

## COMPARAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON CONVENCIONAL E COMPLEXADO COM EDTA PARA O TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

FERNANDES, Édina Jaíne <sup>1\*</sup>; Borba, Fernando Henrique <sup>2</sup>; Leichtweis, Jandira <sup>3</sup>; Inticher, Jonas <sup>4</sup>; Seibert, Daiana <sup>5</sup>

<sup>1,3,4</sup> Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, Campus Cerro Largo, Avenida Jacob Reinaldo Haupenthal, 1580, Cerro Largo, RS, Brasil.

<sup>2</sup> Universidade Federal da Fronteira Sul, Professor Doutor, Campus Cerro Largo, Avenida Jacob Reinaldo Haupenthal, 1580, RS, Brasil.

<sup>5</sup> Universidade Federal da Fronteira Sul, Acadêmica do Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis, Campus Cerro Largo, Avenida Jacob Reinaldo Haupenthal, 1580, RS, Brasil.

\*edina-jf@hotmail.com

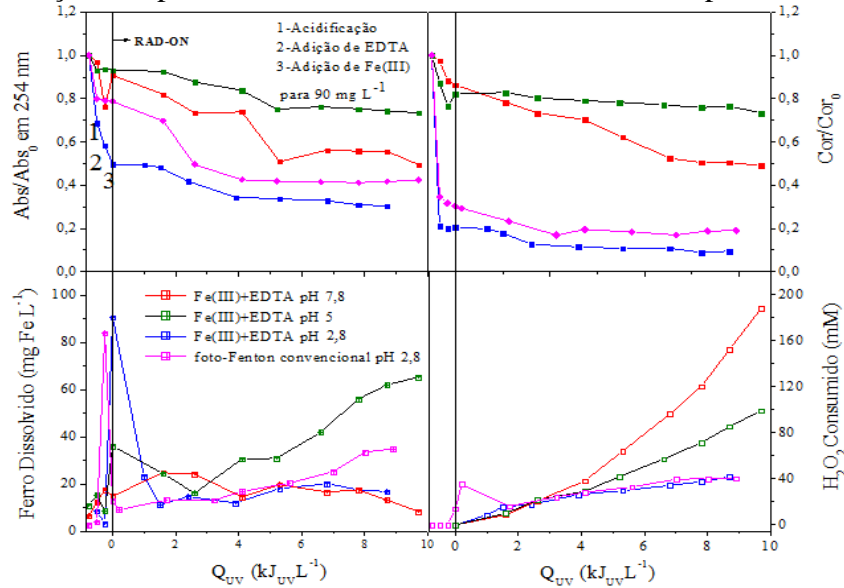
**RESUMO: Introdução:** Um dos maiores problemas ambientais da atualidade são os lixiviados, resíduos líquidos oriundos da decomposição orgânica, provindos do despejo de resíduos orgânicos em aterros sanitários. Estes resíduos apresentam características físico-químicas e biológicas de elevado potencial poluidor, tais como, altos valores de cor e turbidez, elevada concentração de material orgânico (DQO e DBO) e sais inorgânicos em menor proporção. Desse modo, em termos de contaminação do solo e da água, é necessário que o lixiviado seja tratado antes do seu despejo. Assim, as Centrais de Tratamento de Resíduos Sólidos (CTRS) são uma das alternativas mais viáveis e ecologicamente corretas em substituição aos antigos lixões, isso, devido à destinação apenas de resíduos orgânicos previamente separados para células de deposição. Porém, os lixiviados mostram-se como o principal problema associado a estes empreendimentos. Processos de oxidação avançada vêm sendo aplicados para o tratamento de diversas matrizes ambientais, inclusive Lixiviado de Aterro Sanitário (LAS) (LUCAS E PERES, 2006; MONTEAGUDO et al., 2010). Dentre os quais, destaca-se o processo foto-Fenton, cujo princípio de reação pode ser explicado pela geração do radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) a partir da reação entre íons de ferro, peróxido de hidrogênio e radiação UV-Vis. Este processo promove a degradação dos compostos refratários de difícil remoção e, geralmente, resultam na mineralização completa do poluente, além de conter um alto poder oxidante, com cinética de reação elevada e, em alguns casos, consomem menos energia, acarretando em menor custo de operação (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Todavia, quando este é conduzido em pH elevado, ocorre a diminuição das taxas de reação, o que pode estar relacionado com a precipitação de íons ferro que não reagem com o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , inibindo os processos de oxi-foto-redução do  $\text{Fe}^{2+}$ , assim como, a degradação da matéria orgânica, limitando assim, a eficiência da reação (MANENTI et al., 2014 a). Como alternativa, tem-se estudado a formação de soluções, geradas a partir da complexação entre íons ferrosos e ligantes orgânicos, como  $\text{Fe(III)+EDTA}$ , que é mais estável e fotossensível, auxiliando na regeneração dos íons de ferro e aumentando a eficiência da reação foto-Fenton (CARRA et al, 2014). Sendo assim, o trabalho visa a avaliação do processo foto-Fenton convencional e a eficiência do ligante orgânico  $\text{Fe(III)+EDTA}$  na indução do mesmo processo, sendo realizada com a utilização de um fotorreator de escala laboratorial, onde foram monitoradas as influências das principais variáveis operacionais da reação, tais como, a concentração dos reagentes  $\text{Fe(III)}$  e EDTA e suas proporções, o pH e a temperatura da

solução, o consumo de peróxido de hidrogênio e a quantidade de energia UV-Vis requerida.

