

AVALIAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON COM FERRIOXALATO ($\text{Fe}^{\text{III}}\text{OX}$) NO TRATAMENTO DO CHORUME DO ATERRO BANDEIRANTES (SP)

K R. B. NOGUEIRA¹, A. C. VELOSA¹ e C. A. O. do NASCIMENTO¹

¹ Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: katianogueira@usp.br

RESUMO – O chorume gerado a partir da lixiviação do lixo descartado em aterros sanitários pode causar grandes danos ambientais por contaminação de solos e águas subterrâneas e superficiais. Devido à variedade de materiais dispensados nos aterros, o lixiviado gerado tem grande variabilidade química contendo compostos químicos complexos e de difícil degradação. Nesta direção os Processos Oxidativos Avançados surgem como possibilidade de tratamento do lixiviado, com a mineralização da matéria orgânica presente no mesmo. Neste trabalho foram verificadas as condições de mineralização via processo Foto-Fenton com o uso do complexo Fe^{III} -oxalato, que evita o processo de coagulação da matéria orgânica e promove a mineralização real e não apenas mudança de fase. O lixiviado utilizado pertence ao Aterro Bandeirantes (SP) que é considerado maduro (metanogênico). Foram variadas as concentrações de H_2O_2 e do complexo, alcançando-se mineralização de até 70 % em 120 minutos em pH 3 e mineralização de apenas 20 % em pH 6.

1. INTRODUÇÃO

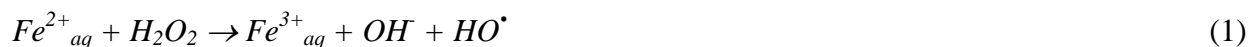
O aterro sanitário é o método mais simples e barato de disposição de resíduos sólidos utilizados em todo o mundo. Apesar dos aterros sanitários serem considerados uma solução segura para a destinação de resíduos, esta técnica gera rejeitos que causam impactos ambientais significativos como por exemplo a geração do chorume, que necessita ser drenado, coletado, conduzido e tratado de forma correta para que não seja disposto no meio ambiente trazendo prejuízo ao solo e às águas subterrâneas e superficiais. O chorume contém grandes quantidades de compostos orgânicos - como os ácidos húmicos - amônia, metais pesados, uma variedade de materiais complexos e muitos outros produtos químicos perigosos. A composição e concentração dos componentes de cada chorume podem variar dependendo do tipo de resíduo depositado, da origem e composição dos resíduos, do clima, da estação do ano, bem como da estrutura e idade do aterro (Lange, Amaral, 2009).

A idade do aterro é um dos fatores mais importantes que afetam as características do chorume bem como a eficiência de seu tratamento. Aterros velhos (> 10 anos) produzem chorumes maduros com características estáveis e são também chamados de “estabilizados”, sendo relativamente menos biodegradáveis (relação $\text{DBO}_5/\text{COT} < 0,1$) e contendo baixa concentração de COT (carbono orgânico total) em comparação com chorumes novos (Amr *et al.*, 2013).

Dentre os diversos tipos de tratamentos de águas residuais disponíveis, os processos oxidativos avançados (POA) – com a formação do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) como a principal espécie oxidante – constituem uma técnica promissora para ser aplicada ao tratamento de chorume, já que o $\bullet\text{OH}$ possui um elevado potencial de oxidação ($E_0 = 2,7 \text{ V}$) e tem sido responsável pela degradação de compostos orgânicos de alta complexidade (Pignatello *et al.*, 2006).

