e ST no processo foto-Fenton aplicado no tratamento do lixiviado de aterro sanitário, conforme apresentado na Tabela 4.

Tabela 3 - Teste da análise de variância (2-way ANOVA) do modelo previsto no processo foto-Fenton para os valores de remoção da turbidez e ST.

Parâmetro	Fontes de Variação	Soma dos Quadrados (SQ)	Grau de Liberdade (GL)	Quadrado Médios (SQ/GL)	<i>F</i>		Nível de Significânci (%)
					Calc. (Q _{MR} /Q _{Mr})	Tab.	
Turbidez	Regressão	2520,96	18	140,05	7,84	1,15	2,7
	Resíduos	1107,28	62	17,85			
	Total	3628,24	80				
ST	Regressão	951,2	18	52,84	117,42	2,15	0,80
	Resíduos	28,03	62	0,45			
	Total	979,23	80				



A significância dos efeitos dos POR e suas possíveis ações combinadas são verificadas aplicando a análise de variâncias (2-way ANOVA), utilizando o software Statistica®, como apresentado na Tabela 3. Nas condições do $F_{calc} > F_{tab}$, modelo é válido para o intervalo de confiança de 95 %. Os resultados experimentais obtidos no PEC e a análise dos parâmetros e das interações do POR, podem ser melhores visualizados no gráfico N-Dimensional da superfície de resposta.

Tabela 4 - Condições experimentais do processo foto-Fenton, realizados a partir do planejamento experimental completo 3^3 , com seus respectivos resultados das análises da turbidez e ST, apresentados em (%) de remoção.

E	Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	pH	Remoção (%) turbidez			Remoção (%) ST		
				a	b	C	a	b	c
1	150	8000	5	86,2	86,6	86,2	82,9	83,1	83,0
2	150	8000	3,5	84,6	84,5	84,1	85,9	86,0	85,7
3	150	8000	2	82,1	82,4	82,3	87,9	87,9	87,9
4	100	8000	5	78,0	78,3	78,9	83,6	83,4	83,8
5	100	8000	3,5	74,7	74,7	74,4	86,8	86,2	86,0
6	100	8000	2	76,6	76,3	76,7	85,0	85,0	85,1
7	50	8000	5	60,8	60,2	60,8	81,0	81,3	81,0
8	50	8000	3,5	58,3	58,4	58,6	83,2	83,4	83,2
9	50	8000	2	54,6	54,6	54,3	83,2	83,7	83,3
10	150	5000	5	99,0	99,7	99,2	81,1	81,8	81,9
11	150	5000	3,5	97,7	97,6	97,3	82,9	82,4	83,0
12	150	5000	2	95,6	95,3	95,1	83,5	81,5	82,5
13	100	5000	5	90,6	90,4	90,3	81,6	81,7	82,6
14	100	5000	3,5	85,3	85,8	85,8	84,1	83,1	82,1
15	100	5000	2	80,4	80,3	80,3	84,3	83,3	82,3
16	50	5000	5	75,3	75,4	75,4	77,6	77,2	77,6
17	50	5000	3,5	70,1	70,5	70,3	81,4	81,3	81,4
18	50	5000	2	65,6	65,9	65,3	80,7	80,1	80,7
19	150	2000	5	90,4	90,4	90,4	76,8	76,8	76,8
20	150	2000	3,5	92,3	92,8	92,5	81,3	81,3	81,3
21	150	2000	2	94,7	94,7	94,6	81,3	81,3	81,3
22	100	2000	5	88,9	88,3	88,8	76,7	76,7	76,9
23	100	2000	3,5	84,3	84,7	84,3	80,8	80,8	80,3
24	100	2000	2	82,4	82,6	82,1	80,5	80,5	80,1
25	50	2000	5	86,5	86,3	86,3	71,3	72,0	71,9
26	50	2000	3,5	82,7	82,2	82,4	78,6	77,9	78,6
27	50	2000	2	78,2	78,3	78,3	75,4	75,9	75,0

Observa-se que os melhores resultados para a remoção da turbidez em relação a concentração inicial de H₂O₂ adicionada no meio está em 3000 à 5000 mg L⁻¹, para concentrações iniciais de Fe²⁺, entre 80 à 120 mg L⁻¹ (ver Fig. 1a). Quando observado a influência das variáveis pH inicial e H₂O₂, foi possível verificar melhor eficiência em pH 3,5 e 3000 à 5000 mg L⁻¹, respectivamente (ver Fig. 1b).

