



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
meio ambiente,
política & economia

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO COMPLEXO FERRICITRATO COMO INDUTOR DA REAÇÃO FOTO-FENTON PARA O TRATAMENTO DE LIXIVIADOS DE ATERROS SANITÁRIOS

Camila Fernanda Zorzo - camilafzorzo@gmail.com. Engenheira ambiental e sanitária pela Universidade Federal da Fronteira Sul, Campus Cerro Largo/RS.

Francine Bueno – francine.bueno@hotmail.com. Engenheira ambiental e sanitária. Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis (PPGATS) pela Universidade Federal da Fronteira Sul, Campus Cerro Largo/RS.

Carmine Mallmann Haas - carminehaas25@gmail.com. Engenheira ambiental e sanitária pela Universidade Federal da Fronteira Sul, Campus Cerro Largo/RS.

Daiana Seibert - daiaseibert@hotmail.com. Engenheira ambiental e sanitária. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá.

Fernando Henrique Borba - fernando.borba@uffs.edu.br. Doutor em Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis (PPGATS) pela Universidade Federal da Fronteira Sul, Campus Cerro Largo/RS.

Resumo: Este trabalho teve por objetivo avaliar a eficiência do complexo formado entre ácido cítrico e íons férricos (ferricitrato) como indutor da reação foto-Fenton para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário. As amostras de lixiviado foram coletadas na Central Regional de Tratamento de Resíduos Sólidos Urbanos, localizada no município de Giruá (RS). Para o estudo das cinéticas foi utilizado um fotoreator em escala laboratorial, equipado com lâmpadas mistas de mercúrio (3x500 W), um reator de borossilicato Alemão (Schott-Duran 3.3, cutoff 280 nm) com diâmetro interno de 46.4 mm, comprimento de 180 mm e espessura de 1.8 mm, posicionado sobre um coletor parabólico concentrador (CPC) com refletores em alumínio anodizado eletropolido, bomba peristáltica a uma vazão de 630 mL min⁻¹, pHmetro e agitador magnético. Os principais parâmetros operacionais avaliados são ajuste do pH da solução, adição dos íons catalíticos de ferro e de peróxido de hidrogênio, tomando-se como variáveis respostas a redução dos compostos aromáticos e a descoloração do lixiviado. Também realizou-se a análise estatística dos dados obtidos nos experimentos. Os melhores resultados foram obtidos a valores de pH 5,0 e 7,8 com concentração de íons férricos de 90 mg Fe L⁻¹, obtendo redução de ≈40% dos compostos aromáticos e de ≈20% da cor. Nessas condições também houve maior redução da concentração de ferro dissolvido e baixa precipitação de ácidos húmicos na etapa de acidificação.

Palavras-chave: Tratamento de efluentes, lixiviado de aterro sanitário, Processos Oxidativos Avançados, Processo foto-Fenton, complexos ferricarboxílicos

Realização

ABES-RS



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
meio ambiente,
política & economia

EVALUATION OF THE EFFICIENCY OF THE COMPLEX FERRICITRATE AS INDUCTOR OF THE PHOTO-FENTON FOR THE TREATMENT OF LANDFILL LEACHATE

Abstract: This work had the objective to evaluate the efficiency complex formed between citric acid and ferric ions (ferricitrate) as inductor photo-Fenton reaction to the treatment of landfill leachate. The samples of leachate were collected at the Regional Center of Solid Waste Treatment, in the city of Giruá (RS). To study the kinetics was used a lab-scale photoreactor equipped with mixed lamps of mercury (3x500 W), a German borosilicate reactor (Schott-Duran 3.3, cutoff 280 nm) with an internal diameter of 46,4 mm, length 180 mm and thickness of 1,8 mm, positioned on concentrator parabolic collector (CPC) with reflectors electropolished anodized aluminum, peristaltic pump at a flow rate of 630 mL min⁻¹, pHmeter and magnetic stirrer. The main operational parameters evaluated are adjusting pH of the solution, addition of catalytic iron ions and hydrogen peroxide, making as response variables the reduction of aromatic compounds and discoloration of the leachate. Too there was the statistical analysis of data collected in the experiments. The best results were achieved at pH 5,0 and 7,8 with a ferric ion concentration of 90 mg Fe L⁻¹, obtaining ≈40% reduction of aromatic compounds and ≈20% color. In these conditions there also greater reduction of concentration of dissolved iron and low precipitation of humic acids in the acidification step.

Keywords: Wastewater treatment, sanitary landfill leachate, Advanced Oxidation Process, photo-Fenton Process, ferricarboxylate complexes.

1. INTRODUÇÃO

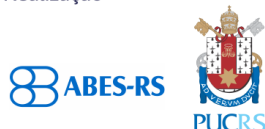
Na sociedade atual, o aumento do consumo de produtos industrializados está diretamente relacionado ao aumento da geração de resíduos sólidos. De acordo com o Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil de 2015, elaborado pela Associação Brasileira das Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE), em comparação com o ano anterior, houve um aumento de 1,7% da geração total de resíduos sólidos urbanos no país. Da mesma forma, a geração per capita de RSU cresceu em consonância com a população brasileira, apresentando um aumento de 0,8% entre os anos de 2014 e 2015.

