

III-190 - TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO DE PEQUENO PORTE POR FOTO-FENTON SOLAR

Camila Guimarães Sobrinho de Lira

Aluna do curso de bacharelado em Engenharia Química na Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)

Luyara Mari Muniz Costa

Aluna do curso de bacharelado em Engenharia Química na Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)

Karoline Ferreira Torres

Aluna do curso de bacharelado em Engenharia Química na Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)

Maria Monize de Moraes

Engenheira Agrícola e Ambiental pela Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE). Tecnóloga em Gestão Ambiental pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Pernambuco (IFPE). Mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE). Doutoranda do Programa de Pós-Graduação em Eng. Civil da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

Maurício Alves da Motta Sobrinho⁽¹⁾

Engenheiro Químico pela Universidade Católica de Pernambuco (UNICAP), mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) e doutor em Engenharia de Processos pelo Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL) França. Professor adjunto do Departamento de Eng. Química da UFPE, Coordenador do PPG Eng. Química e professor do PPG Eng. Civil da UFPE. Pesquisador 2 do CNPq.

Endereço⁽¹⁾: Departamento de Engenharia Química da UFPE. Rua Prof. Arthur de Sá, s/n – Cidade Universitária – Recife – PE – 50.740-521 - e-mail: mottas@ufpe.br

RESUMO

Neste estudo foi utilizado o processo oxidativo avançado, foto-Fenton, para tratamento lixiviado. Este efluente poderia promover prejuízos incalculáveis para qualquer corpo receptor se descartado sem o devido tratamento, devido à alta concentração de nitrogênio amoniacal, elevada presença de sólidos e presença de metais tóxicos. Este trabalho teve por objetivo estudar a degradação de um lixiviado de aterro sanitário de pequeno porte do interior de Pernambuco por oxidação avançada, empregando a reação de foto-Fenton com duas relações ferro peróxido, avaliando a redução da DQO e da toxicidade. O lixiviado do aterro de Lajedo passou inicialmente por uma caracterização físico-química. Em seguida foram realizados os ensaios de oxidação com radiação solar utilizando o reagente de Fenton. Após os ensaios de tratamento foram realizados os estudos de toxicidade. Pôde-se concluir que o tratamento Foto-Fenton é eficaz na remoção de cor e turbidez de lixiviados, além de reduzir bem a DQO, porém deve-se ter o cuidado de utilizar proporções adequadas de reagentes, para que o ferro não esteja em excesso na solução e acabe por inibir a degradação da matéria orgânica

PALAVRAS-CHAVE: Lixiviado, DBO, Processos Oxidativos Avançados, foto Fenton.

INTRODUÇÃO

Os processos oxidativos avançados são definidos como processos que envolvem a geração de espécies transitórias de elevado poder oxidante, sendo o principal o radical hidroxila (Glaze, 1994). Este radical apresenta alto poder oxidante e baixa seletividade, possibilitando a transformação de um grande número de contaminantes tóxicos, em tempos relativamente curtos (Malato et al., 2002; Kunz e Peralta-Zamora, 2002). A elevada eficiência destes processos pode ser atribuída a fatores termodinâmicos, representado pelo elevado potencial de redução do radical hidroxila e cinéticos, favorecidos pela elevada velocidade das reações radicalares.

Algumas das vantagens do processo de oxidação avançada são a introdução de modificações químicas no substrato, em grande número de casos induzindo a sua completa, mineralização (Sarria *et al.*, 2002; Tabrizi e Mehrvan, 2004); graças a inespecificidade dos processos oxidativos avançados, há uma viabilização da degradação de substratos de qualquer natureza química, assim pode ser dado à degradação de contaminantes refratários e tóxicos, cujo tratamento pode ser viabilizado por oxidação avançada parcial (Scott; Ollis, 1995; Kiwi et al., 1994; Parra, 2001; Gogate; Pandit, 2004a); pode ser aplicado para reduzir a concentração de

compostos formados em etapas de pré-tratamento, por exemplo os aromáticos halogenados formados durante desinfecção convencional (Tabrizi; Mehrvan, 2004);

Por outro lado, como qualquer forma de tratamento, os POAs não podem ser aplicados indiscriminadamente no tratamento de qualquer tipo de resíduo. Algumas condições limitam a aplicabilidade do POA, por exemplo: nem todos os processos estão disponíveis em escalas apropriadas; os custos podem ser elevados principalmente devido ao consumo de energia; há formação de subprodutos de reação que podem ser tóxicos; apresentam restrição de aplicação em condições de elevada concentrações de poluentes (Neyens; Baeyens, 2003).

