



IV–Silva-Brasil-1

AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO ORGÂNICA DE PERCOLADO SUBMETIDO AOS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON

Carlos Ernando da Silva⁽¹⁾

Engenheiro Químico, Doutor em Engenharia Química pela UNICAMP, Professor Adjunto Doutor do Departamento de Hidráulica e Saneamento da Universidade Federal de Santa Maria

Lisete Celina Lange

Química, Doutora em Tecnologia Ambiental pela University of London, UL, Inglaterra, Professora Adjunto Doutora do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais

Cynthia Fantoni Alves Ferreira

Engenheira Civil, Especialista em Gestão Ambiental, Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), e doutoranda em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil.

Mirian Cristina Santos Amaral

Engenheira Química, Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio ambiente e Recursos Hídricos da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais.

Patrícia Pessoa Arthuzo

Engenheira Química, Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio ambiente e Recursos Hídricos da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais.

Endereço (1): Av. Roraima, 1000 – UFSM-CT-HDS – Camobi - 97105-220 - Santa Maria, RS – Brasil. Telefone: + 55 55 3220-8876 FAX: + 55 55 32208030 - E-mail: ces@smail.ufsm.br

RESUMO

Os percolados de aterros sanitários podem apresentar limitações quanto à aplicação de processos biológicos no tratamento devido à presença de substâncias orgânicas não biodegradáveis, principalmente com o envelhecimento do aterro. Os Processos Oxidativos Avançados – POA's apresentam um grande potencial de aplicação, em especial, como etapa de pré-tratamento nos sistemas de tratamento de tais efluentes. O presente trabalho tem como objetivo o estudo da influência das principais variáveis dos processos Fenton e Foto-Fenton e a avaliação da composição orgânica do percolado submetido aos processos oxidativos avançados. Os resultados demonstram que, geralmente, as maiores eficiências em termos de remoção de DQO nos processos Fenton e Foto-Fenton estão relacionadas ao nível inferior de pH e ao nível elevado de concentração de peróxido de hidrogênio. O processo Foto-Fenton apresentou melhor percentual de remoção das frações orgânicas, sendo as proteínas a fração mais facilmente removida.

PALAVRAS-CHAVES

Fenton, Foto-Fenton, percolado, aterro sanitário, composição orgânica

INTRODUÇÃO

Os processos biológicos são amplamente empregados nos sistemas de tratamento de efluentes devido à sua maior simplicidade e menores custos operacionais. Entretanto, a aplicação de tais processos pode ter limitações quando os efluentes apresentam em sua composição, poluentes recalcitrantes e/ou poluentes que possam inibir a atividade da biomassa. Conseqüentemente, os sistemas de tratamento não alcançarão os níveis de remoções necessários para atender as exigências dos padrões de lançamento de efluentes. Geralmente, tais tipos de efluentes são submetidos a processos mais onerosos, como os tratamentos por floculação-precipitação, adsorção em carvão ativado, evaporação, oxidação química, incineração, etc.



**ASOCIACIÓN INTERAMERICANA
DE INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL - AIDIS**

Os percolados (lixiviados) de aterros sanitários são efluentes que podem apresentar limitações quanto à aplicação de processos biológicos no tratamento devido à presença de substâncias orgânicas não biodegradáveis, principalmente com o envelhecimento do aterro. Neste contexto, os Processos Oxidativos Avançados – POA's apresentam um grande potencial de aplicação, em especial, como etapa de pré-tratamento nos de sistemas de tratamento de efluentes.

Os POA's são baseados em processos físico-químicos que são capazes de produzir mudanças significativas na estrutura do poluente e são definidos como processos envolvendo a geração e uso "in situ" de agentes oxidantes fortes, como o radical hidroxila. O radical hidroxila possui propriedades específicas que o torna apto para reagir com compostos orgânicos e promover a sua completa mineralização em CO₂, água e ácidos minerais.

Lee et al. (2003) e Chacon et al (2006) descrevem que os POA's são considerados promissores para remoção de poluentes refratários de efluentes quando os processos convencionais, especialmente os processos biológicos, não são eficientes para atender as exigências de remoção de determinado parâmetro.

