

II-096 – APLICAÇÃO DO PROCESSO FENTON PARA TRATAMENTO DE LIXIVIADO

Daniela Vidal Vasconcelos⁽¹⁾

Engenheira Ambiental pelo Centro Universitário de Volta Redonda. Mestre em Engenharia Ambiental pela Escola Politécnica da UFRJ. Doutoranda em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos pela Escola de Química da UFRJ.

Igor Lopes Guerra⁽²⁾

Graduando em Engenharia Química pela Escola de Química da UFRJ.

Juacyara Carbonelli Campos⁽³⁾

D.Sc. em Engenharia Química - Tecnologia Ambiental - PEQ/COPPE/UFRJ. Engenharia Química/UFRJ. Professora Associada do Departamento de Processos Inorgânicos da Escola de Química /UFRJ

Endereço⁽³⁾: Av. Athos da Silveira Ramos, 149 Bloco E sala 206, Ilha do Fundão. Rio de Janeiro. CEP 21941-909. e-mail: juacyara@eq.ufrj.br

RESUMO

O lixiviado é um dos maiores problemas na operação dos aterros, pois é um efluente de difícil tratamento. O presente trabalho avaliou técnicas de tratamento que pudessem reduzir a concentração dos poluentes. Foram utilizadas amostras de dois lixiviados distintos, as amostras foram coletadas em um aterro controlado com 22 anos de operação e em um aterro sanitário com 4 anos de operação. O processo de tratamento aplicado foi o processo de Fenton, onde foram avaliadas as melhores relações DQO:H₂O₂, 1:0,5, 1:1, 1:2 e 1:5, além das melhores relações Fe⁺²:H₂O₂ 1:3, 1:5 e 1:10, com os resultados desses testes foi otimizado o processo de tratamento que apontou como melhores relações DQO/ H₂O₂, 1:0,5 e 1:1 e Fe⁺²:H₂O₂ 1:3. Os efluentes dos processos testados foram monitorados as condições de DQO, a Absorbância 254 e a concentração de Carbono Orgânico Total. Os resultados obtidos indicam que o tratamento do lixiviado por Processo Fenton com as melhores eficiências de remoção de DQO, 73,69% para o lixiviado do aterro controlado e 85,53% para o lixiviado do aterro sanitário, quando foram utilizadas as relações: DQO:H₂O₂ 1:1 e Fe⁺²:H₂O₂ 1:3.

PALAVRAS-CHAVE: Fenton, Relações DQO:H₂O₂, Lixiviado, Eficiência de Remoção da DQO.

INTRODUÇÃO

O lixiviado, um dos maiores problemas da disposição final dos RSUs, é gerado no interior do maciço de resíduos em função da degradação da matéria orgânica, possui características que dificultam o seu gerenciamento e principalmente o seu tratamento.

Esse efluente não pode ser descartado sem tratamento prévio, pois pode causar impactos ao meio ambiente. A sua alta toxicidade pode causar danos à biota existente no solo e nos corpos hídricos, bem como a diminuição do oxigênio dissolvido e a eutrofização dos corpos d'água.

Os tratamentos mais empregados para lixiviados são os processos biológicos e, segundo Moravia et al. (2011) essas tecnologias têm se mostrado insuficientes, o que impossibilita o lançamento do efluente em corpos receptores, pois estes não atendem aos padrões de lançamento estabelecidos pela legislação nacional, CONAMA 430 de 13 de maio de 2011

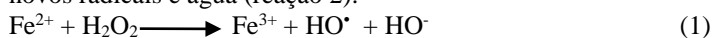
As técnicas de tratamento de lixiviado de aterro vêm sendo amplamente estudadas no Brasil e no exterior, os tratamentos utilizando coagulação/floculação, adsorção em carvão ativado e os processos oxidativos avançados vem sendo estudados como tecnologias de pré ou pós tratamento dos lixiviados.

Os POAs são usados para oxidar os constituintes orgânicos difíceis de degradar biologicamente em compostos mais simples. Essa técnica de tratamento de efluentes é capaz de tornar os compostos mais sensíveis ao tratamento biológico subsequente ou reduzir a sua toxicidade (METCALF; EDDY, 2003).