Um dos problemas da aplicação de POA é a grande energia consumida pelas fontes de radiação. Outro inconveniente é a geração de intermediários tóxicos, que torna necessário o acompanhamento do processo através de testes de toxicidade (Parra, 2001; Bila *et al.*, 2004).

O Sistema Fenton corresponde a um processo físico-químico que se vale da reação entre um sal ferroso e peróxido de hidrogênio, em meio ácido, que leva à formação de radicais hidroxila (Gozzo, 2001; Pacheco, 2004).

A determinação da concentração de íons ferrosos são de extrema importância, outra questão é o tempo de reação, porque mais de 90% da degradação ocorre nos primeiros 10 minutos de reação e que o aumento da temperatura melhora sensivelmente a eficiência de remoção de DQO. Mas a principal dificuldade de trabalhar com reativo de Fenton é a faixa de pH, porque o pH deve ser abaixo de 4,0 para evitar a precipitação de óxi-hidróxidos férricos, tendo que ser monitorado.

Certamente, uma das principais vantagens do processo foto-Fenton está representada pela necessidade de fontes de irradiação menos energéticas. Enquanto a geração de radical hidroxila a partir de H₂O₂ (fotólise) requer energia correspondente a comprimentos de onda menores que 300 nm, o sistema foto-Fenton (fotocatálise) pode se processar com radiação da faixa de 360 a 550nm (Neyens; Bayens, 2003; Pacheco, 2004). Análises microbiológicas demonstram a presença de um número significativo de bactérias no chorume, ou lixiviado, sendo mais comuns: bactérias acetogênicas, metanogênicas, e desnitrificantes, além de coliformes (Christensen *et al.*, 2001; Boothe *et al.*, 2001).

A toxicidade do chorume pode ser atribuída à presença de grande variedade de compostos persistentes, metais potencialmente tóxicos, presença de grandes concentrações de amônia e elevada alcalinidade (Silva *et al.*, 2004, Kohn *et al.*, 2004). A toxicidade do chorume não pode ser associada a uma substância isoladamente e nem a soma de todas as substâncias presentes, mas sim ao efeito sinérgico entre as diferentes substâncias existentes no chorume. A análise de toxicidade se faz necessária devido ao fato de o processo Foto-Fenton poder, ao degradar a matéria orgânica, criar compostos ainda mais tóxicos que os inicialmente presentes na amostra. Segundo Bagatini *et al.* (2007) e Arraes e Longhin (2012) as espécies de planta *Lycopersicon esculentum* (tomate), *Lactuca sativa* (alface) e *Allium cepa* (cebolinha) são organismos modelo utilizados na avaliação da toxicidade, tendo em vista suas características como rápida germinação e sistema radicular mais sensível à ação tóxica, sendo sensíveis mesmo às baixas concentrações de substâncias nocivas.

Este trabalho teve por objetivo estudar a degradação de um lixiviado de aterro sanitário de pequeno porte do interior de Pernambuco por oxidação avançada, empregando a reação de foto-Fenton com duas relações ferro peróxido, avaliando a redução da DQO e da toxicidade.

METODOLOGIA

A amostra de lixiviado foi coletada no aterro sanitário de Lajedo, localizado na região agreste do estado de Pernambuco.