Ainda, segundo a ABRELPE (2015), 58,7% dos resíduos sólidos são dispostos em aterros sanitários. E apesar destes serem considerados como uma solução segura para o tratamento dos resíduos, os aterros sanitários apresentam impactos ambientais significativos principalmente devido à geração de subprodutos, como o lixiviado e o metano.

O lixiviado de aterro sanitário apresenta elevado potencial poluidor. Quando manejado de forma incorreta, pode causar impactos negativos para a biota existente no solo como também para os corpos de água, ocasionados pela diminuição do oxigênio dissolvido e da sua eutrofização (MORAVIA, 2010).

A composição do lixiviado varia de acordo com fatores como o regime pluviométrico (GORGATI & LUCAS JÚNIOR, 2002), a temperatura, a umidade relativa e a geologia do aterro, também dependem da idade do aterro (LIN & CHANG, 2000), da constituição dos resíduos que chegam a este aterro (CHRISTENSEN *et al.*, 2001; BERTAZZOLI & PELEGRINI, 2002) e dos eventos que ocorreram antes da amostragem do mesmo. Ainda é importante ressaltar que a composição do lixiviado pode variar

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO

PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
meio ambiente,
política & economia

consideravelmente de um local para outro dentro de um mesmo aterro, como também em um mesmo local entre diferentes épocas do ano (MORAVIA, 2010).

Uma das exigências para o licenciamento ambiental de um aterro sanitário é a de que exista um sistema de tratamento de efluentes eficiente. Para que isso ocorra são considerados alguns fatores como a idade do aterro, os tipos de resíduos depositados e o clima da região. Como esses fatores variam torna-se difícil à determinação e adoção de uma única técnica eficaz, já que a técnica adotada para determinado aterro nem sempre é aplicável a outro (GUIDOLINI *et al.*, 2005).

Geralmente, em uma Estação de Tratamento de Lixiviados são combinados diferentes processos de tratamento, como os processos biológicos aeróbios e anaeróbios, os métodos químicos e físicos (flotação, coagulação/floculação, adsorção, precipitação química, oxidação química), a filtração por membranas (microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa) e também os Processos Oxidativos Avançados (TiO₂/UV, H₂O₂/UV, Fenton (Fe²⁺/H₂O₂)/foto-Fenton (Fe²⁺/H₂O₂/UV)/eletro-Fenton/eletro-foto-Fenton, ozônio (O₃, O₃/UV, e O₃/H₂O₂), entre outros) (SILVA *et al.*, 2015).

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs), considerados tecnologias limpas, têm se mostrado altamente eficientes no tratamento de lixiviados de aterros sanitários por envolverem a geração de espécies com elevado poder oxidante, tais como os radicais hidroxilas (•OH), que possuem a capacidade de degradar diversos contaminantes tóxicos (SILVA, 2009). Nesse contexto, a reação foto-Fenton também tem sido proposta como uma boa opção para a melhoria da biodegradabilidade dos lixiviados de aterros sanitários, sendo que é possível combiná-la a um processo biológico para atingir os limites de descarga estabelecidos na legislação vigente (SILVA *et al.*, 2015).

A reação foto-Fenton se caracteriza pela presença de sais ferrosos e peróxido de hidrogênio associados à radiação UV, gerando radicais hidroxilas (•OH), os quais promovem a degradação de compostos orgânicos em tempos menores comparados a outros POAs (MANENTI *et al.*, 2009). De acordo com Silva (2007), este processo é muito interessante do ponto de vista termodinâmico, já que as reações que geram compostos reativos ocorrem sem a necessidade de alta pressão e temperatura.

O PFF apresenta algumas vantagens com relação a outros POA, como: os reagentes são baratos, não são tóxicos e são de fácil transporte, caso do Fe, H₂O₂, base e ácido; são sistemas homogêneos que podem ser integrados a outros processos; possuem elevada degradação de compostos orgânicos e inorgânicos e a sua operação é simples e de baixo custo (HASSEMER, 2006; SOTTORIVA, 2006; PALÁCIO, 2009; MOREIRA, 2009). Porém, as desvantagens são associadas ao ajuste de pH, pela necessidade de acidificação, e a deposição dos lodos de ferro que se formam (MOREIRA, 2009).

O ajuste do pH é um dos principais inconvenientes da reação foto-Fenton devido ao aumento dos custos com reagentes, tanto para a acidificação quanto para a neutralização, e aumento no teor de sais, tais como o, Cl⁻, Ca⁺ e Na⁺ (SILVA *et al.*, 2015). Além disso, em PFF a pH ácido há um elevado abatimento de compostos orgânicos na etapa de acidificação do efluente, o que não configura oxidação de fato (SEIBERT *et al.*, 2016). Dessa forma, os ligantes orgânicos surgem como uma solução para o problema de acidificação, já que possibilitam reações a um pH mais elevado.

A utilização dos ligantes orgânicos no PFF é considerada como vantajosa, pois forma estáveis e solúveis complexos com o Fe(III), os quais: evitam a formação de complexos poluentes de ferro-orgânico e ferro-inorgânico, possuem rendimentos quânticos mais elevados, permitem a extensão da banda de absorção de luz para o visível de até 580 nanômetros, permitem que a reação ocorra em uma faixa mais ampla de pH, sem a necessidade de acidificação, além de proporcionarem uma via mais rápida para a regeneração do Fe(III), acelerando o processo.