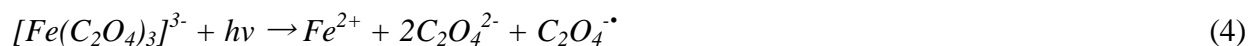
1.1. Processo foto-Fenton

Os processos Fenton e foto-Fenton baseiam-se na geração de radicais hidroxila em reações envolvendo H_2O_2 e íons de ferro em meio ácido. As reações envolvidas nestes processos são representadas de forma simplificada a seguir:



A reação Fenton térmica (eq. 1) é eficiente na remoção de poluentes orgânicos, porém requer quantidades estequiométricas de Fe^{2+} , sendo retardada após a conversão completa do Fe^{2+} ao Fe^{3+} . A reação representada na Equação 2 é muito mais lenta que a representada na equação 1 e determina a taxa global do processo. No intervalo de pH entre 2,8 e 3,2, no qual ocorre a reação de Fenton, a espécie de Fe^{3+} predominante em solução aquosa é a $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, a qual pode absorver luz em comprimentos de onda entre 280-405 nm, regenerando o Fe^{2+} no sistema de acordo com a Equação 3. Deste modo a reação Fenton passa a ser designada de foto-Fenton ou Fenton foto-assistida, intensificando a degradação de poluentes orgânicos.

Do ponto de vista de aplicação, as condições ácidas são ligeiramente restritivas, no entanto, isto pode ser evitado através da utilização de alguns ligantes como o ácido oxálico por exemplo, que é um ácido carboxílico (Equação 4). Na forma de um complexo de ferro a estabilidade em solução aquosa do íon Fe^{3+} é estendida a pHs mais elevados, possibilitando uma maior faixa de aplicação. Além disso, a formação do complexo amplia a faixa de absorção de luz para a região do visível (até 500 nm), permitindo a aplicação deste processo com uso de radiação solar (Pignatello *et al.*, 2006).



Com o objetivo de avaliar o emprego do processo Foto-Fenton, na presença do complexo ferrioxalato ($[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$), na mineralização da matéria orgânica presente no chorume de um aterro sanitário maduro, este trabalho apresenta alguns resultados obtidos para o efeito da variação das concentrações de H_2O_2 e de ferrioxalato em pH 3, assim como o efeito do aumento do pH do meio para 6. Além disso também foi avaliada a eficácia do processo Fenton na mineralização do chorume.

O chorume utilizado neste trabalho é proveniente do aterro sanitário Bandeirantes localizado em São Paulo. Este aterro está desativado desde março de 2007, tendo operado por 28 anos e recebido

cerca de 36 milhões de toneladas de resíduos. Algumas das suas características são principalmente: $\text{COT} = 1,062 \text{ mg L}^{-1} \text{ C}$, $\text{DBO}_5 = 720 \text{ mg de O}_2 \text{ L}^{-1}$, $\text{DQO} = 2,440 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 8,3$.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O sistema utilizado compreende um reator fotoquímico em vidro borossilicato de 0,85 L, anular de fluxo ascendente, no qual se insere uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão no interior de um poço em quartzo. O tanque de recirculação encamisado e agitado em vidro borossilicato tem volume útil de 1,0 L. À temperatura do líquido é controlada, no tanque, por um banho termostático.

O decaimento do COT foi acompanhado por um analisador de carbono orgânico total da Shimadzu TOC-L. As concentrações de ferro total e de Fe^{2+} foram avaliadas pelo método da ortofenantrolina e a concentração de H_2O_2 pelo método do metavanadato. O peróxido de hidrogênio foi adicionado a cada 30 minutos até 90 minutos de reação.

3. RESULTADOS

Inicialmente foram realizados experimentos comparando-se os processos Fenton, Foto-Fenton e Foto-Fenton com ferrioxalato (FeOx) na remoção de COT das amostras de chorume. É possível observar que apenas 10 % do COT foi removido pela reação de Fenton. Uma opção para aumentar a mineralização é o processo Foto-Fenton. Como observado na Figura 1 esta reação aumenta a remoção de COT para 70% mas, neste caso, a coagulação é responsável por 40% de remoção por adição de Fe^{3+} e mais 20% após a adição de H_2O_2 . A presença do oxalato aumenta a taxa de mineralização do carbono para ~ 60 % evitando o processo de coagulação causado pelo Fe^{3+} , o que é uma vantagem, haja vista a dificuldade na disposição do lodo gerado no processo de coagulação.