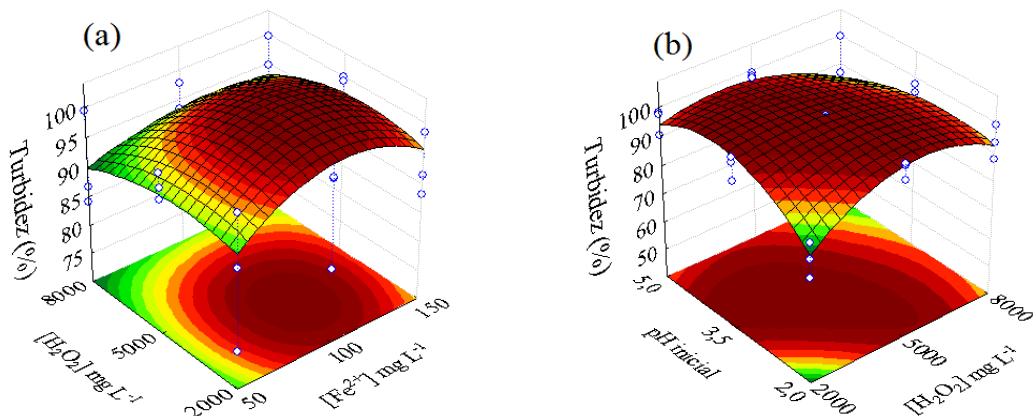


Figura 1 - Superfícies de resposta dos resultados experimentais da remoção da turbidez obtido no PEC para o processo foto-Fenton no tratamento do lixiviado de aterro. Condições experimentais fixas: (a) tempo de tratamento de 120 min e pH inicial 3; (b) tempo de tratamento de 120 min e $[Fe^{2+}]$ de 150 mg L^{-1} .