Realização

ABES-RS



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375

O ligante orgânico utilizado nesse estudo será o ácido cítrico. Em comparação com o ferrioxalato, o ferricitrato possui vantagem de ser menos tóxico e possibilitar reações a elevados valores de pH da solução, podendo ser até em pH 9,0 (SILVA, 2007).

Assim, esse estudo busca a otimização da reação foto-Fenton para o tratamento de lixiviados de aterros sanitários, utilizando como ligante orgânico o ácido cítrico. Para isto devem ser considerados alguns parâmetros operacionais como o pH, radiação UV, concentração de ferro total dissolvido e de peróxido de hidrogênio em função das variáveis resposta: redução de compostos aromáticos e descoloração das amostras de lixiviados tratadas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

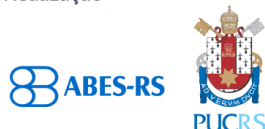
As amostras de lixiviado de aterro sanitário (LAS) foram coletadas em uma Central Regional de Tratamento de Resíduos Sólidos Urbanos, localizada no noroeste do estado do Rio Grande do Sul, Brasil. Esta Central de Tratamento consiste na recepção e disposição dos resíduos sólidos urbanos, previamente triados, de diversos municípios circunvizinhos, sendo que apenas o material orgânico é destinado para as células de disposição. A empresa responsável pelo tratamento do lixiviado optou pela utilização do processo de nano-filtração combinada com osmose reversa. Apesar de este processo ser muito eficiente, possibilitando obter o permeado (água tratada) de elevada qualidade e de possível atendimento a todas as legislações específicas, é gerado um inconveniente resíduo líquido e/ou subproduto originário do tratamento, chamado de concentrado. Esse concentrado, em grande volume, está sendo acumulado e armazenado em um tanque de estocagem impermeabilizado, ainda representando riscos ao meio ambiente. Nesse contexto, como forma de apresentar uma solução para tratamento e disposição final, o concentrado foi selecionado como objeto de estudo deste trabalho.

O chorume bruto (sem tratamento) apresenta elevado potencial poluidor, tendo como características: (I) elevada coloração (preto/castanha) e turbidez; (II) pH levemente alcalino, alta condutividade e dureza, características decorrentes do material inorgânico; (III) elevado teor orgânico expresso em altos valores de demanda química e bioquímica de oxigênio (DQO e DBO₅), COT, formas nitrogenadas e fósforo, características possivelmente originárias da quebra de moléculas de substâncias húmicas, dos próprios microrganismos e seus metabólitos, bem como hidrocarbonetos aromáticos, os quais são representados pela elevada absorvância nos comprimentos de onda relativos (228, 254, 284 e 310 nm).

Para o estudo da reação foto-Fenton induzida por ferricitrato utilizou-se um fotorreator de escala laboratorial, desenvolvido com base em um protótipo comercial (ATLAS, modelo SUNTEST XLS+), denominado SUNTEST, descrito por Soares *et al.* (2014) e Manenti *et al.* (2015) foi empregado para a execução e análise das cinéticas.

O fotorreator encontra-se instalado no Laboratório de Efluentes da UFFS/Campus de Cerro Largo-RS, e consistiu em uma caixa de MDF revestida internamente com aço inox (80 cm x 80 cm x 50 cm), provida de três lâmpadas mistas de alta pressão de Hg (FLC-E40, 500 W), instaladas na parte superior, como fonte simulada de radiação solar (UV-Vis) e 0,4 m² de área efetivamente iluminada. O reator possui as seguintes dimensões: diâmetro interno de 46.4 mm, 180 mm de comprimento, e espessura de 1.8 mm, confeccionado em borossilicato (Schott-Duran 3.3, Alemão, cutoff 280 nm), posicionado sobre um coletor parabólico concentrador (CPC) com refletores em alumínio anodizado eletropolido (0,023 m² de área iluminada). Como um sensor de radiação UV, um radiômetro de banda larga (Apogee, modelo UM-200) foi posicionado no mesmo nível do fotorreator para medir a irradiação incidente por unidade de área iluminada (W m⁻²). Para homogeneização da solução, foi utilizado um recipiente externo de vidro (1 L) contendo um agitador magnético (Centauro, modelo CAMA- 15). Para manter uma recirculação adequada da solução uma bomba peristáltica (MS TECNOPON, modelo DMC

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO

PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
meio ambiente,
política & economia

100) foi empregada. Para monitoramento e controle do pH e temperatura foi utilizado um medidor de pH e temperatura da solução (HANNA, HI 3221).