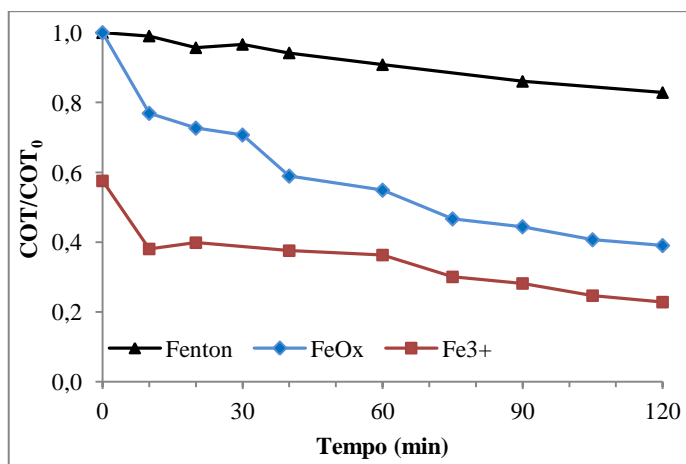


Figura 1 – Variação do COT em função do tempo para os processos Fenton, Foto-Fenton e Foto-Fenton com ferrioxalato: $\text{pH} 3$, concentração de $\text{Fe}^{2+}=\text{Fe}^{3+}=[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-} = 5 \text{ mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50 \text{ mM}$, dosado a cada 30 minutos até 90 minutos.

A fim de avaliar a eficiência do processo Foto-Fenton com ferrioxalato na remoção de COT das amostras de chorume, alguns experimentos prévios foram realizados variando-se a concentração do complexo de 1,25 a 7,5mM e mantendo-se fixa a concentração da dosagem de $H_2O_2 = 50$ mM (Figura 2).

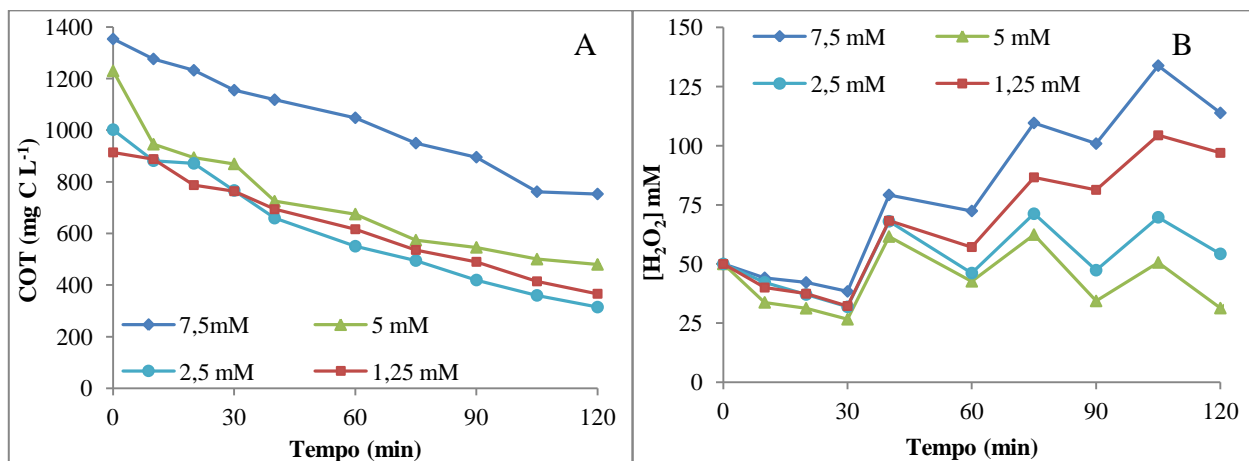


Figura 2 – Variação de (A) COT e (B) $[H_2O_2]$ em função do tempo para os experimentos dosados com 50 mM de H_2O_2 a cada 30 minutos e diferentes concentrações de ferrioxalato.

