

**ESTUDO DA REAÇÃO FOTO-FENTON INDUZIDA COM COMPLEXOS DE FE(III)+EDTA PARA
O TRATAMENTO DE LIXIVIADOS DE ATERROS SANITÁRIOS**

Édina Jaíne Fernandes*, Jandira Leichtweis 2, Luana Braun 3, Mariana Jung 4, Diego Ricieri Manenti 5

* Universidade Federal da Fronteira Sul - edina-jf@hotmail.com.

RESUMO

Um dos maiores problemas ambientais da atualidade são os Lixiviados de Aterro Sanitário (LAS), resíduos líquidos da percolação das águas de precipitações entre decomposição orgânica provindos do despejo de resíduos orgânicos em aterros sanitários. Estes resíduos apresentam características físico-químicas e biológicas de elevado potencial poluidor, tais como altos valores de cor e turbidez, elevada concentração de material orgânico (DQO e DBO) e sais inorgânicos em menor proporção. Desse modo, em termos de contaminação do solo e da água, é necessário que o lixiviado seja tratado antes do seu despejo. Assim, as Centrais de Tratamento de Resíduos Sólidos (CTRS) é uma das alternativas mais viáveis e ecologicamente corretas na substituição aos antigos aterros sanitários, isso devido à destinação apenas de resíduos orgânicos previamente separados para células de deposição. Porém, o lixiviado ainda continua sendo um problema para ambos os tratamentos. Por isso, houve a aplicação dos processos de oxidação avançada (POA) para o tratamento destes resíduos, tal como a reação foto-Fenton (FF), a qual gera reagente oxidante ($\bullet\text{OH}$) a partir da reação entre íons de ferro, Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2) e radiação UV-Vis. Tem-se estudado a formação de soluções geradas a partir da complexação entre íons ferrosos e ligantes orgânicos, como Fe(III)+EDTA, que é mais estável e fotossensível, auxiliando na regeneração dos íons de ferro e aumentando a eficiência da reação FF. Sendo assim, visou-se a avaliação da eficiência do ligante orgânico Fe(III)+EDTA na indução da reação FF convencional com a utilização de um fotorreator de escala laboratorial e foram avaliadas as influências das principais variáveis operacionais da reação, tais como o pH da solução (2.2, 3, 5, 7, 7.8), as concentrações dos reagentes íon de ferro (48, 60, 90, 120 e 132 mg Fe L⁻¹) e do ligante EDTA, consumo de H_2O_2 e quantidade de energia UV requerida. Destas condições, as reações com pH da solução 2.2 e 2.8 foram limitadas devido à alguns inconvenientes, como a precipitação e/ou volatilização dos ácidos húmicos na etapa de acidificação e a formação de complexos de ferro com poluentes orgânicos presentes no LAS, promovendo apenas uma mudança de fase. Os melhores resultados foram obtidos com o fotorreator operando em pH da solução 7,8 e 90 mg Fe L⁻¹, consumindo cerca de 190 mM de H_2O_2 e requerendo cerca de 9 kJUV L⁻¹ de energia UV acumulada, levando a uma descoloração de $\approx 32\%$ e redução dos compostos aromáticos de $\approx 40\%$.

PALAVRAS-CHAVE: Fe(III)+EDTA, Lixiviado, POA, Foto-Fenton.

INTRODUÇÃO

A crescente concentração populacional urbana juntamente com o processo de industrialização e o incentivo ao consumo, como características básicas da sociedade moderna, são fatores que contribuem para o aumento da geração de resíduos sólidos. Estes possuem características altamente poluidoras e se não forem gerenciados e tratados de maneira correta, podem causar danos ao meio ambiente e à qualidade de vida nos sistemas urbanos. Neste contexto, foi instituída a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) (Lei Federal nº 12.305/2010), que subsidia órgãos competentes e licenciadores a aumentar suas exigências relativas à segregação, coleta, transporte e disposição final dos Resíduos Sólidos Urbanos (RSU). O conceito fundamental desta política é a separação prévia destes resíduos, enviando para a área de aterro sanitário primordialmente o resíduo orgânico, proporcionando um reaproveitamento agregando valor aos resíduos, e principalmente, uma maior redução do volume que efetivamente é disposto no aterro sanitário. Porém, mesmo que essas adequações sejam realizadas, a geração de uma forma de potencial poluição permanece, o chorume ou lixiviado.