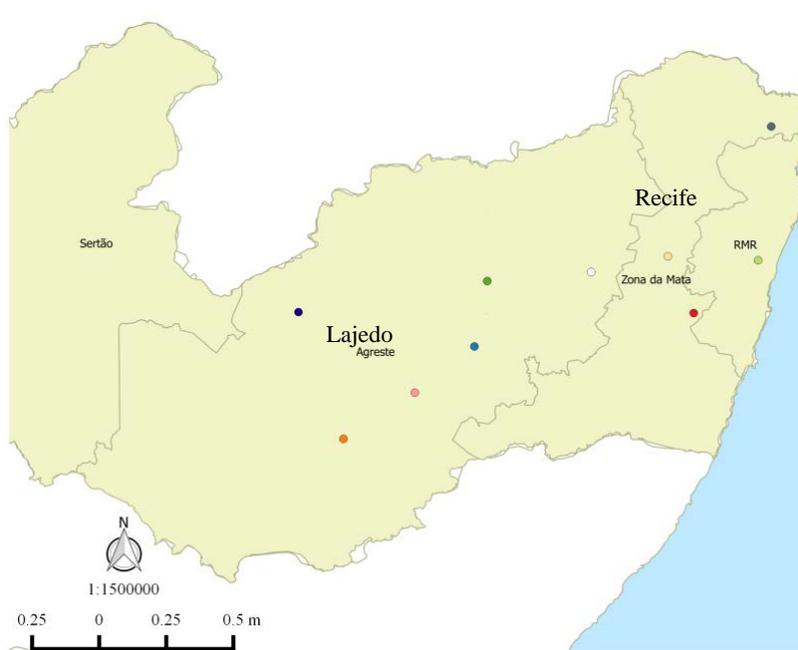


Figura 1 – Localização do aterro de onde foi coletado o lixiviado

Coleta das Amostras

Para caracterização físico-química do lixiviado do aterro de resíduos sólidos de Lajedo, foi realizada coleta na caixa de areia da Estação de Tratamento de Lixiviado (ETL). A técnica utilizada na coleta está descrita em CETESB (1998).

Caracterização Físico-Química

Para todas as amostras de lixiviado, os parâmetros físico-químicos analisados foram: pH, Cor, Turbidez, Condutividade, DQO, Nitrato, Nitrogênio Amônia e Série de Sólidos. Na caracterização dos parâmetros citados, tendo sido utilizados os procedimentos do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005), cujas referências dos métodos estão na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros utilizados na caracterização das amostras de lixiviado

Parâmetro	Método	Referência	Equipamentos
pH	Método Eletrométrico	SMEWW 4500B	Potenciômetro
Cor	Fotocolorimétrico	SMEWW2120 C	Espectrofotômetro
Turbidez	Nefelométrico	SMEWW 2130 B	Turbidímetro
Condutividade	Condutância elétrica	SMEWW2510 B	Condutímetro
DQO	Colorimétrico (Digestão com $K_2Cr_2O_7$)	SMEWW 5220 C	Termo reator de DQO e Espectrofotômetro
Nitrato	Fotométrico	SMEWW 4500 $NO_3 - D$	Eletrodo de íon seletivo
Nitrogênio Amônia	Fotométrico	SMEWW 4500 $NH_3 - D$	Eletrodo de íon seletivo
Série de Sólidos	Gravimétrico	Adaptado do SMEWW 2540 B, 2540 D	Chapa aquecedora, Estufa e Mulfla

Ensaio de Degradação por foto-Fenton

Com o valor da demanda química de oxigênio foi determinada a quantidade de oxidante e catalisador (peróxido e ferro) necessários para a degradação do lixiviado. Foram estudadas relações ferro:peróxido de 1:5 e 1:25. Essas razões foram escolhidas para que se possa comparar o efeito do excesso de ferro do processo. Pesou-se o sulfato ferroso calculado e foram adicionados às alíquotas de 100mL do material estudado. Adicionou-se o peróxido de hidrogênio na solução e, com ácido sulfúrico e hidróxido de sódio, ajustou-se o pH da solução para 3. Esse ajuste é necessário dado que a reação irá liberar hidroxila, o agente oxidante, em meio ácido.