Calace et al (2001) estudaram a distribuição de pesos moleculares de percolados provenientes de aterro sanitário jovem e aterro velho. Os autores observaram uma faixa mais ampla de pesos moleculares para o percolado velho, sendo que 28 % apresentaram valores abaixo de 500 Da. Para o percolado jovem, o percentual de pesos moleculares abaixo de 500 DA foi em torno de 70 %.

Giordano et al (2003) ressaltam que apesar da importância da caracterização do percolado através de parâmetros sanitários, muitas vezes estes parâmetros são insuficientes para interpretar os resultados obtidos nos sistemas de tratamento do efluente. Os autores apresentaram o estudo sobre a composição orgânica do lixiviado utilizando a técnica GC/MS (Cromatografia gasosa associada à Espectrometria de Massa). Foram identificadas diversas substâncias indicando seus processos de origem, justificando os processos de tratamento adotados. Os pesos moleculares observados variaram entre 45 a 426,7 Da.

Aquino (2003) ressalta a necessidade de uma melhor caracterização da fração orgânica de efluentes, para subsidiar informações mais seguras sobre a aplicabilidade de processos de pós-tratamento de sistemas anaeróbios. O autor avalia que enquanto os parâmetros coletivos possibilitam uma caracterização geral do efluente (toxidade, mutagenicidade, refratariedade, etc), a especificação química pode auxiliar na identificação do agente responsável por tal propriedade.

Neste contexto, o presente trabalho apresenta o estudo da influência das principais variáveis dos processos Fenton e Foto-Fenton, através da aplicação do planejamento fatorial, e a avaliação da composição orgânica específica do percolado submetido aos processos oxidativos avançados.

MATERIAIS E MÉTODOS

O percolado utilizado nos experimentos é proveniente do Aterro Sanitário da Central de Tratamento de Resíduos Sólidos, situado às margens da BR 040, km 531, bairro Jardim Filadélfia, Belo Horizonte - MG. O aterro sanitário está em operação desde o ano de 1986 e recebe um volume médio de aproximadamente 2500 ton/dia.

As variáveis estudadas no tratamento de lixiviado pelos processos Fenton e Foto-Fenton incluem o pH, concentração de H₂O₂ e tempo de reação. Foi aplicado o planejamento fatorial 2³, tendo como variável resposta o percentual de remoção de matéria orgânica, em termos de DQO.

Os testes foram realizados em escala de bancada e o diagrama esquemático da montagem experimental do processo Fenton e Foto-Fenton é apresentado na Figura 1. O sistema de irradiação consiste de uma fonte artificial de radiação ultra-violeta com comprimento de onda igual ou superior a 254 nm. O sistema é composto por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 80W, sem o bulbo de vidro original.