Essa técnica é baseada na formação de radicais hidroxilas ($\text{HO}\bullet$). Esses radicais reagem com os constituintes dissolvidos, iniciando uma série de reações de oxidação até que os componentes sejam completamente mineralizados.

Existem muitos processos, porém os POAs mais utilizados são: Fenton, Foto-Fenton, Ozonização, Fotólise de Peróxido de Hidrogênio e a Fotocatálise Heterogênea (ROCHA, 2009).

O Fenton se dá pela oxidação do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), catalisado por íons ferrosos, gerando radicais hidroxilas (reação 1). O radical $\text{HO}\bullet$ produzido reage rapidamente com substâncias orgânicas (RH), gerando novos radicais e água (reação 2).



Para que o processo de tratamento utilizando Fenton tenha bons resultados é necessário que se mantenha o pH em torno de 3 e que se controle a quantidade de peróxido e íons ferrosos, pois o excesso pode fazer com que os radicais hidroxilas sejam capturados (DEZOTTI, 2008).

O reagente de Fenton possui excelente eficiência quando utilizado no tratamento de efluentes. O peróxido de hidrogênio e o sulfato ferroso utilizados no processo possuem baixo custo e os produtos finais de reação são: água, oxigênio e hidróxido de ferro.

Na Tabela 1 é apresentada uma coletânea de estudos nacionais e internacionais que utilizaram Processos Oxidativos Avançados (Fenton) como técnica de tratamento de lixiviado nos últimos dez anos e chegaram a obter eficiência de 95% de remoção de DQO.

Tabela 1: Alguns trabalhos publicados nos últimos 10 anos a respeito da aplicação dos Processos Oxidativos Avançados – Fenton.

| Aterro | DQO Bruto (mg/L) | Razão $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ | pH | Tempo (min) | Eficiência de remoção de DQO (%) | Fonte |
|-----------------------------|------------------|---|-----|-------------|----------------------------------|-----------------------------|
| Belo Horizonte/MG | 2971 | 1:6 | 5 | 30 | 80 | GOMES et al. (2009) |
| Gerició/RJ | 1762 | 1:7,5 | 3 | 60 | 83,2 | Queiroz et al. (2011) |
| Aracruz/ES | 3917 | 1:25 | 3 | 60 | 68,2* | Russo et al. (2010) |
| Belo Horizonte/MG | 2513 | 1:10 | 5 | 30 | 75 | Lange et al (2006) |
| CTR Belo Horizonte/MG | 2834 | 1:5,3 | 3,8 | 30 | 77 | Moravia et al. (2011) |
| Gerició/RJ | 1392 | 1:5 | 3,0 | 60 | 56 | Costa et al. (2014) |
| Aterro municipal/ Eslovênia | 2455 | 1:10 | 4 | 10 | 70-85 | Cotman; Gotvajn(2010) |
| Aterro municipal/ Eslovênia | 3400 | 1:10 | 12 | 30 | 86 | Gotvajn et al. (2009) |
| Badajoz/ Espanha | 7400 | 1:100 | 3,5 | - | 80** | Rivas et al (2004) |
| Harmandali Landfill/ Turkey | 22400** | 1:1 | 3 | 30 | 79 | Pala; Erden (2004) |
| Colmenar Viejo/ Espanha | 2072 | 1:1,5 | 2,5 | 120 | 75 | Hermosilla et al (2009) |
| CSWMC/ Estados Unidos | 3000 | 1:1,5 | 2,5 | 30 | 37,5 | Zhang et al (2005) |
| CSWMC/ Estados Unidos | 4000 | 1:3 | 2,5 | 60 | 68,2 | Zhang et al (2006) |
| Wuhan/China | 3424 | 1:12 | 3,0 | 120 | 62,9 | Zhang et al (2012) |
| Mulenvos / Angola | 6450 | 1:10,9 | 2,5 | 20 | 64,3 | Martins e Boaventura (2014) |
| Shanzhen / China | 590 | 1:3 | 5,0 | 60 | 70 | Li et al (2015) |

* Tratamento combinado Eletrocoagulação + Fenton

** Tratamento combinado Precipitação + Fenton

Sem marcação: lixiviado bruto

Sendo assim, o presente trabalho teve como objetivo avaliar as características físico-químicas do lixiviado e avaliar a aplicação do Processo Fenton em dois diferentes lixiviados.