Os preparados foram então levados ao sol, fonte de radiação, onde ficariam por uma hora, sendo agitados a cada 5min. Ao término do tempo, as soluções foram filtradas em papel filtro de faixa azul para que os precipitados das reações fossem retirados das amostras. Em seguida, diluições foram preparadas para serem feitas as análises necessárias, sendo elas remoção de DQO e toxicidade. A DQO mais uma vez foi analisada com espectrofotômetro.

Estudo da Toxicidade

Os ensaios de toxicidade com alface (*Lactuca sativa*) foi realizado com base nas metodologias de Tam e Tiquia (1994), Dutka (1989) e Andrade (2009). Foram utilizadas placas de Petri, nas quais foi disposto uma folha de papel de filtro qualitativo. Com uma pipeta o papel de filtro foi umedecido com o líquido, com cerca de 4 mL da solução. Em cada placa de Petri, colocou-se 5 sementes de alface distribuídas uniformemente com auxílio de pinças de laboratório.

Foram preparadas 24 placas de Petri, nas quais se adicionou as soluções: lixiviado bruto em diluição de 1/10, lixiviado bruto em diluição 1/100, tratado com proporção 1:5 em diluição de 1/10, tratado com proporção 1:5 em diluição de 1/100, tratado com proporção 1:25 em diluição de 1/10, tratado com proporção 1:25 em diluição de 1/100, teste positivo com solução nutritiva de zinco e teste negativo em água destilada. Os ensaios foram realizados em triplicata. As placas foram levadas à incubadora, à temperatura de 20°C por 7 dias e depois foram contabilizadas quantas sementes geminaram e medidas as raízes delas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente foi realizada a caracterização do lixiviado, a qual é apresentada na Tabela 2. Observa-se uma cor muito elevada, devido, principalmente, a presença dos ácidos húmicos e fúlvicos. A DQO apresenta valor elevado, característico de aterro jovem, que é o caso. Verifica-se também uma fração elevada de sólidos voláteis (84,4 %).

Tabela 2 – Resultados da caracterização físico-química da amostra de lixiviado de Lajedo

Parâmetro / unidades									
pH	Cor	Turbidez	Condutividade	DQO	NO ₃	NH ₃	ST	STF	STV
-	Hazen	NTU	mS/m	mg O ₂ .L ⁻¹	mg.L ⁻¹				
7,8	7200,0	15,0	39,3	4198,0	150,0	5,0	12680,0	2010,0	10670,0

Os experimentos de oxidação foram realizados em triplicata, sendo exposto ao foto-tratamento por 60 min (durante período de maior incidência da luz solar). Foram testadas duas condições diferentes de concentração do reagente (peróxido de hidrogênio) e catalisador (sulfato de ferro), na primeira condição foi estabelecida a proporção de 1:5 (catalisador: reagente), e 1:25 na segunda condição. A faixa de pH empregada na reação foi pré-determinada entre 2,5 - 3 (0,2) segundo indicado na literatura. Os resultados estão na Tabela 3

Tabela 3 – Resultados iniciais da degradação do lixiviado por foto-Fenton

Amostra	Concentração	DQO (mg/L)
L1	1:25	2937,349
L2	1:25	1393,321
L3	1:25	3563,862
L4	1:5	4242,521
L5	1:5	4851,033
L6	1:5	4532,559

Após o tratamento observou-se diminuição da DQO em todas as amostras, com redução significativamente maior nas amostras da condição 2. A remoção média obtida foi de 7,1% na primeira condição, e 46,2% na segunda. Essa discrepância se deve a inibição do peróxido pelo excesso de ferro presente na condição 1. O experimento também proporcionou significativa descoloração das amostras, característica extremamente desejável.