Para realização do processo foi utilizado um recipiente de vidro de 1 L preenchido com LAS concentrado conectado ao fotorreator por conectores de teflon, posicionado no centro focal do CPC. Após, a bomba peristáltica foi acionada operando a uma vazão de 630 mL min^{-1} num sistema fechado. As três lâmpadas foram ligadas proporcionando uma radiação de 1500 W, o que transferiu cerca de 9 W m^{-2} de irradiação de luz UV-Vis, medidos pelo sensor UV no centro do fotorreator. No sistema fechado, uma fração (27%) do total de lixiviado permaneceu dentro do fotorreator durante 0,43 minuto, e constantemente irradiada por luz UV-visível. Enquanto isso, o volume remanescente foi mantido no escuro durante 1,16 minutos. Antes de iniciar os testes, uma alíquota de LAS concentrado bruto foi coletada, para comparação com as amostras que serão tratadas posteriormente. O pH da solução foi ajustado para os valores requeridos (2,2-7,8) e nova alíquota foi coletada. Antes da adição da primeira dose de oxidante, o ácido cítrico e os íons catalíticos de ferro foram adicionados ao efluente em concentrações pré-estabelecidas (1:1 M) (SERAGHNI *et al.*, 2012) e uma alíquota foi recolhida após cada etapa ($\approx 10 \text{ min.}$), para avaliar a homogeneização e a concentração de ferro dissolvido definitivo (mg L^{-1}). Só então a primeira dose de H_2O_2 foi adicionado, o valor da dose foi de 500 mg L^{-1} , conforme descrito na literatura. Periodicamente, foram coletadas amostras com o objetivo de monitorar a quantidade de H_2O_2 . Como forma de observação e determinação dos parâmetros da reação, para cada amostra coletada foram determinados a temperatura, as concentrações de ferro, de H_2O_2 , de compostos aromáticos e da cor.

O planejamento experimental foi baseado em um delineamento DCCR, sendo 4 pontos fatoriais (2^2), 4 pontos axiais e triplicatas no ponto central. Foram investigados a influência dos dois parâmetros operacionais do reator (POR): pH da solução e concentração de íons férricos, em relação a eficiência de remoção de compostos aromáticos e da cor.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Tratamento do LAS por PFF convencional e PFF com complexo de ferricitrato

Com o objetivo de avaliar a eficiência da utilização do ligante orgânico na reação foto-Fenton, foi feita comparação com um ensaio experimental sem o uso do ferricitrato a pH 2,8 e 90 mg Fe L^{-1} .

Realização

ABES-RS



Correalização

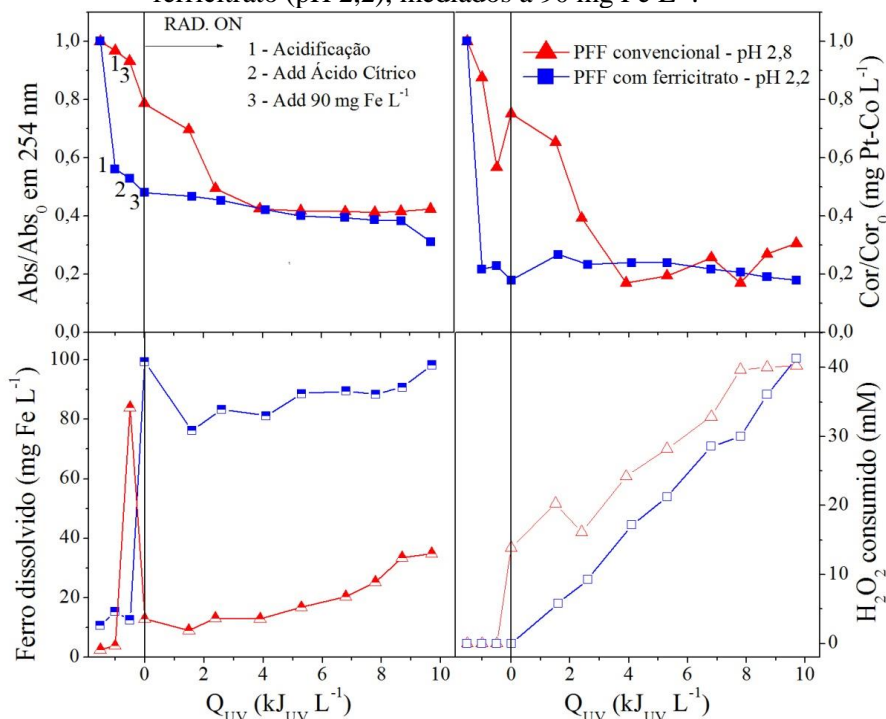


Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



Figura 1 – Comparação dos perfis de redução de compostos aromáticos e da cor utilizando o processo foto-Fenton convencional (pH 2,8) e o processo foto-Fenton com o complexo ferricitrato (pH 2,2), mediados a 90 mg Fe L⁻¹.



Analisando a Figura 1, é possível observar que a reação utilizando o complexante ferricitrato obteve resultados mais significativos. De acordo com Manenti *et al.* (2015), a reação foto-Fenton convencional mostra eficiência limitada na redução da carga orgânica de efluentes. Esse fato se deve principalmente pela formação de complexos de ferro com baixa solubilidade a valores de pH ácido, que conduzem a precipitação de ferro e a redução de COD, ocorrendo apenas um processo de precipitação em vez de oxidação, como também pela baixa foto atividade dos poluentes orgânicos sob luz UV-visível.

Como ambas as reações foram mediadas a pH ácido, verificou-se que houve um maior abatimento dos compostos aromáticos e da cor na etapa de acidificação. Isso pode ser explicado pela precipitação dos ácidos húmicos e também pela formação de lodo ácido. Silva, Tânia *et al.* (2013b) relataram em seu estudo que a não eliminação do lodo após a etapa de acidificação diminui a eficiência da reação foto-Fenton, pois favorece a sedimentação de sólidos em suspensão e a precipitação de ácidos orgânicos e outros compostos orgânicos. Além disso, a captação de luz foi reduzida, pois os sólidos em suspensão competiam com o H₂O₂ e espécies de ferro na absorção de fótons. Assim, foi necessária a adição de doses mais elevadas de energia e H₂O₂ ao processo para degradar a matéria orgânica particulada. Na reação utilizando ferricitrato a concentração de ferro dissolvido em solução foi bem maior do que no processo foto-Fenton convencional, o que se explica pela formação de complexos ferricarboxilatos, os quais garantem maior eficiência na reação (SILVA, TÂNIA *et al.*, 2013b).