**Metodologia:** Para a realização dos experimentos utilizou-se um fotorreator de escala laboratorial, desenvolvido com base em um protótipo comercial (ATLAS, modelo SUNTEST XLS+), denominado SUNTEST, descrito por Soares et al., (2014) e Manenti et al., (2015). O fotorreator encontra-se instalado no Laboratório de Efluentes da Universidade Federal da Fronteira Sul/Campus de Cerro Largo-RS. Para o estudo das reações, acoplou-se um recipiente de vidro por tubos ao fotorreator cilíndrico, que, por sua vez, posicionou-se no centro focal de um Coletor Parabólico Concentrador (CPC), e preenchido com 1L de lixiviado concentrado (coletou-se uma alíquota). Uma bomba peristáltica foi empregada para uma taxa de fluxo de  $0,63 \text{ L min}^{-1}$  no sistema fechado. Utilizou-se três lâmpadas de mercúrio (3x500W), que proporcionaram radiação de 1500 W. Ajustou-se o pH da solução para os valores requeridos (2,8; 5,0; 7,8) e coletou-se uma alíquota. Antes de iniciar as reações, adicionou-se o EDTA e os íons catalíticos de ferro ao efluente, em concentrações pré-estabelecidas 1:1 M (HUANG et al., 2012) e recolheu-se uma alíquota após cada etapa ( $\approx 5$  min.), para avaliar a homogeneização e a concentração de ferro dissolvido definitivo ( $90 \text{ mg Fe L}^{-1}$ ), descontando a concentração de íon ferro existente no lixiviado. Finalmente, cada execução de reação iniciou-se quando se adicionou a primeira dose de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $500 \text{ mg L}^{-1}$ ) ao efluente. Periodicamente, recolheu-se alíquotas de amostras tratadas para monitorar a quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual. Quando determinado um valor residual, com concentração abaixo de  $100 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ , realizou-se uma reposição para até o valor inicial. A fim de, determinar o desempenho ótimo do tratamento utilizando um reator de escala laboratorial, a descoloração e a redução dos compostos aromáticos (254 nm) foram escolhidas como variáveis respostas. A determinação da concentração de peróxido de hidrogênio realizou-se por espectrofotometria a 450 nm, utilizando o método metavanadato de amônio. A concentração do íon ferro, determinou-se através do método colorimétrico com 1:10 Fenantrolina, que é detectado através da medição da absorvância a 510 nm. A cor determinou-se utilizando o método descrito no Standard Methods (APHA, 2005) e expresso em unidades de cor (Pt-Co). Para medição da cor adotou-se uma diluição de 1:50. Avaliou-se a absorvância nos comprimentos de onda relativa aos compostos aromáticos simples (254 nm) utilizando um espectrofotômetro UV-Vis (Thermo-Scientific, Evolution 201). Aferiu-se o pH e a temperatura das soluções utilizando um pHmetro/temperatura (HANNA, HI 3221). Centrifugaram-se todas as amostras a 3000 rpm durante 3 minutos (CELM, LS-3 Plus).

**Resultados:** PHs ácidos têm apresentado resultados adequados para efetivação do processo foto-Fenton convencional devido a formação de complexos férricos altamente foto-ativos como as espécies  $\text{FeOH}^{2+}$  e por evitar a precipitação dos íons de ferro na forma de hidróxidos, sendo o uso da solução em pH 2,8 o mais adequado (MANENTI et al., 2015; SILVA et al., 2015). Deste modo, realizou-se a reação foto-Fenton convencional em pH 2,8 para modo de comparação com as reações foto-Fenton induzido, como apresentado na Figura 1, fixando-se o valor do íon ferro em  $90 \text{ mg L}^{-1}$ , e variando-se as faixas de pH em 7,8; 5,0 e 2,8 para a reação induzida com o ligante EDTA. Verifica-se que, após a acidificação requerida pela reação foto-Fenton convencional a pH 2,8, levou a uma grande redução da cor, de  $\approx 70\%$  e redução de  $\approx 20\%$  dos compostos aromáticos. Este fenômeno pode estar associado à precipitação de frações dos ácidos húmicos, ocorrendo à separação destes ácidos da fase líquida (SILVA et al., 2015). Além disto, uma parte do íon ferro precipita devido a sua complexação com os compostos orgânicos, o que promove a redução destes por simples transferência de fase e não por oxidação (MANENTI et al., 2014a). Deste modo, verifica-se o baixo consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ao longo da reação, decorrente da presença de poucos reagentes Fenton e poluentes na solução, tornando o meio desfavorável para as reações Fenton na formação de  $\bullet\text{OH}$ .