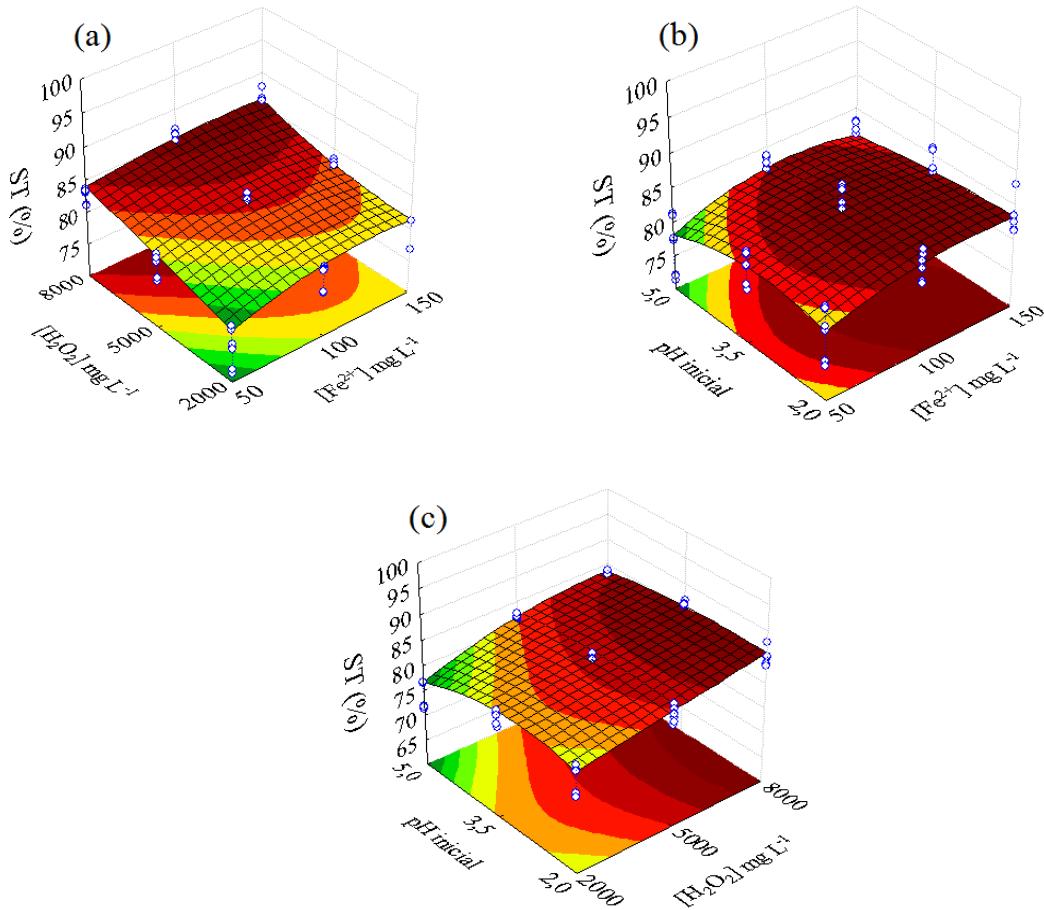


Figura 2 - Superfícies de resposta dos resultados experimentais da remoção dos ST obtido no PEC para o processo foto-Fenton no tratamento do lixiviado de aterro. Condições experimentais fixas: (a) tempo de tratamento de 120 min e pH inicial 3; (b) tempo de tratamento de 120 min e $[H_2O_2]$ de 3000 mg L^{-1} ; (c) tempo de tratamento de 120 min e $[Fe^{2+}]$ de 150 mg L^{-1} .

Verifica-se na Fig. 2(a), que o processo apresenta eficiência em concentrações de H_2O_2 superiores a 7000 mg L^{-1} , independente da concentração inicial do Fe^{2+} adicionado no



sistema. Em 2(b), os melhores resultados são observados em pH de valores inferiores a 4, para concentrações de Fe^{2+} superiores à 100 mg L^{-1} . Em 2(c), os melhores resultados foram obtidos para concentrações de H_2O_2 superiores a 5000 mg L^{-1} .

3.3 Efeito do tempo de tratamento

Para avaliar a influência do pH inicial no tratamento do lixiviado foram testadas diferentes tempos de tratamento, variando de 5 – 600 min. Durante a realização destes testes experimentais manteve-se constante as variáveis de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 3000 mg L^{-1} , $[\text{Fe}^{2+}]$ de 150 mg L^{-1} e pH inicial no valor de 3. Os resultados da remoção dos parâmetros físico-químico dos ST, STF, STV e turbidez, são apresentados na Figura 3.

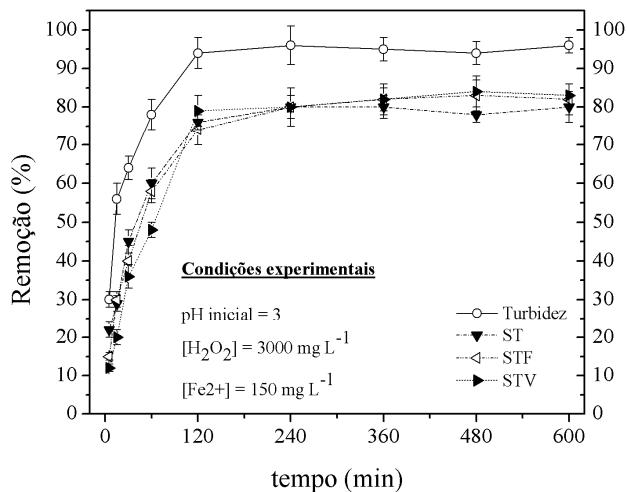


Figura 3. Remoção dos parâmetros físico-químico da turbidez, ST, STF e STV em função do tempo de tratamento (min) no tratamento do lixiviado de aterro pelo processo foto-Fenton.

Verificou-se que em tempo de tratamento superiores à 120 min o processo foto-Fenton manteve-se constante na remoção dos parâmetros avaliados, alcançando remoções satisfatórias da turbidez, ST, STF e STV, de 95, 78, 75 e 79%, respectivamente. A partir de 120 min o processo não apresentou acréscimo significativo na remoção destes parâmetros, não justificando com isso, o tratamento deste lixiviado em tempo superior a 120 min (ver Fig. 3). Com as taxas de remoção alcançadas dos parâmetros avaliados, obteve-se uma concentração final dos ST de 4000 mg L^{-1} , STF de 3800 mg L^{-1} , STV de 700 mg L^{-1} e turbidez de 75 NTU.