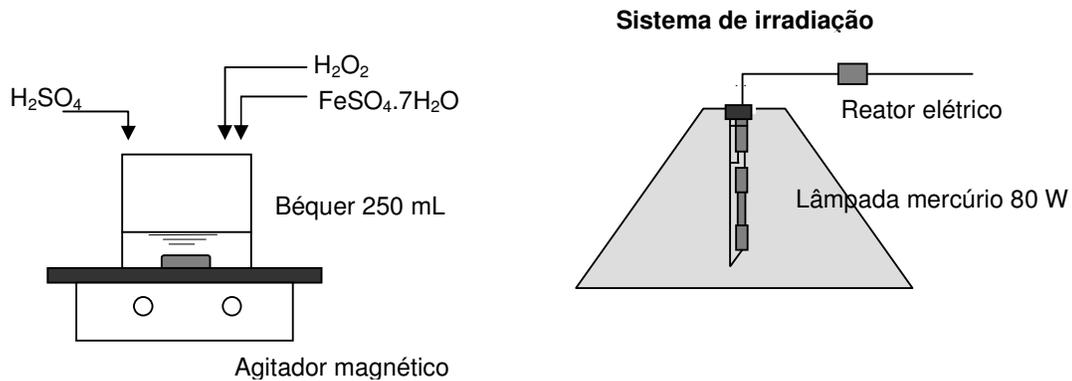


Figura 1 – Montagem experimental dos processos Fenton e Foto-Fenton

A composição orgânica específica do percolado foi realizada através da determinação dos principais componentes presente na amostra. Considerou-se que estas frações são constituídas de proteínas, carboidratos, lipídeos e outros. A parcela correspondente à fração “outros” inclui todos os compostos que não foram identificados, acredita-se que nesta fração possam estar incluídos polímeros, substâncias húmicas e substâncias refratárias em geral. A fração “outras” é estimada através da diferença do valor da DQO da amostra e os valores correspondentes as demais frações determinadas, como apresentado na equação 1. Os fatores apresentados junto as concentrações dos componentes são utilizados para transformar as respectivas concentrações em termos de DQO

$$\text{Outros} = \text{DQO}_{\text{amostra}} - ([\text{proteínas}]/1,56 + [\text{carboidratos}]/1,05 + [\text{lipídeos}]/1,60) \quad (1)$$

As análises de DQO foram realizadas pelo método de refluxo fechado (AWWA/APHA/WEF, 1998), o H₂O₂ residual pela metodologia descrita por Ohlweiler (1968). A matéria orgânica específica foi analisada segundo procedimentos propostos por DUBOIS (1956), ITZHAKI & GILL (1964) e POSTMA & STROES (1968) para determinação de carboidratos, proteínas e lipídios, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As tabelas 1 e 2 apresentam as condições operacionais e os resultados da remoção de DQO presente no percolado pelos processos estudados. Verifica-se que as maiores eficiências em termos de remoção de DQO no processo Fenton e Foto-Fenton estão relacionadas ao nível inferior de pH e ao nível elevado de concentração de peróxido de hidrogênio. O aumento do tempo de reação apresentou uma influência positiva apenas para os experimentos realizados nos níveis baixos de pH e H₂O₂ (Fenton) e níveis elevados de pH e H₂O₂ (Foto-Fenton).

Através da análise de regressão foram ajustados modelo de regressão não-linear para avaliação da remoção de DQO. A análise de variância indicou que a influência das variáveis estudadas e suas interações são significativas na remoção de DQO tanto pelo processo Fenton, quanto para o processo Foto-Fenton. Entretanto, os efeitos principais para ambos os sistemas foram a concentração de peróxido de hidrogênio, o pH e a interação entre estas duas variáveis. Ambos os sistemas apresentaram ajuste quase perfeito do modelo, sendo os coeficientes de ajuste igual a R=0,99 e R=1,00, respectivamente.

ASOCIACIÓN INTERAMERICANA
DE INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL - AIDIS

Tabela 1 – Condições operacionais e remoção de DQO - Fenton

Exp #	pH	H ₂ O ₂ (mg/L)	Fe (mg/L)	Tempo (min)	DQO (%)
1	2,00	1000	50	15,0	64,71
2	2,00	1000	50	30,0	80,91
3	2,00	3000	150	15,0	88,43
4	2,00	3000	150	30,0	34,79
5	4,00	1000	50	15,0	44,76
6	4,00	1000	50	30,0	38,89
7	4,00	3000	150	15,0	83,83
8	4,00	3000	150	30,0	57,44
9	3,00	2000	100	22,5	62,17

Tabela 2 – Condições operacionais e remoção de DQO - Foto-Fenton

Exp #	pH	H ₂ O ₂ (mg/L)	Fe (mg/L)	Tempo (min)	DQO (%)
1	2,00	1000	50	15,0	59,80
2	2,00	1000	50	30,0	56,00
3	2,00	3000	150	15,0	72,39
4	2,00	3000	150	30,0	52,01
5	4,00	1000	50	15,0	47,31
6	4,00	1000	50	30,0	44,37
7	4,00	3000	150	15,0	68,91
8	4,00	3000	150	30,0	72,49
9	3,00	2000	100	22,5	78,91

O estudo das frações orgânicas no percolado foi realizado nas mesmas condições operacionais referente ao ponto central do planejamento fatorial, (exp. 9, tabelas 1 e 2). Nestas condições a remoção de DQO foi de 62,17 % e 78,91 % para os processos Fenton e Foto-Fenton, respectivamente.