3.2. Estudo da influência do pH inicial da solução

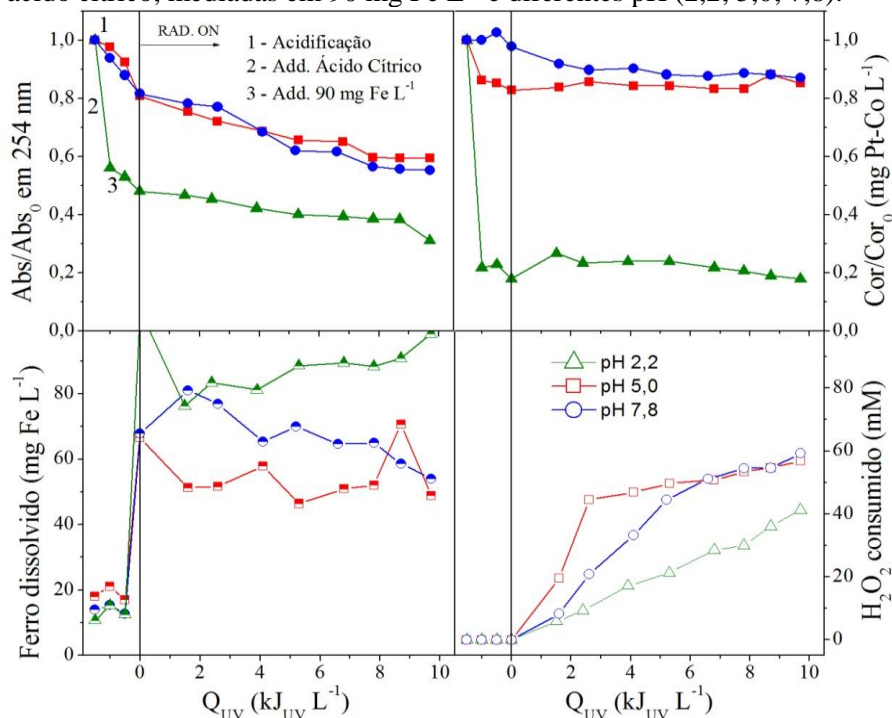
A necessidade de acidificação no processo de foto-Fenton é descrita como um dos seus principais inconvenientes, tanto pelo custo do consumo de reagente utilizados para a



acidificação e subsequente neutralização, como pelo aumento da salinidade do efluente tratado (MALATO *et al.*, 2009). Os valores ótimos de pH encontrados para a máxima eficiência do PFF variam de 2,8 a 3,6 (MÓDENES *et al.*, 2012; SOARES *et al.*, 2014; MANENTI *et al.*, 2014a).

Na Figura 2 são demonstrados os gráficos obtidos nas reações foto-Fenton com ferricitrato a 90 mg Fe L^{-1} , para diferentes valores de pH (2,2, 5,0 e 7,8).

Figura 2 – Perfis de redução da cor e da absorvância em 254 nm, concentração de ferro dissolvido (mg L^{-1}) e H_2O_2 consumido (mM) utilizando o PFF com o ligante orgânico ácido cítrico, mediadas em 90 mg Fe L^{-1} e diferentes pH (2,2; 5,0; 7,8).



Em pH 2,2 verifica-se um maior decaimento dos compostos aromáticos e da cor após a etapa de acidificação, reduzindo a absorvância 254 nm em cerca de 40% e a cor em aproximadamente 80%. Nesta etapa notou-se uma maior formação de espuma e lodo que pode ser associada à precipitação de compostos húmicos. De acordo com Silva, Tânia *et al.* (2013a) se a precipitação dos ácidos húmicos ocorrer durante o processo de acidificação e o tempo de tratamento oxidativo não for suficiente para degradar as moléculas complexas presentes na fase particulada, após a fase final de neutralização do efluente, esses compostos podem ser redissolvidos e descarregados em recursos hídricos.

Na presença de ligantes orgânicos (como o ferricitrato), que também são gerados através do processo de oxidação, possibilitam reações a um pH mais elevado que 2,8. Isso ocorre pelo fato de que o ferro pode formar complexos com bases de Lewis, sendo assim, na presença desses agentes complexantes a necessidade de acidificação pode ser diminuída (MALATO *et al.*, 2009).

As reações com pH 5,0 e 7,8 se mostraram similares para o decréscimo das variáveis respostas analisadas. Em pH 5,0 para a redução de compostos aromáticos, a reação foto-Fenton induzida por ferricitrato proporcionou um abatimento de aproximadamente 35%, enquanto que a reação a pH 7,8 cerca de 45%. Para a descoloração nestas cinéticas, obteve-se: aproximadamente 20% e 15% para as reações com pH 5,0 e 7,8, respectivamente.



