

## APLICAÇÃO DOS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON NO TRATAMENTO DE PERCOLADOS DE ATERROS SANITÁRIOS.

C. E. Silva<sup>1</sup>, L. C. Lange<sup>2</sup>, M. C. S. Amaral<sup>2</sup>, P. P. Arthuzo<sup>2</sup>

1 - Departamento de Hidráulica e Saneamento – Universidade Federal de Santa Maria  
A. Roraima, 1000 - Campus Universitário –CEP: 97105-900 – Santa Maria – RS – Brasil  
Telefone: (xx-55) 3220-8786 – Fax: (xx-55)3220-8030 – Email: [ces@smail.ufsm.br](mailto:ces@smail.ufsm.br)

2 - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – Universidade Federal de Minas Gerais  
Av. do Contorno, 842 - 7º andar - CEP: 30110-060 – Belo Horizonte – MG – Brasil  
Telefone: (xx-31) 3238-1039 – Fax: (xx-31)3238-1879 – Email: [lisete@desa.ufsm.br](mailto:lisete@desa.ufsm.br)

**RESUMO** – Os percolados 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. 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 tais efluentes. O presente trabalho tem como objetivo o estudo da influência das principais variáveis dos processos Fenton e Foto-Fenton. Os resultados demonstram que, geralmente, as maiores eficiências em termos de remoção de DQO no processo Fenton e Foto-Fenton está relacionada ao nível inferior de pH e ao nível elevado de concentração de peróxido de hidrogênio. A análise de variância indicou que os efeitos principais observados na remoção de DQO foram a concentração de peróxido de hidrogênio; pH e a interação entre estas duas variáveis.

**PALAVRAS-CHAVE:** percolados, lixiviados, Fenton, Foto-Fenton.

**ABSTRACT** –. Landfill leachate effluents are known to contain non-biodegradable substances and can present limitation when biological process is used for the treatment. Advanced Oxidation Process (AOP) has been applied as a pre-treatment step for the treatment of these effluents. The aim of this work was to evaluate the role that the main parameters have on the Fenton and Foto-Fenton process. The results shown that the better efficiencies removal of chemical oxygen demand (COD) were observed for low pH level, and high H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrations. Variance analyses indicate that the main effects on COD removal are pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrations and the interaction of both parameters.

## 1. INTRODUÇÃO

A composição do lixiviado de aterro sanitário varia significativamente em função do tipo de resíduo, aspectos climáticos locais, eficiência no gerenciamento dos programas de coletas dos resíduos, além do tempo de aterramento do resíduo. O lixiviado pode apresentar valores de carga orgânica acima de 20.000 mg/L (DBO) e de 70.000 mg/L (DQO), além de outros constituintes como amônia, metais pesados, organo-clorados e sais inorgânicos.

O percolado (lixiviado) de aterros sanitários é geralmente tratado por processos biológicos para remoção da carga orgânica presente no efluente. De acordo com Dzombak et al (1990), os processos anaeróbios e aeróbios podem promover a remoção considerável da fração de DBO, DQO e amônia de lixiviado de aterro.

Nedwell e Reynolds (1996) avaliaram que o aspecto de maior dificuldade no tratamento de lixiviado de aterros, por processos biológicos, é tempo necessário para a degradação de compostos recalcitrantes.

Wable et al (1993), Bigot et al. (1994), Kim et al (1997), Steensen (1997) e Wenzel et al (1999) demonstraram a eficiência da aplicação de ozônio ou POA's na remoção de compostos recalcitrantes de lixiviados de aterro após o tratamento biológico, visando atender as exigências quanto aos padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos.

Segundo Lee et al. (2003), os Processos Oxidativos Avançados (POA's) utilizando ozônio, óxido de titânio, ultra violeta e Reagente de Fenton, tem recebido uma atenção especial, quando utilizados como uma etapa de pré-tratamento de efluentes com baixa biodegradabilidade.

A Figura 1 apresenta uma representação esquemática da utilização de POA's no tratamento de efluentes. A utilização pode ter como objetivo a redução do conteúdo global da carga orgânica (DQO); destruição de poluentes específicos; tratamento de lodo; aumento da biodegradabilidade de efluentes e a remoção de cor e odor.