Como se pode observar na Figura 2A, a concentração de 5 mM do complexo apresenta a maior taxa inicial de remoção de COT, sendo no entanto que a concentração de 2,5 mM apresenta a maior remoção em 120 minutos. Considerando-se que ao se aumentar a concentração do complexo também se aumenta a concentração da matéria orgânica presente no início da reação, uma vez que o complexo é composto por Fe^{3+} e por $C_2O_4^{3-}$ na razão de 1:3, a quantidade de COT mineralizado foi maior para 5 mM de complexo do que para 2,5 mM. Apesar disso, quanto menor a concentração de complexo melhor, já que as espécies oxidantes geradas no sistema são usadas para degradar a matéria orgânica proveniente do chorume e não a do oxalato adicionado. Além disso, já que o ferro também é um elemento que tem sua concentração em águas naturais regulada por legislação ambiental, quanto menor sua concentração mais fácil o descarte do efluente tratado.

Da variação da concentração de H_2O_2 (Figura 2B) observa-se que, com exceção à concentração de 5 mM de complexo, todas as demais concentrações apresentam acúmulo de peróxido no sistema ao longo do tempo. Este excesso de peróxido pode acabar por inibir a reação de degradação da matéria orgânica uma vez que sequestra os radicais hidroxila ($\cdot OH$) presentes no meio pela reação representada na Equação 5.



O efeito da concentração da dose de peróxido de hidrogênio, adicionada a cada 30 minutos, na reação de foto-Fenton na presença de 2,5 mM do complexo $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ foi avaliado e os resultados

obtidos são mostrados na Figura 3. Como se pode observar a concentração ótima de H_2O_2 é de 50 mM uma vez que em concentrações menores ocorre a menor produção de espécies oxidantes ($\cdot\text{OH}$) e em concentrações mais elevadas a produção de $\cdot\text{OH}$ é aumentada, porém a eficiência da mineralização diminuída devido à competição representada pela Equação 5.

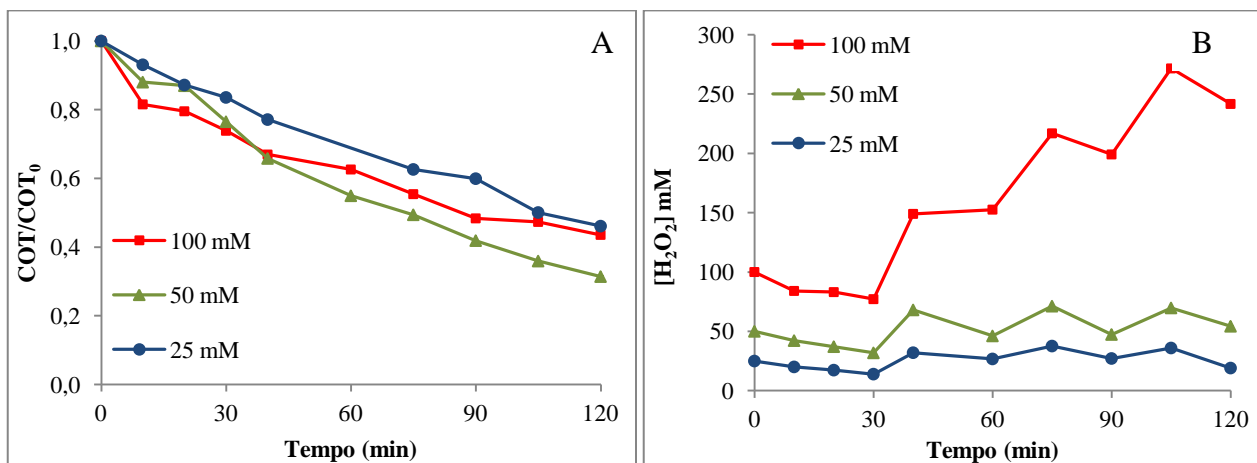


Figura 3 –variação de (A) COT e (B) $[\text{H}_2\text{O}_2]$ em função do tempo para os experimentos contendo 2,5 mM de $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ e diferentes dosagens de H_2O_2 .