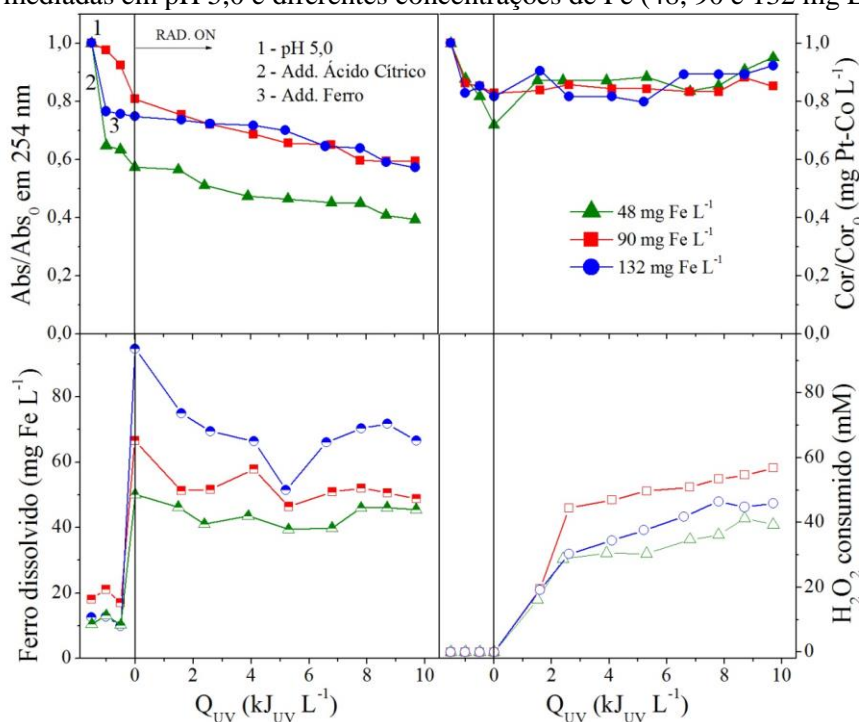
Ainda, nas reações a pH 5,0 e 7,8 houve maior redução da concentração de ferro dissolvido, podendo ser relacionada a menor dissolubilidade do íon ferro. Por outro lado, há um maior consumo de H_2O_2 nessas reações, isso se explica por suas maiores eficiências, o que requer maiores quantidades de H_2O_2 para uma maior formação de $\bullet OH$.

Com isso conclui-se que os valores de pH 5,0 e 7,8 apresentam os resultados mais significativos, com cinéticas de degradação similares, ocasionando a redução de cerca de 20% da cor e 40% dos compostos aromáticos, devido a maior disponibilidade de substâncias orgânicas disponíveis para serem abatidas, maior consumo de H_2O_2 em virtude disto e nestas obtendo-se concentrações de íons férricos suficientes para que as taxas de redução fossem favoráveis pela baixa precipitação de ácidos húmicos na etapa de acidificação e pequeno decaimento de íon ferro.

3.3. Estudo da influência da concentração de íons férricos ou catalisador

Para analisar a influência da concentração de íons férricos nas reações foto-Fenton utilizando o complexante ferricitrato foram realizados experimentos com pH fixo em 5,0, variando a concentração de íons férricos entre 48, 90 e 132 $mg L^{-1}$. Os resultados são demonstrados pela Figura 3.

Figura 3 – Perfis de redução da cor e da absorvância em 254 nm, concentração de ferro dissolvido ($mg L^{-1}$) e H_2O_2 consumido (mM) utilizando a reação PFF com o ligante orgânico ácido cítrico, mediadas em pH 5,0 e diferentes concentrações de Fe (48, 90 e 132 $mg L^{-1}$).



É possível observar que a remoção da cor demonstrou eficiência limitada nas três reações, não alcançando 15% de redução. Para a absorvância 254 nm nota-se um decaimento maior após a etapa de acidificação, em virtude da precipitação dos compostos orgânicos, como os ácidos húmicos.

Na presença de radiação UV, no início da reação foto-Fenton, houve um rápido consumo de ferro dissolvido, o qual pode ser atribuído à formação de complexos de ferro com



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
meio ambiente,
política & economia

uma fração remanescente de matéria orgânica, observado também pela baixa quantidade de lodo formada (MANENTI *et al.*, 2014b).

Na cinética mediada com 48 mg Fe L^{-1} foi observada maior redução dos compostos aromáticos, chegando a valores próximos a 55%. A concentração de ferro dissolvido e o consumo de H_2O_2 foram menores em relação às reações de 90 e 132 mg Fe L^{-1} , mesmo assim, com uma quantidade menor de catalisador foi possível a obtenção de cinéticas de reações favoráveis, isso pode ser explicado porque concentrações muito elevadas de ferro geram zonas escuras no fotorreator, pois o raio incidente é atenuado fortemente ao longo da trajetória óptica (MALATO *et al.*, 2009). Por outro lado, alguns estudos indicam que em concentrações de ferro mais elevadas há um aumento na taxa da reação. Porém, sabe-se que a adição de altas concentrações de ferro faz com que ocorra a coagulação e não a oxidação. Na coagulação são utilizados íons de alta valência, o que favorece a sua capacidade de coagular. Os coagulantes mais usados em tratamento de efluentes são o sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) e o cloreto férrico (FeCl_3) (SILVA, 2009)

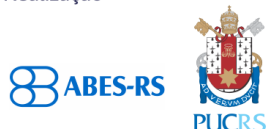
Uma das principais características de um fotorreator é a sua trajetória óptica. É necessário que quase todo o volume contido no fotorreator seja iluminado. O raio de luz é atenuado ao longo da trajetória óptica em função do coeficiente de extinção da solução, o qual está relacionado com a concentração de ferro. Dessa forma, para garantir a eficiência da reação é preciso otimizar a concentração de ferro que deve ser utilizada, sendo que o valor ótimo depende do tipo e concentração do poluente e da taxa de geração de radicais livres (MALATO *et al.*, 2009).