MATERIAIS E MÉTODOS

Caracterização do efluente

Amostras de lixiviado foram coletadas em um Aterro Controlado e em um Aterro Sanitário, foram coletadas duas amostras de cada lixiviado e foram feitas as caracterizações. Os parâmetros de caracterização serão: pH, cloreto, DQO, DBO, COT, Amônia, Absorbância a 254nm, Cor e COT, segundo metodologia constante no Standard Methods, (APHA, 2005).

Reativo de Fenton

Foram otimizadas, as relações DQO lixiviado bruto: H_2O_2 entre 1:0,5 a 1:5 Para cada relação, foram utilizadas até três relações de $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$, de 1:3 a 1:10. Nas Tabelas 2, 3 e 4 estão ilustrados os valores das dosagens de reagentes utilizados nos diferentes lixiviados.

Tabela 2: Condições utilizadas nos testes de Fenton para o lixiviado do Aterro Controlado

| DQO:H ₂ O ₂ | H ₂ O ₂ (mg/L) | Relação Fe:H ₂ O ₂ | Fe ⁺² (mg/L) |
|-----------------------------------|--------------------------------------|--|-------------------------|
| 1/1 | 2023 | 1:3 | 674,33 |
| | | 1:5 | 404,60 |
| | | 1:10 | 202,30 |
| 1/2 | 4046 | 1:3 | 1348,67 |
| | | 1:5 | 809,20 |
| | | 1:10 | 404,60 |
| 1/5 | 10.115 | 1:3 | 3371,67 |
| | | 1:5 | 2023,0 |
| | | 1:10 | 1011,50 |

Observando-se os resultados decidiu-se realizar novos ensaios utilizando a relação DQO:H₂O₂ igual a 1:1 e 1:0,5. As condições otimizadas podem ser observados na Tabela 3.

Tabela 3: Condições otimizadas dos testes de Fenton para o lixiviado do Aterro Controlado

| DQO BRUTO (mg/L) | Relação DQO:H ₂ O ₂ | Relação Fe:H ₂ O ₂ | H ₂ O ₂ (mg/L) | Fe ⁺² (mg/L) |
|------------------|---|--|--------------------------------------|-------------------------|
| 2490 | 1:1 | 1:3 | 2490 | 945,56 |
| | 1:0,5 | 1:3 | 1418,34 | 472,78 |

Com base na otimização feita para o lixiviado do Aterro Controlado foi estabelecida as mesmas condições para o lixiviado do Aterro Sanitário.

Tabela 4: Condições utilizadas nos testes de Fenton para o lixiviado do Aterros Sanitário

| DQO:H ₂ O ₂ | H ₂ O ₂ (mg/L) | Relação Fe:H ₂ O ₂ | Fe ⁺² (mg/L) |
|-----------------------------------|--------------------------------------|--|-------------------------|
| 1:1 | 4560 | 1:3 | 1520 |
| 1:0,5 | 2280 | 1:3 | 760 |

Os testes foram feitos em amostras de 300 mL e em pH igual a 3. Após duas horas, as amostras foram retiradas, alcalinizadas com solução de Hidróxido de Sódio (NaOH) e decantadas para análise. O teor de peróxido residual foi analisado através da metodologia colorimétrica de reação com metavanadato de amônio, que gera um composto (peroxivanádio) de cor rosa, sendo identificado por espectrofotometria a 446nm (NOGUEIRA et al., 2005).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do Lixiviado

Amostras de lixiviado foram coletadas em um aterro controlado, encerrado após 22 anos de deposição, que inicialmente tinha características de lixão, passou a aterro controlado após 20 anos de operação e foi encerrado em 2012, também foram coletadas amostras em um aterro sanitário, em uma Central de Tratamento de Resíduos inaugurada em 2011.