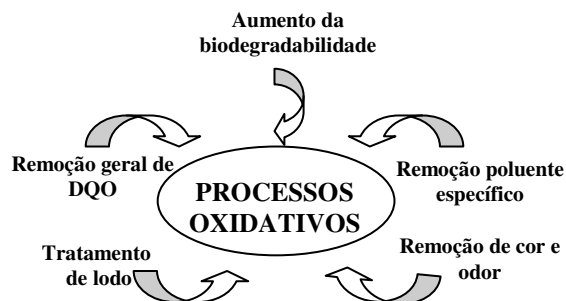


Figura 1 – Aplicação dos Processos Oxidativos Avançados no tratamento de efluentes.

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.

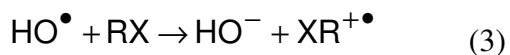
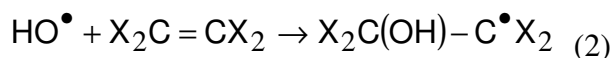
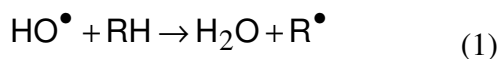
Os POA's são baseados em processos físico-químicos que são capazes de produzir mudanças significativas na estrutura do poluente e são definidos como processos envolvendo a geração e uso "in situ" de agentes oxidantes fortes, como o radical hidroxila. O radical hidroxila possui propriedades específicas que o torna apto para reagir com compostos orgânicos e promover a sua completa mineralização em CO<sub>2</sub>, água e ácidos minerais, como os ácidos sulfúrico, clorídrico e nítrico.

Kuo (1992) e Lin e Peng (1994) avaliaram que dentre os vários processos oxidativos avançados, o processo de Fenton tem sido o mais empregado devido ao menor custo, simplicidade do processo, boa reatividade com compostos orgânicos e não produz compostos tóxicos durante a oxidação dos efluentes. De maneira semelhante, Prousek (1995) relata que as principais vantagens do processo de Fenton são:

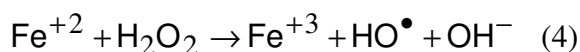
- os reagentes  $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  são baratos e não são tóxicos;
- não existe limitação na transferência de massa, pois a reação catalítica é do tipo homogênea;
- nenhuma forma de energia está envolvida na catálise;
- processo é tecnicamente simples.

Devido a estas características, o processo Fenton tem sido aplicado em diversas áreas, incluindo o tratamento de efluentes recalcitrantes e lixiviados de aterros sanitários.

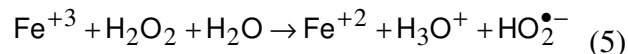
As principais reações que ocorrem com o radical hidroxila e um composto orgânico presente no efluente envolvem: a retirada de um átomo de hidrogênio; a adição do radical hidroxila na ligação insaturada e uma transferência de elétrons, como representado nas Equações 1, 2 e 3.



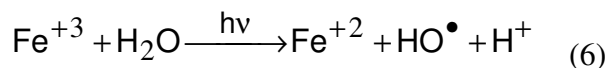
A geração do radical hidroxila pode ser realizada de diferentes formas, dependendo do processo empregado. No processo de Fenton a geração do radical é obtida através da reação do peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e íons ferrosos ( $\text{Fe}^{+2}$ ), como apresentado na Equação 4.



A baixa velocidade de reação envolvida na regeneração dos íons férricos com peróxido de hidrogênio, é a etapa governante na reação global do processo de oxidação, como demonstrado na Equação 5.



Nos processos do tipo Foto-Fenton, a taxa de regeneração dos íons férricos é aumentada significativamente devido a interação da luz com complexos presentes na solução, produzindo ainda radicais hidroxila, como apresentado na Equação 6.



Segundo Pignatello (1992) e Zepp et al (1992), o processo Foto-Fenton é um POA que tem recebido atenção crescente nos últimos anos devido à maior eficiência quando comparado ao processo Fenton. A foto-redução do  $\text{Fe}^{+3}$  a  $\text{Fe}^{+2}$  é considerada como responsável pelo aumento do efeito oxidativo do processo. Em um processo cíclico, o  $\text{Fe}^{+2}$  regenerado reage novamente com o peróxido de hidrogênio (Equação 4), além de ocorrer a geração adicional do radical hidroxila (Equação 6). Pignatello et al (1999) e Bossman et al (1998) destacam que a irradiação dos íons férricos, na presença de peróxido de hidrogênio, aumenta a taxa de reação na produção de oxidante, através de espécies intermediárias de

Fe, de valência elevada, que são responsáveis pelo ataque direto dos compostos orgânicos.