O chorume é o residual do processo de degradação dos resíduos dispostos em aterro sanitário, os quais são percolados pelas águas de precipitações originando o lixiviado. Suas características podem ser variáveis de acordo com o tipo de composição dos resíduos, as condições climáticas, o volume de água precipitado, a idade do aterro e as propriedades do solo. Geralmente apresentam algumas características básicas com elevados valores de parâmetros, como a demanda química de oxigênio (DQO), a demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅), a fração DBO₅/DQO, o carbono orgânico total (COT), o pH, turbidez, cor, sólidos suspensos, nitrogênio total e amoniacal, nitratos e nitritos, compostos fenólicos, aromáticos, e fosfatos. Deste modo, faz-se

necessário promover o gerenciamento e tratamento do lixiviado de maneira adequada antes de ser descartado no meio ambiente, uma vez que podem causar a contaminação de solos e águas e afetar a qualidade de vida nos sistemas urbanos.

O tratamento do lixiviado a partir de técnicas como os POA, mostram-se cada vez mais eficazes para a degradação dos compostos recalcitrantes presentes no Lixiviado de Aterro Sanitário (LAS) para formas intermediárias como CO_2 , H_2O e íons. Uma vez que, o tratamento aplicado para remoção de carga orgânica a partir de processos biológicos não é completamente eficiente, devido à presença de substâncias recalcitrantes no LAS, que não são assimiladas pelos microrganismos responsáveis pela oxidação biológica, promovendo apenas uma mudança de fase. Além de apresentar um fator limitante que é o longo tempo necessário para a efetivação do processo.

Os POA possuem a capacidade de gerar radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), um poderoso agente oxidante, através de uma série de reações químicas. Dentre os POA, destaca-se a reação foto-Fenton, baseada na combinação entre agentes oxidantes e íons catalíticos tais como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e íons ferrosos a pH ácido, respectivamente, submetido à irradiação UV. No entanto, estas reações mostram-se inviáveis por apresentar inconvenientes identificados com a necessidade de pH da solução ácido, como altos custos associados à adição de reagentes, e em alguns casos a precipitação do Fe(II) devido a sua complexação com os próprios poluentes orgânicos (MANENTI *et al.*, 2014a-b). Com o intuito de minimizar estes efeitos e aumentar a eficiência do processo foto-Fenton, diferentes tipos de ligantes orgânicos têm sido estudados tais como os ácidos oxálico, cítrico, EDDS (Etileno Diamina-N, N-Disuccínio), EDTA (Etileno Diamina Tetra-Acético) e outros (MALATO *et al.*, 2009; MONTEAGUDO *et al.*, 2010).

Sendo assim, o principal objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência do processo foto-Fenton no tratamento de um LAS, utilizando o complexante orgânico EDTA como indutor da reação. Para isto, utilizando um fotorreator de escala laboratorial em sistema batelada, foram realizados ensaios para avaliar a eficiência da reação $\text{Fe(III)+EDTA/H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Após, os principais parâmetros operacionais do fotorreator tais como o pH da solução, a concentração dos reagentes Fe(III):EDTA , o consumo de H_2O_2 e a quantidade de energia UV requerida, foram otimizados.

OBJETIVO

Objetivou-se avaliar a eficiência da reação foto-Fenton com a utilização do ligante orgânico EDTA como indutor da reação para o tratamento de lixiviados de aterros sanitários, otimizando as principais variáveis operacionais (concentração de ferro(III) e EDTA, pH e temperatura da solução, H_2O_2 consumido e energia UV requerida).

CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO CONCENTRADO

As amostras de lixiviado 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 destinado para as células de disposição apenas o material orgânico. O chorume, proveniente do processo de decomposição do material orgânico, é percolado e lixiviado até os drenos que o conduzem para um sistema de tratamento de efluentes baseado na osmose reversa.