A cada nova amostra uma nova caracterização era feita, utilizando com base os métodos escritos no Standard Methods. Os resultados encontrados com caracterização das amostras estão na Tabela 5 e 6.

Tabela 5: Caracterização do Lixiviado Bruto do Aterro Controlado

| Parâmetro | Amostra 1 Concentração | Amostra 2 Concentração |
|-----------------|---------------------------|---------------------------|
| pH | 8,2 | 8,5 |
| Cloreto(mg/L) | 1377 | 2001 |
| DQO (mg/L) | 2023 | 2490 |
| Cor (mg PtCo/L) | 6.783 | 6.300 |
| Abs 254 nm | 16,5 | 16,5 |
| COT (mg/L) | | 486,2 |

Tabela 6: Caracterização do Lixiviado Bruto do Aterro Sanitário

| Parâmetro | Amostra 1 Concentração | Amostra 2 Concentração |
|-----------------|---------------------------|---------------------------|
| pH | 7,83 | 8,0 |
| Cloretos (mg/L) | 4.303 | 2674 |
| DQO (mg/L) | 4.560 | 2320 |
| Cor (mg PtCo/L) | 5.510 | 2520 |
| Abs 254nm | 29,5 | 18,6 |
| Amônia (mg/L) | 254 | 1146 |

Processos Oxidativos Avançados - Fenton

Para a avaliação da remoção da matéria orgânica, inicialmente foram estabelecidas as relações DQO:H₂O₂ e depois as relações Fe:H₂O₂. O tempo de reação e o pH foram previamente estabelecidos como 2 e 3 horas, respectivamente. A Tabela 7 ilustra os resultados de eficiência de remoção da DQO para os experimentos utilizando o Reativo de Fenton.

Tabela 7: Resultados dos ensaios do Reativo de Fenton utilizando o lixiviado do Aterro Controlado

| DQO BRUTO (mg/L) | Relação DQO:H ₂ O ₂ | Relação Fe:H ₂ O ₂ | H ₂ O ₂ (mg/L) | Fe ⁺² (mg/L) | H ₂ O ₂ residual (mg/L) | DQO corrigida do lixiviado tratado (mg/L) | Eficiência de remoção de DQO (%) |
|------------------------|--|---|---|----------------------------|---|--|--|
| 2023 | 1:1 | 1:3 | 2023 | 674,33 | 78 | 436 | 78,4 |
| | | 1:5 | | 404,60 | 190 | 581 | 71,3 |
| | | 1:10 | | 202,30 | 570 | 847 | 58,1 |
| | 1:2 | 1:3 | 4046 | 1348,67 | 53 | 358 | 82,3 |
| | | 1:5 | | 809,20 | 523 | 521 | 74,2 |
| | | 1:10 | | 404,60 | 597 | 484 | 76,0 |
| 1702 | 1:5 | 1:3 | 10.115 | 3371,67 | 68 | 343 | 79,8 |
| | | 1:5 | | 2023,0 | 452 | 340 | 80,0 |
| | | 1:10 | | 1011,50 | 990 | 381 | 77,6 |

Observando-se os resultados apresentados na Tabela 7, pode ser visto que quando se aumenta a relação DQO:H₂O₂ pra 1:2 e 1:5, aumentam-se as quantidades de reagentes, mas não foi obtido aumento na eficiência na mesma proporção. Por isso, para confirmar os resultados anteriores foi utilizada uma nova amostra de lixiviado, e realizados ensaios utilizando a relação DQO:H₂O₂ igual a 1:1 e 1:0,5. Os resultados podem ser observados na Tabela 8.