Figura 1 – Avaliação dos processos Foto-fenton convencional e complexado com EDTA



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017

Na solução com pH 5,0, ocorreu pouca precipitação de ácidos húmicos na etapa de acidificação, obtendo baixa remoção da cor e pequeno decaimento dos compostos aromáticos, de aproximadamente 12% e 8%, respectivamente. Após a remoção de pequena parcela dos poluentes na etapa de acidificação, houve oxidação do restante dos poluentes, com remoção da cor de  $\approx 8\%$  e dos aromáticos de  $\approx 15\%$ . A reação Fe(III)+EDTA/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV a pH 2,8 apresentou remoções dos poluentes associadas a acidificação inicial da solução e, não à eficiência do processo. Enquanto que, para a reação Fe(III)+EDTA/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV a pH 7,8, a acidificação não foi necessária, possibilitando maior carga orgânica disponível para ser oxidada. Deste modo, com a disponibilidade de poluente e com as condições favoráveis de reagentes Fenton, a reação Fe(III)+EDTA/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV a pH 7,8 obteve boa eficiência na descoloração durante o processo oxidativo ( $\sim 32\%$ ) e, na redução dos compostos aromáticos ( $\sim 45\%$ ) no LAS. Além disto, observa-se que, nesta alta faixa de pH houve maior consumo do oxidante, cerca de 190 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, relacionado a maior eficiência da reação, necessitando maiores quantidades de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para maior produção de •OH. **Conclusão:** O estudo da reação foto-Fenton convencional apresentou alguns inconvenientes, como a utilização de pH ácido para a realização do processo, o que acarreta no descarte de um lodo ácido e elevados custos relacionados ao consumo de reagentes para a correção do pH e, posterior neutralização para o descarte do efluente em corpos hídricos. Assim, justifica-se avaliar a reação Fe(III)+EDTA/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV a diferentes pH da solução, principalmente, com o objetivo de eliminar a etapa de acidificação que ocasiona a redução dos parâmetros avaliados. Sendo assim, a indução do processo foto-Fenton com a utilização de complexos de EDTA, favorece a eliminação de etapas que influenciam na precipitação dos poluentes. Deste modo, torna-se possível a obtenção de elevadas taxas de oxidação e, conseqüentemente, a efetiva redução dos parâmetros analisados, como observou-se na reação foto-Fenton induzida com o fotorreator operando em pH da solução 7,8 e 90 mg Fe L<sup>-1</sup>.

**PALAVRAS-CHAVES:** Lixiviado. foto-Fenton. Processos Oxidativos Avançados. Complexos orgânicos.

## 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<sup>a</sup> Ed. Washington – DC: APHA, 2005.

CARRA, I.; MALATO, S.; JIMÉNEZ, M.; MALDONADO, M.; PÉREZ, J.S. **Microcontaminant removal by solar photo-Fenton at natural pH run with sequential and continuous iron additions**. Chemical Engineering Journal, v. 235, p.132–140. 2014.

HUANG, W.Y.; BRIGANTE M.; WU F.; HANNA, K.; MAILHOT, G. **Development of a new homogenous photo-Fenton process using Fe(III)–EDDS complexes**. J. Photochem. Photobiol. A Chem. 239.

LUCAS, M. S.; PERES, J. A. **Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation**. Dyes and Pigments, v. 71, p.236-244, 2006.

MANENTI D. R.; MÓDENES A. N.; SOARES P. A.; Espinoza-Quiñones F. R.; Boaventura R. A. R.; Bergamasco R.; VILAR V. J. P.; **Assessment of a multistage system based on electrocoagulation, solar photo-Fenton and biological oxidation processes for real textile wastewater treatment**. Chemical Engineering Journal. 2014a.

MANENTI, D. R.; SOARES, P. A.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BOAVENTURA, R. A. R.; BERGAMASCO R.; VILAR, V. J. P. **Insights into solar photo-Fenton process using iron(III)-organic ligand complexes applied to real textile wastewater treatment**. Chemical Engineering Journal, v. 266, p. 203-212, 2015.

MONTEAGUDO, J M.; DURAN, A.; AGUIRRE, M.; MARTIN, I. S.; **Photodegradation of Reactive Blue 4 solutions under ferrioxalate-assisted UV/solar photo-Fenton system with continuous addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and air injection**. Chemical Engineering Journal, v. 162, p. 702–709, 2010.

SILVA, T. F. C. V.; FERREIRA, R.; SOARES, P. A.; MANENTI, D. R.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. **Insights into solar photo-Fenton reaction parameters in the oxidation of a sanitary landfill leachate at lab-scale**. Journal of Environmental Management, v. 164, p. 32-40, 2015.

SOARES, P. A.; SILVA, T. F. C. V.; MANENTI, D. R.; SOUZA, S. M. A. G. U.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. **Insights into real cotton-textile dyeing wastewater treatment using solar advanced oxidation processes**. Environmental Science and Pollution Research, v. 21, p. 932–945, 2014.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Caderno Temático Volume 3 – Processos Oxidativos Avançados – Conceitos Teóricos**. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Laboratório de Química Ambiental, Campinas – SP, 2004.