Uma vantagem na utilização do complexo $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ é que a reação de Foto- Fenton pode ocorrer, a princípio, em pHs mais elevados favorecendo a aplicação prática do processo. Sendo assim, avaliou-se a remoção de COT em pH 6 e comparou-se à remoção em pH 3 para as concentrações ótimas encontradas, conforme Figura 4.

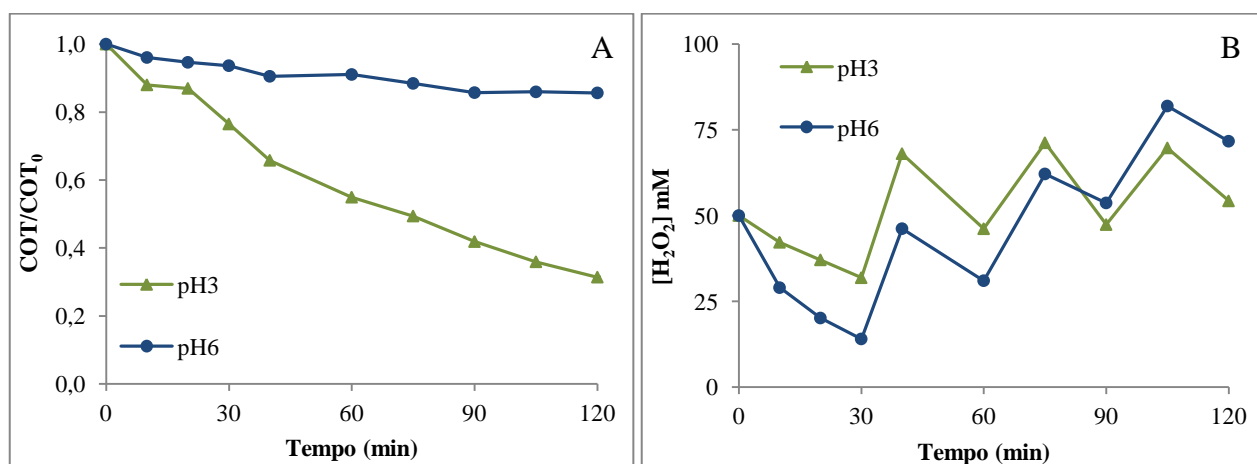


Figura 4 – Variação de (A) COT e (B) $[\text{H}_2\text{O}_2]$ em função do tempo para experimentos contendo 2,5 mM de $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ e adição de 50 mM de H_2O_2 a cada 30 minutos, em pH 3 e pH 6.

O processo Foto-Fenton apresentou um perfil pior em pH 6. Apesar de alguns trabalhos mostrarem resultados piores em pH 6, como se monitora apenas a degradação de um composto puro e em água Milli-Q, a degradação alcança valores de 60 %. (Chen *et al.*, 2007). A menor degradação em pH 6 é normalmente atribuída à precipitação de ferro ao longo da reação. No entanto, neste trabalho as concentrações de ferro total e de Fe^{2+} foram analisadas e em ambos os casos as concentrações se mantiveram ao longo do tempo em pH 6. Já em pH 3 tanto o Fe^{2+} quanto o ferro total apresentaram queda após 40 minutos de reação (Figura 5).