Roddy e Huang (1999) apresentaram os resultados de uma unidade piloto para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário utilizando o reagente de Fenton. A eficiência do sistema alcançou valores entre 67 – 85 % na remoção da DQO, demonstrando a viabilidade técnica do processo.

Alves e Lange (2004) e Lopez et al (2004) utilizaram o processo Fenton no pré-tratamento de lixiviado de aterro sanitário e observaram o aumento da biodegradabilidade do efluente. Os autores estudaram diferentes condições operacionais para as principais variáveis do processo, incluindo a temperatura, pH e concentração dos reagentes.

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo o estudo da influência das principais variáveis dos processos Fenton e Foto-Fenton, através da aplicação do planejamento fatorial.

## 2. 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. Atualmente, o aterro possui 05 células de disposição de resíduos, como apresentado na Tabela 1.

Apesar da existência de uma ordenação na disposição dos resíduos no aterro, realizado através de células de disposição, as correntes que drenam o lixiviado ao longo de toda a área do aterro apresentam uma configuração na qual existe a mistura dos diferentes fluxos de

lixiviado. Desta forma, as correntes resultantes no final do sistema de drenagem de cada célula apresentam uma mistura de lixiviados de diferentes idades. A coleta do lixiviado foi realizada no reservatório de acumulação, antes de ser transportado para o sistema de tratamento.

Tabela 1 – Células de disposição dos resíduos sólidos.

| Células | Período de Operação |
|---------|---------------------|
| ACO1    | 1986 –1996          |
| 3.1     | 1996 –atual         |
| 3.5     | 1996 –atual         |
| 5.1     | 2000 –atual         |
| 5.8     | 2000 –atual         |

As variáveis estudadas no tratamento de lixiviado pelos processos Fenton e Foto-Fenton incluem o pH, concentração de  $H_2O_2$  e tempo de reação. Foi aplicado o planejamento fatorial  $2^3$ , tendo como variável resposta o percentual de remoção de matéria orgânica, em termos de DQO. A correção do valor da DQO foi realizada através da determinação de  $H_2O_2$  residual, como descrito por Kang et al (1999).

Os testes foram realizados em escala de bancada e o diagrama esquemático da montagem experimental é apresentado na Figura 2. Os experimentos foram realizados a temperatura ambiente, seguindo as seguintes etapas sequenciais:

- 1 – 100 mL de lixiviado previamente filtrado foi transferido para um béquer de 250 mL e a realizada a agitação por sistema magnético;
- 2 – o ajuste do pH foi realizado pela adição de ácido sulfúrico concentrado até as condições operacionais estabelecidas;

- 3 – a dosagem do  $\text{Fe}^{+2}$  foi realizada pela adição da quantidade necessária de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;
- 4 – a dosagem do peróxido de hidrogênio foi realizada em uma única etapa através da adição do volume necessário de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 % v/v);
- 5 – o sistema foi mantido sob agitação durante o tempo de reação estabelecido para cada experimento;
- 6 – decorrido o tempo de reação, a agitação foi desligada e o sistema foi deixado em repouso para a sedimentação do lodo formado. A seguir, o líquido tratado foi filtrado em papel filtro de microfibras (Milipore AP40) para realização das determinações analíticas necessárias.

No processo Foto-Fenton, o sistema de irradiação foi posicionado a uma distância de 5 cm da superfície do líquido. O sistema de irradiação consiste de fonte artificial de radiação ultra-violeta com comprimento de onda igual ou superior a 254 nm. O sistema é composto por lâmpada de média pressão de vapor, marca Philips, 80 W, sem o bulbo de vidro original. A fonte foi acoplada a um holofote de alumínio para proteção contra a radiação. Para evitar o aquecimento devido à irradiação, foi montado um sistema de resfriamento através da circulação contínua de água sobre o holofote.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O estudo das variáveis relevantes (pH, concentração de peróxido de hidrogênio e tempo de reação) no tratamento do líquido pelos processos Fenton e Foto-Fenton foi realizado através do planejamento fatorial  $2^3$ , incluindo o ponto central. A tabela 2 apresenta os níveis das variáveis para ambos os sistemas.