Nas condições dos ensaios 1 e 6, representativos das duas relações oxidantes: catalisador empregadas foram realizados os ensaios de toxicidade. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Resultados da toxicidade antes e após degradação do lixiviado por foto-Fenton

Amostra	Diluição	Inibição(%)
Bruto	1/10	83,994
Bruto	1/100	61,674
Negativo -	-	
Positivo	-	70,778
L1	1/10	7,636
L1	1/100	41,557
L6	1/10	51,542
L6	1/100	18,943

Esses resultados mostram que o tratamento também é eficaz em diminuir a toxicidade do lixiviado. De maneira geral, o foto-Fenton mostrou-se eficiente para diminuição da DQO (quando se utilizou uma quantidade menor de catalisador), entretanto, as amostras tratadas ainda apresentavam carga orgânica e inorgânica acima do ideal para descarte em corpos d'água. A redução na coloração é um indicativo que o referido método é uma alternativa interessante no pré-tratamento podendo ser associado com métodos biológicos para aumentar a eficiência do processo. Vale ressaltar que, especialmente para usos em grande escala desse tratamento, o ferro residual deverá ser quantificado e adequado aos padrões de descarte da legislação ambiental.

CONCLUSÃO

Com o presente trabalho, pode-se concluir que o tratamento Foto-Fenton é eficaz na remoção de cor e turbidez de lixiviados, além de reduzir bem a DQO, porém deve-se ter o cuidado de utilizar proporções adequadas de reagentes, para que o ferro não esteja em excesso na solução e acabe por inibir a degradação da matéria orgânica. Por não remover completamente a DQO, o processo é melhor aplicado apenas como uma adição ao tratamento convencional, como um pré-tratamento. Novos experimentos estão sendo realizados para a otimização do processo em termos de redução de DQO e de toxicidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BOOTHE, D. D. H.; SMITH, M. C.; GATTIE, D. K.; DAS, K. C. Characterization of microbial populations in landfill leachate and bulk samples during aerobic bioreduction. *Advances in Environmental Research*. v. 5, p. 285-294, 2001.
2. DUTKA, B.J. *Methods for microbiological and toxicological analysis of waters, wastewaters and sediments*. National Water Research Institute (NWRI), Canada: Burlington (1989).

3. GLAZE W. H.; KANG, J-W. Advanced oxidation processes: Description of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor. *Industry Engineer Chemical Research*. v. 28, p.1573 - 80, 1989.
4. GOZZO, F. Radical and non-radical chemistry of Fenton like systems in presence of organic substances. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. v. 171, p. 1-22, 2001.
5. MALATO, S.; BLANCO, J.; VIDAL, A.; RICHTER, C. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: An overview. *Applied Catalysis B: Environmental*. v.37, p. 1-15, 2002.
6. NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*. v. B98, p.33-50, 2003.
7. PARRA, S. Coupling of photocatalytic and biological process as a contribution to the detoxification of water: catalytic and technological aspects. *Lusanne, 2001. Thesis (Docteur ès sciences techniques), École Polytechnique Fédérale de Lausanne, EPFL.*
8. RAMIREZ, I.M.; VELÁSQUEZ, M. T. O. Removal and transformation of recalcitrant organic matter from stabilized saline landfill leachates by coagulation-ozonation coupling processes. *Water Research*. V.38, (9), p. 2359-2367, 2004.
9. SARRIA,V.; PÉRINGER, P.; CÁCERES, J.; BLANCO, J.; MALATO, S.; PULGARIN, C. Solar degradation of 5-amino-6-methyl-2-benzimidazolone by TiO₂ and iron(III) catalyst with H₂O₂ and O₂ as electron acceptors. *Energy*. V. 29, p. 853-860, 2004
10. SCOTT, J. P.; OLLIS, D. F. Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations. *Environmental Progress*. V. 14, (2), p. 88-103, 1995.
11. SILVA, A. C.; DEZOTTI, M.; SANT'ANNA JR. G. L. Treatment and detoxification of a sanitary landfill leachate. *Chemosphere*. v. 55, p. 207-214, 2004.
12. TABRIZI, G. B.; MEHRVAR, M. Integration of advanced oxidation technologies and biological processes: recent developments, trends, and advances. *Journal of Environmental Science And Health. Part A*. v. 39, (11-12), p.3029-3081, 2004.
13. TAM, N.F.Y.; TIQUIA, S.M. Assessing toxicity of spent sawdust pig-litter using seed germination technique. *Resource Conservation Recycling*, v.11, p.261-274, 1994.