4 Conclusões

De acordo com os resultados observados na aplicação do processo foto-Fenton no tratamento do lixiviado de aterro sanitário, foram possíveis apresentar as seguintes conclusões. O lixiviado de aterro caracterizado inicialmente pelos parâmetros físico-químicos apresentou elevadas concentrações de poluentes orgânicos e inorgânicos. Justificando a aplicação de um processo oxidativo avançado no tratamento de lixiviado de aterro.

Com este estudo, foi possível verificar que o processo foto-Fenton apresentou uma elevada eficiência na remoção dos poluentes orgânicos e inorgânicos do lixiviado de aterro. A possibilidade da implantação deste processo em escala industrial se torna atrativa pelo baixo custo de tratamento, quando comparado a outros processos. Outro fator relevante é a pequena



área que se requer para a instalação deste módulo de tratamento, perfazendo-se apenas de um reator, onde neste se garante as reações oxidativas.

A implantação deste processo em lixiviado de aterro pode auxiliar na minimização dos impactos ambientais causados pelo descarte inadequado de seus percolados indevidamente tratado em corpos receptores.

5 Agradecimento

Ao PIBIC/UFFS pelo apoio financeiro.

Referências

- APHA (American Public Health Association); AWWA (American Water Works Association); WEF (Water Environment Federation). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21^a Ed. Washington – DC: APHA, 2005.
- BORBA, F. H.; MÓDENES, A. N.; SOTTORIVA, P. R. S. Tratamento do efluente madeireiro por processo foto-Fenton. *Estudos Tecnológicos*, v. 4, p. 12-20, 2008.
- DEVI, L. G.; RAJASHEKHAR, K. E.; RAJU, K. S. A.; KUMAR, S. G. Influence of various aromatic derivatives on the advanced photo-Fenton degradation of amaranth dye. *Desalination*, v. 270, p. 31-39, 2011.
- MANENTI, D. R.; GOMES, L. F. S.; BORBA, F. H.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; PÁLACIO, S. M. Otimização do processo foto-Fenton utilizando irradiação artificial na degradação do efluente têxtil sintético. *Engevista*, v. 12, p. 22-32, 2010.
- MARTÍN, M. M. B.; PÉREZ, J. A. S.; LÓPEZ, J. L. C.; OLLER, I.; RODRÍGUEZ S. M. Degradation of a four-pesticide mixture by combined photo-Fenton and biological oxidation. *Water Research*, v. 43, p. 653-660, 2009.
- MASOMBOON, N.; CHEN, C. W.; ANOTAI, J.; LU, M. C. A statistical experimental desing to determine *o*-toluidine degradation by the photo-Fenton process. *Chemical Engineering Journal*, v. 159, p. 116-122, 2010.
- MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R., MANENTI, D. R.; BORBA, F.H., PALÁCIO, S.M., COLOMBO, A. Performance evaluation of a photo-Fenton process applied to pollutant removal from textile effluents in a batch system. *Journal of Environmental Management*, v.104, p.1-8, 2012a.
- MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BORBA, F.H.; MANENTI, D. R. Perfomance evaluation of an integrated photo-Fenton-Electrocoagulation process applied to pollutant removal from tannery effluent in batch system. *Chemical Engineering Journal*, v. 197, p. 1-9, 2012b.
- NAVARRO, S.; FENOLL, J.; VELA, N.; RUIZ, E.; NAVARRO, G. Removal of tem pesticides fron leaching water at pilot plant scale by photo-Fenton treatment. *Chemical Engineering Journal*, v. 167, p. 42-49, 2011.
- PERALTA-ZAMORA, P. G.; MORAIS, J. L. Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. *Journal of Hazardous Materials*, v. 123, p.181-186. 2005.
- PRIMO, O.; RIVERO, M. J.; ORTIZ, I. Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates. *Journal of Hazardous Materials*. v. 153, p. 834–842, 2008.
- SONN, A. N.; HAMEED, B. H. Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. *Desalination*, v. 269, p. 1-16, 2011.
- VEDRENNE, M.; VASQUEZ-MEDRANO, R.; PRATO-GARCIA, D.; FRONTANA-URIBE, B, A.; IBANEZ, J. G. Characterization and detoxification of a mature landfill leachate using a combined coagulation-flocculation/photo Fenton treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 205-206, p. 208-215, 2012.