Outra característica importante na reação com relação a concentração de ferro são os efeitos de filtro interno, que são a absorção competitiva de fótons por outras espécies como os contaminantes presente no efluente. Uma das formas de evitar os efeitos de filtro interno se dá pela utilização de ligantes orgânicos como o ácido cítrico, pois esses agentes quelantes absorvem comprimentos de onda mais elevados do que os contaminantes presentes nos efluentes. Além disso, o uso de ligantes orgânicos possibilita reações a maiores velocidades e pH mais elevado, também influenciam na economia do processo, já que os custos com reagentes diminuem (MALATO *et al.*, 2009).

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A reação foto-Fenton com a utilização do ligante orgânico ácido cítrico apresentou melhor eficiência em comparação a reação foto-Fenton convencional, uma vez que a utilização do ligante orgânico proporcionou a geração de estáveis e solúveis complexos com o Fe(III), evitando a formação de complexos poluentes de ferro. As reações foto-Fenton empregando o complexo ferricitrato a pH ácido mostraram maior eficiência na redução dos compostos aromáticos e da cor. Porém, este abatimento está relacionado à formação e precipitação de compostos húmicos, os quais foram observados durante a etapa de acidificação pela formação de espuma e lodo. Com a utilização do ligante orgânico foi possível realizar reações a um pH mais elevado, próximo do neutro, evitando um dos principais inconvenientes da reação foto-Fenton, que é a necessidade de acidificação. Dessa forma, os resultados mais expressivos foram obtidos a pH 5,0 e 7,8, as quais obtiveram resultados semelhantes. Visando a redução de custos da reação pelo consumo de reagentes utilizados para acidificação, os melhores resultados foram obtidos a pH 7,8 e 90 mg Fe L^{-1} , consumindo 59 mM de H_2O_2 e requerendo cerca de $7,8 \text{ kJ}_{\text{UV}}\text{L}^{-1}$ de energia UV acumulada. No entanto, como essa reação apresentou eficiência limitada na redução dos compostos aromáticos ($\approx 40\%$) e da cor ($\approx 20\%$) e tendo em vista que o lixiviado de aterro sanitário é um efluente complexo, com elevada carga orgânica e inorgânica, sugere-se que esse seja associado a outro processo de tratamento, como por exemplo, os biológicos e os

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375

sistemas de separação por membrana, com o objetivo de alcançar os parâmetros dispostos na legislação para lançamento de efluentes.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq pelo apoio financeiro (Projeto Universal 2016 – Número do processo: 429116/2016-0).

5. REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS (ABRELPE). **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2015**. Disponível em: <http://www.abrelpe.org.br/Panorama/panorama2015.pdf>. Acesso em: 06 out. 2016.

BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R.. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. **Química Nova**. v. 25, n. 3, p. 477-482, 2002.

CHRISTENSEN, T. H.; KJELDTSEN, P.; BJERG, P. L.; JENSE, D. L.. Biochemistry of landfill leachate plumes. **Applied Geochemistry**. v. 16, p. 659-718, 2001.

GORGATI, C. Q.; LUCAS JÚNIOR, J.. Compostagem de resíduos sólidos urbanos: equação de correlação entre a incidência de chuvas e a produção de chorume em área de proteção aos mananciais. In: SIMPÓSIO ÍTALO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, VI, 2002. **Anais eletrônicos...Vitória: VI SIBESA**. Disponível em: <<http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/sibesa6/cxxxviii.pdf>>. Acesso em: 20 fev. 2016.

GUIDOLINI, J.; BARCELLOS, I.; PUGET, F. P.; HALASZ, M. R. T.. Arranjos alternativos para o pré-tratamento do chorume do depósito municipal de Aracruz. **Revista Educação e Tecnologia**, v. 1, n. 1, p. 1-11, 2005.

HASSEMER, M. E. N.. **Oxidação fotoquímica – UV/H₂O₂ – para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil**. Florianópolis, 162 p., 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina.

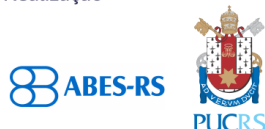
LIN, S. H.; CHANG, C. C. Treatment of landfill leachate by combined electro-Fenton oxidation and sequencing batch reactor method. **Water Research**. v. 34, n. 17, p. 4243-4249, 2000.

MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**. 147, p. 1-59. 2009.

MANENTI, D. R.; BORBA, F. H.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; PALÁCIO, S. M.; CRESTANI, K. S. Otimização do Processo Foto-Fenton com Irradiação UV no Tratamento de Efluentes de Indústria de Processamento de Subprodutos de Alimentos. **Revista de Ciências Exatas e Naturais**. v. 11, p. 111-128, 2009.