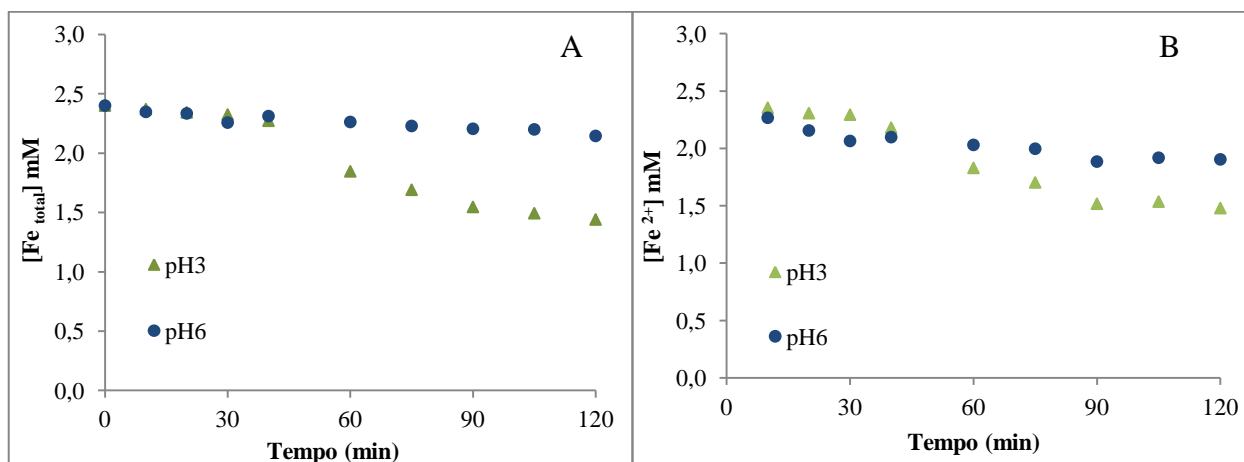


Figura 5 – Variação da concentração de (A) Ferro total e (B) Fe^{2+} em função do tempo para os experimentos contendo 2,5 mM de $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ e dose de 50 mM de H_2O_2 a cada 30 minutos, em pH 3 e pH 6.

Uma vez que o ferro ainda está em solução, era de se esperar que a reação entre o Fe^{2+} e o H_2O_2 ocorresse em pH 6 levando a uma maior degradação. Uma possível explicação para essa baixa reatividade é a presença de compostos químicos que agem como ligantes, provenientes da matriz complexa que é o chorume (ácidos húmicos, por exemplo), que estão protonados em pH 3 mas que em pH 6 se apresentam na forma desprotonada. Desta forma eles poderiam complexar os íons de ferro formando um complexo não reativo e mantendo o ferro na forma solúvel.

Como se observa na Figura 4B, o consumo de H_2O_2 é maior em pH 6 nos primeiros 30 minutos de reação e é possível verificar um acúmulo após 60 minutos. Por outro lado, o consumo de peróxido de hidrogênio se mantém constante mesmo com as dosagens ao longo do tempo em pH 3.

Outro experimento em pH 6, utilizando-se uma dosagem de H_2O_2 menor, foi realizado a fim de se verificar o possível sequestro de $\cdot\text{OH}$ pelo peróxido de hidrogênio, como mostra a Figura 6. No entanto, embora não tenha ocorrido o acúmulo de H_2O_2 no sistema na condição de menor concentração de dose, a mineralização da matéria orgânica também não aumentou, como esperado. A princípio, estes dados sugerem que a mineralização observada se deve a algum processo independente da presença de H_2O_2 (a fotólise do próprio complexo de ferrioxalato, por exemplo).

É interessante o fato de que mesmo não ocorrendo mineralização em pH 6, o peróxido é consumido. Para se verificar se ao menos a DQO (demanda química de oxigênio) do sistema havia diminuído, o experimento em pH 6 com menor concentração de H_2O_2 teve sua DQO monitorada e após 120 minutos apenas 12,5% de diminuição foi observada, valor este muito próximo ao da mineralização. Isto indica que muito provavelmente seja o oxalato do complexo inicial que esteja sendo mineralizado via sua própria fotólise.

A observação experimental também indica que algum outro tipo de reação, que não as Fenton ou Foto-Fenton, está ocorrendo com o H_2O_2 , visto que uma grande produção de espuma ocorre ao se adicionar o peróxido ao chorume em pH 6. Uma vez que o chorume contém uma grande concentração de bicarbonatos e um pouco de manganês, é possível que uma ação tipo catalase esteja disproportionando o H_2O_2 em O_2 e água, conforme estudado por Stadtman *et al.* (1990).