Tabela 8: Resultados dos ensaios do Reativo de Fenton para o lixiviado do Aterro Controlado

| DQO BRUTO (mg/L) | Relação DQO:H ₂ O ₂ | Relação Fe:H ₂ O ₂ | H ₂ O ₂ (mg/L) | Fe ⁺² (mg/L) | H ₂ O ₂ residual (mg/L) | DQO corrigida do lixiviado tratado (mg/L) | Eficiência de remoção de DQO (%) |
|------------------|---|--|--------------------------------------|-------------------------|---|---|----------------------------------|
| 2490 | 1:1 | 1:3 | 2490 | 945,56 | 181 | 655,09 | 73,69 |
| | 1:0,5 | 1:3 | 1418,34 | 472,78 | 146 | 896,49 | 63,99 |

A partir dos resultados obtidos com o lixiviado do aterro controlado foi realizado os testes no lixiviado do aterro sanitário seguindo as mesmas relações DQO:H₂O₂ e Fe:H₂O₂, cujos resultados estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Resultados dos ensaios do Reativo de Fenton para o lixiviado do Aterro Sanitário

| DQO BRUTO (mg/L) | Relação DQO:H ₂ O ₂ | Relação Fe:H ₂ O ₂ | H ₂ O ₂ (mg/L) | Fe ⁺² (mg/L) | H ₂ O ₂ residual (mg/L) | DQO corrigida do lixiviado tratado (mg/L) | Eficiência de remoção de DQO (%) |
|------------------|---|--|--------------------------------------|-------------------------|---|---|----------------------------------|
| 4560 | 1:1 | 1:3 | 4560 | 1520 | 132 | 660 | 85,53 |
| | 1:0,5 | 1:3 | 2280 | 760 | 50 | 1277 | 71,99 |

Conforme pode ser observado nas Tabelas 7 , 8 e 9, os parâmetros monitorados nessa etapa foram a concentração peróxido de hidrogênio residual e a DQO. O peróxido de hidrogênio residual é monitorado para acompanhar o seu consumo e corrigir a DQO.

Após a otimização dos testes as porcentagens de remoção da DQO foram todas maiores que 60% e percebe-se que quanto menor a quantidade de ferro na reação, menor a remoção de DQO e menor as concentrações de peróxido residual no efluente, isso só acontece porque o ferro é o catalisador responsável pela formação dos radicais hidroxila, responsáveis pela oxidação da matéria orgânica.

Comparando os testes feitos com os dois lixiviados, em ambos a relação DQO/H₂O₂ igual a 1:1 obteve a maior eficiência na remoção da DQO, porém com maior geração de peróxido residual, o que pode caracterizar excesso de peróxido na reação, mas quando se observa os resultados dos ensaios utilizando a metade da concentração de peróxido, do teste da relação 1:1, pode-se perceber que a eficiência cai em torno de 10 a 15 pontos percentuais-

CONCLUSÕES

Os estudos utilizando Fenton obtiveram apresentaram boas porcentagens de remoção de DQO, obtendo eficiências de remoção 73,69% para o lixiviado do aterro controlado e 85,53% para o lixiviado do aterro sanitário.

As características do lixiviado mudam muito de aterro para aterro e também mudam em função da época do ano, além de receberem uma mistura de resíduos domésticos e comerciais e dependendo do resíduo depositado, o lixiviado vai ter uma composição específica, por isso a necessidade de se avaliar o efluente de cada aterro, pois o histórico de deposição de resíduos no aterro provoca uma grande variação na composição do efluente.

Essa complexidade e variabilidade da composição desse efluente tornam mais difícil a tentativa de se estabelecer as melhores condições de tratamento utilizando uma das técnicas estudadas, por isso o tratamento ideal de lixiviado, que reduza os impactos este pode causar ao meio ambiente, ainda é um grande desafio.