MANENTI, D. R.; BORBA, F. H.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; PALÁCIO, S. M.; VILAR, V. J. P.; BERGAMASCO, R. Avaliação do desempenho de um

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375

sistema de tratamento utilizando os processos eletrocoagulação e foto-Fenton integrados no tratamento de um efluente têxtil. **Engevista**. v. 16, n. 3, p. 420-431. 2014a.

MANENTI, D. R.; MÓDENES, A. N.; SOARES, P. A.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BOAVENTURA, R. A. R.; BERGAMASCO, R.; VILAR, V. J. P.. Assessment of a multistage system based on electrocoagulation, solar photo-Fenton and biological oxidation processes for real textile wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**. 252, p. 120-130, 2014b.

MANENTI, D. R.; SOARES, P. A.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BOAVENTURA, R. A. R.; BERGAMASCO, R.; VILAR, V. J. P.. Insights into solar photo-Fenton process using iron (III) – organic ligand complexes applied to real textile wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**. 266, p. 203-212, 2015.

MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MANENTI, D. R.; BORBA, F. H.; PALÁCIO, S. M.; COLOMBO, A.. Performance evaluation of a photo-Fenton process applied to pollutant removal from textile effluent in a batch system. **Journal of Environmental Management**. v. 104, p. 1-8, 2012.

MORAVIA, W. G.. **Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de Processo Oxidativo Avançado conjugado com sistema de separação por membranas**. Belo Horizonte, 237 p., 2010. Tese (Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais.

MOREIRA, J. M. S.. **Tratamento Terciário do Lixiviado de um Aterro de Resíduos Urbanos pelos Processos Fenton e Foto-Fenton com Radiação Solar**. Porto, 77 p., 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente) - Universidade do Porto.

PALÁCIO, S. M.. **Aplicação do processo de eletro-coagulação seguido por degradação fotocatalítica utilizando TiO₂ no tratamento de efluente têxtil**. Maringá, 246 p., 2009. Tese (Programa de Mestrado e Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Maringá.

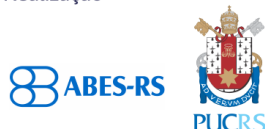
SEIBERT, D.; ZORZO, C. F.; FERNANDES, E. J.; WELTER, J. B.; SOARES, E. V.; MANENTI, D. R.. Avaliação da reação foto-fenton aplicada ao tratamento de lixiviado de aterro sanitário utilizando EDTA e ácido cítrico como agentes complexantes. In: SIMPÓSIO SOBRE SISTEMAS SUSTENTÁVEIS, 3., Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre, 2016.

SERAGHNI, N.; BELATTAR, S.; MAMERI, Y.; DEBBACHE, N.; SEHILI, T.. Fe(III)-citrate-complex-induced photooxidation of 3-methylphenol in aqueous solution. **International Journal of Photoenergy**. v. 2012, p. 1-11, 2012.

SILVA, F. B.. **Tratamento combinado de lixiviados de aterros sanitários**. Rio de Janeiro, 118 p., 2009. Dissertação (Mestrado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

SILVA, F. B.. **Tratamento combinado de lixiviados de aterros sanitários**. Rio de Janeiro, 118 p., 2009. Dissertação (Mestrado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375

SILVA, M. R. A.. **Influência de complexantes de ferro na degradação de compostos orgânicos por processo foto-Fenton/solar.** Araraquara, 191 p., 2007. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual Paulista.

SILVA, T. F. C. V.; SILVA, M. E.; CUNHA-QUEDA, A. C.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; SOUSA, M. A.; GONÇALVES, C.; ALPENDURADA, M. F.; BOAVENTURA, R.A.; VILAR, V. J.. Multistage treatment system for raw leachate from sanitary landfill combining biological Nitrification-denitrification/solar photo-Fenton/biological processes, at a scale close to industriale Biodegradability enhancement and evolution profile of trace pollutants. **Water Research.** 47, p. 6167-6186, 2013a.

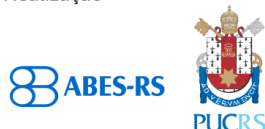
SILVA, T. F. C. V.; SILVA, M. E.; CUNHA-QUEDA, A. C.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R.A.; VILAR, V. J.. Sanitary landfill leachate treatment using combined solar photo-Fenton and biological oxidation processes at pre-industrial scale. **Chemical Engineering Journal.** 228, p. 850-866, 2013b.

SILVA, Tânia F. C. V.; FERREIRA, R.; SOARES, P. A.; MANENTI, D. R.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R. A.; VILAR, V. J.. Insights into solar photo-Fenton reaction parameters in the oxidation of a sanitary landfill leachate at lab-scale. **Journal of Environmental Management.** 164, p. 32-40, 2015.

SOARES, P. A.; SILVA, T. F. C. V.; MANENTI, D. R.; SOUZA, S. M.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P.. Insights into real cotton-textile dyeing wastewater treatment using solar advanced oxidation processes. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, p. 932–945, 2014.

SOTTORIVA, P. R. S.. **Remediação de efluentes têxteis por processos oxidativos avançados integrados a lodos ativados.** Lorena, 192 p., 2006. Tese (Doutorado em Biotecnologia Industrial) – Faculdade de Engenharia Química de Lorena.

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375