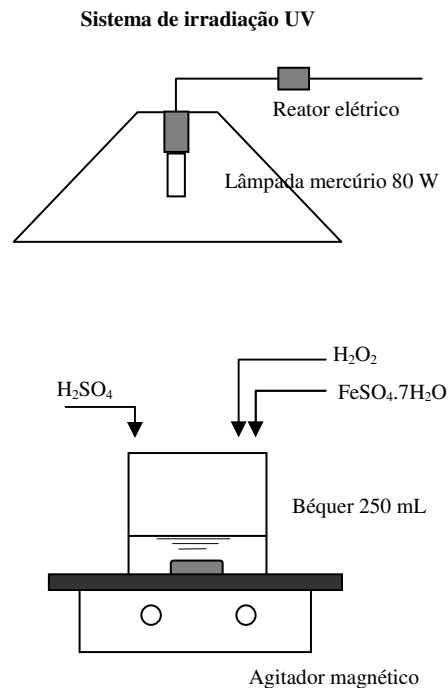


Figura 2 – Montagem experimental dos processos Fenton e Foto-Fenton.

Tabela 2 – Planejamento fatorial  $2^3$  para os experimentos dos processos Fenton e Foto-Fenton.

| Variável                      | Nível (-) | Nível (0) | Nível (+) |
|-------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| pH                            | 2,00      | 3,00      | 4,00      |
| $\text{H}_2\text{O}_2$ (mg/L) | 1000      | 2000      | 3000      |
| T. reação (minutos)           | 15,0      | 22,5      | 30,0      |

A relação entre as concentrações de peróxido de hidrogênio e íons ferrosos foi mantida constante e igual a 20 para todos os ensaios. Em um primeiro momento, buscou-se avaliar a remoção de DQO sem a prévia filtragem do líquido tratado. Entretanto, os

resultados obtidos apresentaram valores de remoção não coerentes com os resultados apresentados na literatura e em algumas condições, valores negativos de remoção. Desta forma, procedeu-se a filtragem do lixiviado tratado antes das determinações analíticas.

Nas Tabelas 3 e 4 são apresentados os resultados de remoção de matéria orgânica por ambos os processos de oxidação.

Tabela 3 – Ensaio de remoção de DQO pelo processo Fenton.

| Exp. # | pH   | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (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   |

DQO<sub>inicial</sub>: 2807 mg/L; T: 25° C

Tabela 4 - Ensaio de remoção de DQO pelo processo Foto-Fenton.

| Exp. # | pH   | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (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   |

DQO<sub>inicial</sub>: 2807 mg/L; T: 25° C

Os resultados demonstram que, geralmente, as maiores eficiências em termos de remoção de DQO no processo Fenton e Foto-Fenton foram observadas no nível de pH baixo e elevada 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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Fenton) e níveis elevados de pH e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Foto-Fenton).

Através da análise de regressão foi realizada o ajuste de acordo com o modelo de regressão não-linear para avaliação da remoção de DQO (Y) apresentado na equação 2. A Tabela 5 apresenta os coeficientes ajustados para a os sistemas estudados.

$$Y = A + B.X_1 + C.X_2 + D.X_3 + E.X_1.X_2 + F.X_1.X_3 + G.X_2.X_3 + H.X_1.X_2.X_3 \quad (2)$$

onde: X<sub>1</sub>: pH; X<sub>2</sub>: [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] (g/L) e X<sub>3</sub>: tempo de reação (minutos)

Tabela 5 – Coeficientes ajustados para os modelos de remoção de DQO.

| Coeficientes | Fenton  | Foto-Fenton |
|--------------|---------|-------------|
| A            | -17,325 | 56,32       |
| B            | 9,563   | -3,153      |
| C            | 63,765  | 21,63       |
| D            | 6,523   | 1,012       |
| E            | -8,493  | -3,523      |
| F            | -1,568  | 0,356       |
| G            | -3,972  | -1,323      |
| H            | 0,822   | 0,385       |

A análise de variância indicou que a influência das variáveis estudadas e suas interações são significativas na remoção de DQO para ambos processos. Entretanto, os efeitos principais observados foram: a concentração de

peróxido de hidrogênio; 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  $R=1,00$  para o processo Fenton e Foto-Fenton, respectivamente.