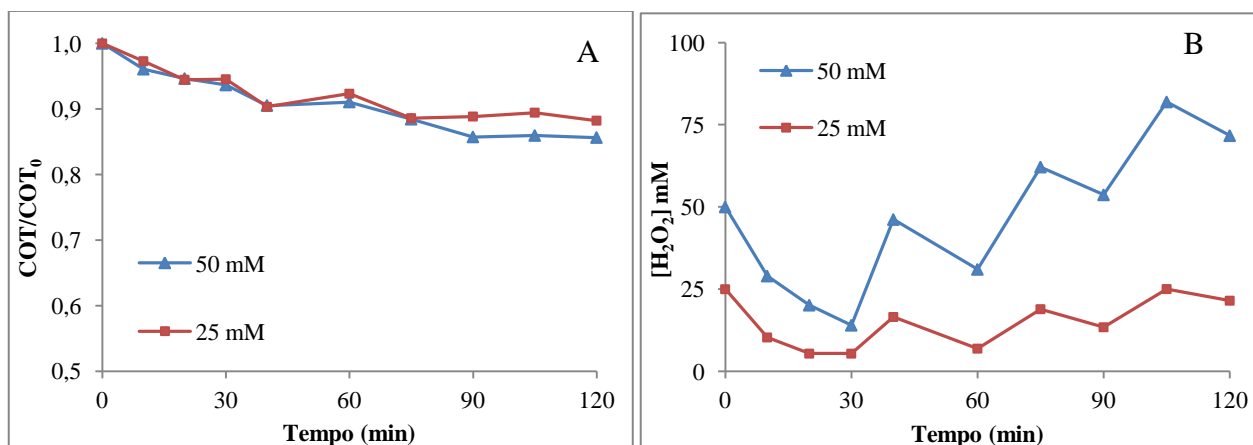


Figura 6 – Efeito da dose de peróxido de hidrogênio adicionada na variação de (A) COT e (B) $[\text{H}_2\text{O}_2]$ em função do tempo para os experimentos contendo 2,5 mM do complexo ferrioxalato em pH 6.

A contribuição da fotólise do $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ foi verificada em experimentos em pH 3 e pH6 com concentração de 5 mM do complexo ferrioxalato e dose de 50 mM de H_2O_2 a cada 30 minutos, após 120 minutos a remoção de COT alcançou no máximo 14% em ambos os casos.

4. CONCLUSÕES

O processo Foto-Fenton em pH 3 provou ser eficaz na remoção de COT de chorume de aterro sanitário, evitando precipitação de ferro e matéria orgânica.

Os experimentos mostraram que as melhores condições de mineralização são para 2,5 mM de $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ (140 mg L^{-1} de Fe^{3+}) e doses de 50 mM de H_2O_2 (1700 mg L^{-1}) em pH 3. No entanto em pH 6 a reação de Foto-Fenton não se mostrou eficaz, devido provavelmente a presença de compostos que inibem a reação neste pH.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte da CAPES/INCT- Estudos do Meio Ambiente, CNPq (bolsa de estudos da aluna A.C. Velosa no. 159975/2012-3) e FAPESP (projeto no. 08/57708-7).

6. REFERÊNCIAS

- AMR, S. S. A.; AZIZ, H. A.; ADLAN, M. N.; BASHIR, M.J.K. Pretreatment of stabilized leachate using ozone/persulfate oxidation process. *Chem. Eng. J.*, v. 22, p. 492-499, 2013.
- CHEN, Y.; WU F.; LIN, Y., DENG, N., BAZHIN, N., GLEBOV, E. Photodegradation of glyphosate in the ferrioxalate system. *J.Haz. Mat.*, v.148, p. 360-365, 2007.
- LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S. RESÍDUOS SÓLIDOS 3, *Estudos de Caracterização e Tratabilidade de Lixiviados de Aterros Sanitários para as Condições Brasileiras, Rede de Pesquisas do PROSAB*. Contribuição para capítulo 2 - Geração e Características do Lixiviado. Rio de Janeiro: ABES, 29, 2009.
- PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.*, v. 36, p. 1-84, 2006.
- STADTMAN, E. R.; BERLETT, B. S.; CHOCK, P. B. Manganese-dependent disproportionation of hydrogen peroxide in bicarbonate buffer. *Proc. Natl. Acad. Sci.* v. 87, p. 384-388, 1990.