Os resultados da avaliação da composição da matéria orgânica específica e o percentual de remoção do percolado bruto e após os tratamentos pelos processos Fenton e Foto-Fenton são sumarizados na tabela 3. As proteínas compõem a fração orgânica predominante no percolado bruto, seguidas dos lipídeos e carboidratos.

Comprando-se os dois processos, observa-se que o Foto-Fenton apresentou um melhor percentual de remoção para as frações orgânicas estudadas, sendo as proteínas a fração mais facilmente removida. Por outro lado, os carboidratos apresentaram os menores índices de remoção. Estes valores são distintos dos resultados observados por Porto et al (2001), onde os autores verificaram que as proteínas foram os compostos menos afetados pelo tratamento anaeróbio e aeróbio de esgotos domésticos.

Tabela 3 – Composição orgânica específica e percentual de remoção do percolado

Composição	Proteínas (mg/L)	Carboidratos (mg/L)	Lipídeos (mg/L)	Proteínas (%)	Carboidratos (%)	Lipídeos (%)
Percolado bruto	991,10	153,45	297,00	-	-	-
Após Fenton	224,64	98,30	126,45	77,33	35,94	57,42
Após Foto-Fenton	175,88	65,55	106,95	82,25	57,28	63,99

A tabela 4 apresenta a composição relativa em termos de DQO das frações orgânicas específicas, estimadas através equação 1, e a figura 2 demonstra os respectivos percentuais

Tabela 4 – Composição relativa das frações orgânicas em termos de DQO

Composição	Proteínas (mg/L)	Carboidratos (mg/L)	Lipídeos (mg/L)	Outros (mg/L)	Total (mg/L)
Percolado bruto	635,32	146,14	185,63	1482,25	2449,34
Após Fenton	144,00	93,62	79,03	973,01	1289,66
Após Foto-Fenton	112,74	62,43	66,84	985,52	1227,54

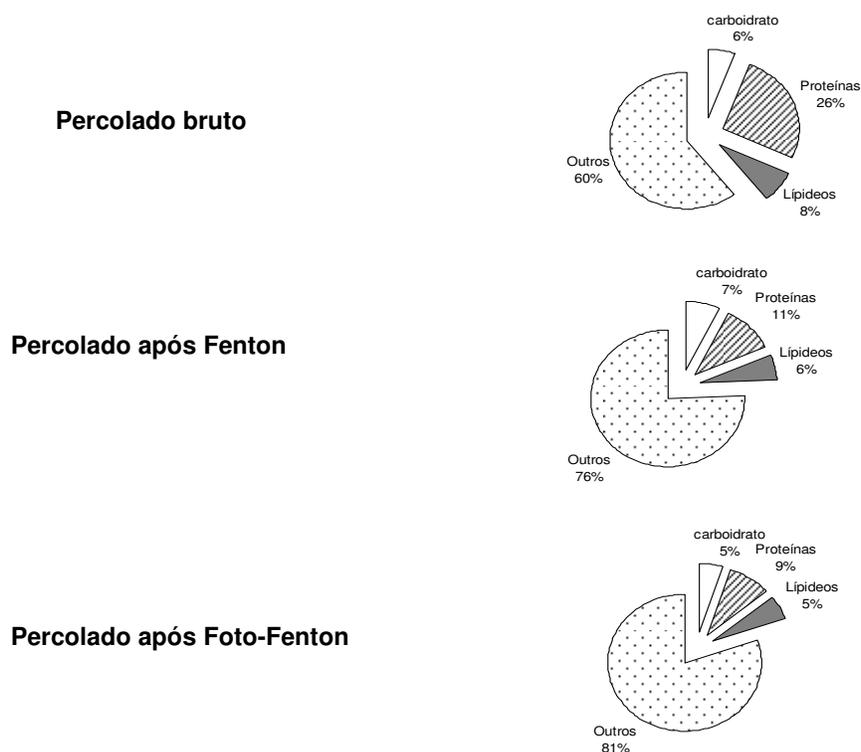


Figura 1 – Variação da composição orgânica do percolado após os processos oxidativos avançados.