#### 4. CONCLUSÕES

As melhores remoções observadas no nível inferior de pH podem estar relacionadas à precipitação de substâncias húmicas, durante a etapa de ajuste do pH. Para o nível inferior de pH, não foi verificado uma melhoria no processo de remoção de DQO com a irradiação UV do sistema. Os resultados indicam que o melhor desempenho do processo Foto-Fenton é observado no nível elevado de pH estudado, quando comparado ao processo Fenton. A partir dos modelos de remoção de DQO, a análise de variância demonstrou que o pH e a concentração de  $H_2O_2$  tem influência significativa para ambos os processos estudados.

#### 6. REFERÊNCIA

ALVES, J.F. E LANGE, L.C. Avaliação da Eficiência de Remoção de Matéria Orgânica de Líquidos Lixiviados de Aterros Sanitários Utilizando Reagente de Fenton. In: Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Natal, Brasil, 9p, 2004.

BIGOT, V., LUCK, F., PAILLARD, H., WAGNER, A. Landfill leachate treatment: comparison of three oxidation processes using ozone. In: Proceeding IOA Regional Conference, Zurich, Switzerland, 219–228, 1994.

BOSSMANN, S.H., OLIVEROS, E., GÖB, S., SIEGWART, S., DAHLEN, E.P., PAYAWAN, L., STRAUB, M., WÖRNER, M. E BRAUN, A.M. New evidence against hydroxyl radicals

as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. J Phys Chem., 102, 5542–50, 1998.

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.

DZOMBAK, D.A., LAGNESE, K.M., SPENGEL, D.B., LUTHY, R.G. Comparison of activated sludge and RBC treatment of leachate from a solid waste land. II. In: Proc. Spec. Conf. Water Qual. Manage. Land. IIs, Water Pollut. Fed., Alexandria, Virginia, 4.39, 1990.

YUN, K.W., MIN-JUNG, C., KYUNG-YUP, H. Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test, Wat. Res., 33(5), 1247-1251, 1999.

KUO, W. G. Decolorizing Dye Wastewater with Fenton's Reagent, Wat. Res., 26(7), 881-890, 1992.

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  $TiO_2$  in an Immersed UV Photoreactor, Korean J. Chem. Eng., 20(5), 862, 2003.

LOPEZ, A., PAGANO, M., VOLPE, A. E DI PINTO, A.C. Fenton's Pré-treatment of Mature Landfill Leachate, Chemosphere, 54, 1005-1010, 2004.

NEDWELL, D.B., REYNOLDS, P.J. Treatment of landfill leachate by methanogenic and sulphate reducing digestion. Water Res. 30, 21–28, 1996.

PIGNATELLO J.J., LIU D, HUSTON P. Evidence for an additional oxidant in the photoassisted Fenton reaction. Environ Sci Technol. 33, 1832–1839, 1999.

PIGNATELLO, J.J. Dark and photoassisted  $\text{Fe}^{3+}$ -catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.* 26, 944–951, 1992.

PROUSEK, J. Fenton reaction after a century. *Chem. Lisý* 89, 11–21, 1995.

RODDY, R.M. E HUANG, P. Landfill Leachate Treatment Using an Integrated Fenton Process, In: *Proceedings Seventh International Waste Management and Landfill Symposium*, S. Margherita di Paula, Cagliari, Itália, 8p, 1999.

WABLE, O., JOUSSET, M., COURANT, P., DUGUET, J.P. Oxidation of landfill leachates by ozone and hydrogen peroxide: a French example. In: *Proceeding International Symposium on Ozone-Oxidation Methods for Water and Wastewater Treatment*, Wasser Berlin, 1993.

WENZEL, A., GAHR, A., NIESSNER, R. TOC-removal and degradation of pollutants in leachate using a thin-film photoreactor. *Water Res.* 33, 937–946, 1999.

ZEPP, R.G., FAUST, B.C., HOIGNE, J. Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3–8) of iron(II) with hydrogen-peroxide—the photo-Fenton reaction. *Environ. Sci. Technol.* 26, 313–319, 1992.

ZHU, W., YANG, Z., WANG, L. Application of ferrous hydrogen peroxide for treatment of DSD-acid manufacturing process wastewater. *Water Res.* 35, 2087–2091, 2001.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pelo suporte recebido na realização do presente trabalho.