O método aqui apresentado mostrou a grande variedade de condições na aplicação de processos de tratamento de lixiviado, sendo necessário avaliar cada caso, com base em resultados de experiências já retratadas, para que se possa estabelecer o sistema mais adequado para cada tipo de lixiviado, segundo suas características.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem a COMLURB pelas amostras, a FAPERJ pelo financiamento do projeto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA, AWWA, WPCF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21ª edição, New York: APHA, 2005.
2. CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Brasília, DF.
3. COSTA, F.M. et al. Tratamento de lixiviados de aterros de resíduos sólidos utilizando Processos Fenton e Foto-Fenton Solar. Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science. vol. 10 n. 1 Taubaté - Jan. / Mar. p 107-116. 2015
4. COTMAN, M.; GOTVAJN, A.Z. Comparison of different physic-chemical methods for the removal of toxicants land fill leach ate. Journal of Hazardous Materials. v. 178. Slovenia. p. 208-305, 2010.
5. DEZOTTI, M. et al. Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos. Serie Escola Piloto de Engenharia Química. COPPE/UFRJ. v. 5. Rio de Janeiro. 2008.
6. GOMES, L. P. PROSAB, Programa de Pesquisa em Saneamento Básico. Edital 5. 3 Resíduos sólidos: Estudos de Caracterização e Tratabilidade de Lixiviados de Aterros Sanitários para as Condições Brasileiras, 2009, 362 p.
7. GOTVANJN, A.Z.; TISLER, T.; KONCAN, J.Z. Comparison of different treatment strategies for industrial leach ate. Journal of Hazardous Materials. v. 162, Slovenia, p. 1446-1456, 2009.
8. LANGE, L.C. et al. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente de Fenton. Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental. v. 11, n. 2, p.175-183, 2006.
9. LI, J. Removal of refractory organics from biologically treated landfill leachate by microwave discharge electrodeless lamp assisted fenton process. Hindawi Publishing Corporation. International Journal of Photoenergy. Volume 2015, Article ID 643708. 2015.
10. MARTINS, R. J. E. ; BOAVENTURA, R. A. R. Estudo preliminar de tratabilidade do lixiviado do aterro sanitário de luanda, angola; processo de fenton. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA. 20. Anais... 2014.
11. METCALF; EDDY. Wastewater Engineering – Treatment and Reuse, 4th edition, McGraw-Hill, USA. 2003. 1877p.
12. MORAVIA, W.G. et al. Avaliação de Processo Oxidativo Avançado pelo Reagente de Fenton em Condições Otimizadas no Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário com Ênfase em Parâmetros Coletivos e Caracterização do Lodo Gerado. Revista Química Nova, v. 34, n. 8, Belo Horizonte, MG, 2011.
13. NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M.C.; PATERLINI, W.C., Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in Photo-Fenton reactions using metavanadate. Talanta, v. 66, p. 86–91, 2005.
14. PALA, A.; ERDEN, G. Chemical Pretreatment of landfill each ate discharged into municipal Biological Treatment Systems. Environmental Engineering Science. v. 21. Turkey. p. 549-557, 2004.
15. QUEIROZ, L.G. et al. Estudo do processo Fenton e Foto-Fenton no tratamento de lixiviados de aterros sanitários. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. 26. Anais... ABES, 2011.
16. RIVAS, F.J. et al. Stabilized leachates: sequential coagulation-flocculation + chemical oxidation process. Journal of Hazardous Materials. v. 116, Spain, p. 95-102, 2004.
17. ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. Introdução a Química Ambiental. 2ª edição. Editora Bookman. Porto Alegre. 2009. 256p
18. RUSSO, C.M. et al. Aplicabilidade da eletrocoagulação, eletro-coagulação seguida de reativo de Fenton e Eletrofenton no tratamento de lixiviado de aterro sanitário. In: SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. 14. Porto/Portugal. Anais... ABES, 2010.



19. ZHANG, H.; CHOI, H.J.; HUANG, C.P. Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate. Journal of Hazardous Materials. v. 125, China. P. 166-174, 2005.
20. ZHANG, H.; WU, X.; LI, X. Oxidation and coagulation removal of COD from landfill leachate by Fenton-Fenton process. Chemical Engineering Journal. v. 210, China, p.188-194, 2012.
21. ZHANG, H.; CHOI, H.J.; HUANG, C.P. Treatment of landfill leachate by Fenton's reagent in a continuous stirred tank reactor. Journal of Hazardous Materials. v. 136, China, p. 618-623, 2006