Observa-se que após o tratamento do percolado pelos processos Fenton e Foto-Fenton ocorreram variações na composição das frações orgânicas. O aumento dos percentuais, em termos de DQO, da fração “outros” sugere que ambos os processos promoveram preferencialmente a oxidação das frações mais facilmente degradáveis. Este comportamento está de acordo com a suposição anteriormente descrita que considera a fração “outros” composta por substâncias refratárias. Entretanto, o percentual de remoção da fração “outros” foi aproximadamente 34 % para ambos os processos.

Verifica-se a aplicação dos processos oxidativos avançados como etapa de pré-tratamento de efluentes promove ao mesmo tempo a degradação das frações mais facilmente degradáveis e as frações refratárias. Os ensaios de biodegradabilidade do percolado bruto e após o tratamento com os processos Fenton e Foto-Fenton indicaram um aumento na taxa de remoção de matéria orgânica. Esta avaliação foi realizada através do ajuste do coeficiente de remoção de DQO, considerando uma cinética de primeira ordem, de ensaios em bateladas em um sistema biológico aeróbio.

CONCLUSÕES

A análise de variância dos modelos ajustados para a remoção de matéria orgânica de percolado, demonstrou que os efeitos principais para os sistemas Fenton e Foto-Fenton foram: a concentração de peróxido de hidrogênio; o pH e a interação entre estas duas variáveis. O melhor desempenho no tratamento de percolado foi verificado para o processo Foto-Fenton. As proteínas foram removidas preferencialmente aos lipídeos, carboidratos e “outros” em ambos os processos.



**ASOCIACIÓN INTERAMERICANA
DE INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL - AIDIS**

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio do CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Brasil.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

AQUINO, S.F., Caracterização da DQO Efluente de Sistemas de Tratamento Biológico, Engenharia Sanitária e Ambiental, 8 (3), 135-144, 2003.

CALACE, N, LIBERATORI, A., PETRONIO, B.M E PIETROLETTI, M., Characteristics of Different Molecular Weight Fractions of Organic Matter in Landfill Leachate and their Role in Soil Sorption of Heavy Metals, Environmental Pollution, 113, 331-339, 2001.

CHACÓN, J.M., LEAL, M.T., SÁNCHEZ, M. E BANDALA, E.R. Solar Photocatalytic Degradation of Azo-Dyes by Pphoto-Fenton Process, Dyes and Pigments, 69, 144-150, 2006.

DUBOIS, M. et al. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. Analytical Chemistry, v. 28, 350-56, march, 1956.

ITZHAKI, R., F.; GILL, D., M. A micro-buret method for estimating proteins. Anal. Biochem. Chem., v.9, 404-10, 1964.

GIORDANO, G., BARBOSA FILHO, O., CARVALHO, R.J., Método de Análise Orgânica por GC/MS para os Chorumes Gerados em Aterros de Resíduos Sólidos Urbanos, In: Anais do 23o Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Campo Grande, Brasil, 6p, 2005.

LEE, J. C., KIM, M. S., KIM, C.K., CHUNG, C.H., CHO, S. M., HAN, G.Y., YOON, K. J. E KIM, B.W. Removal of Paraquat in Aqueous Suspension of TiO₂ in an Immersed UV Photoreactor, Korean J. Chem. Eng., 20(5), 862, 2003.

PORTO, M. T. R. ; CHERNICHARO, C. A. L. ; PONTES, P. P. ; BEJAR, D. O. Influência da altura do meio suporte na eficiência de um filtro biológico percolador utilizado para o pós-tratamento de efluentes de um reator UASB. In: Carlos Augusto de Lemos Chernicharo. (Org.). Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios - coletânea de artigos técnicos. 1 ed. Belo Horizonte: FINEP, 2001, v. 2, p. 119-130

POSTMA, T.; STROES, J.A.P. Lipid screening in clinical .Clin. Chim.Acta, v.22, 569-78, 1968.