Mesmo que este processo mostra-se eficiente, possibilitando a obtenção de um permeado (água tratada) de elevada qualidade e de possível atendimento a todas as legislações específicas, um inconveniente subproduto originário do tratamento continua disponível, o concentrado. Se por um lado tem-se uma parcela de água tratada em condições adequadas, por outro, um enorme volume deste chorume concentrado é acumulado e armazenado em tanques de estocagem, que embora impermeabilizados, continuam apresentando riscos ao meio ambiente. Desta forma, baseado na necessidade de tratamento e destinação deste volume de resíduo líquido concentrado, o objeto de estudo deste trabalho foi o lixiviado pré-tratado (concentrado pós-osmose reversa). As amostras foram coletadas e preservadas de acordo com o Standard Methods (APHA, 2005).

A Tabela 1. apresenta as principais características do LAS pré-tratado por osmose reversa, efluente este oriundo da decomposição dos compostos orgânicos característicos dos resíduos sólidos, resultando em uma elevada carga orgânica expressa pelos altos valores de COD, DQO, DBO_5 e nitrogênio. Bem como altos valores de absorvância nos $\lambda_{\text{máx}}$ relativos aos compostos aromáticos simples e conjugados, os quais também são confirmados pelas altas concentrações de polifenóis (anéis aromáticos ligados a grupos hidroxila).

Tabela 1. Caracterização do lixiviado pré-tratado pela osmose reversa.

Fonte: Autor do trabalho.

Parâmetros	Unidades	Valor
pH da solução	8	Escala Sörensen
Temperatura	18,4	°C
Condutividade	22,0	$\mu\text{S cm}^{-1}$
Cor (dil. 1:50)	301	mg Pt-Co L^{-1}
Turbidez	92	NTU
Polifenóis totais	273	$\text{mg ácido cafeico L}^{-1}$
Sólidos Totais (ST)	7,5	g L^{-1}
Sólidos Suspensos (SS)	619	mg L^{-1}
Sólidos Voláteis (SV)	471	mg L^{-1}
Sólidos Fixos (SF)	273	mg L^{-1}
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	3450	$\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$
Demanda Biológica de Oxigênio (DBO ₅)	850	$\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$
DBO ₅ /DQO	0,25	-
Carbono Total Dissolvido (CTD)	1409	mg C L^{-1}
Carbono Inorgânico Dissolvido (CID)	189	mg C L^{-1}
Carbono Orgânico Dissolvido (COD)	1220	mg C L^{-1}
Nitrogênio Total Dissolvido (NTD)	739	mg N L^{-1}
Ferro total dissolvido (FTD)	15	mg Fe L^{-1}
Absorvância em 228 nm	0,795	-
Absorvância em 254 nm	1,470	-
Absorvância em 284 nm	1,465	-
Absorvância em 310 nm	4,289	-

A razão DBO₅/DQO expressa uma boa parcela de material biodegradável. Já o nitrogênio total pode ser oriundo dos subprodutos da decomposição que absorvem parte da radiação conferindo uma elevada coloração. Bem como, a presença elevada de sólidos atenua a capacidade de transferência de intensidade de luz conferindo uma elevada turbidez. Além disto, o pH levemente alcalino e alta condutividade podem expressar a presença de frações de poluentes inorgânicos, tal como o íon ferro, o qual pode ser utilizado como reagente Fenton.

METODOLOGIA

Para a realização dos experimentos 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), e desenvolvido por Klein (2015). O fotorreator encontra-se instalado no Laboratório de Efluentes da Universidade Federal da Fronteira Sul/Campus de Cerro Largo-RS.

Para o estudo das reações Foto-Fenton utilizando o sistema de escala laboratorial, acoplou-se um recipiente de vidro por tubos ao fotorreator cilíndrico, que, por sua vez, posicionou-se no centro focal de um Coletor Parabólico Concentrador (CPC), e preenchido com 1L de lixiviado concentrado (coletou-se uma alíquota). Após, ligou-se uma bomba peristáltica mantendo uma taxa de fluxo de $0,63 \text{ L min}^{-1}$ dentro do sistema fechado. Ligou-se três lâmpadas proporcionando uma radiação de 1500 W, o que corresponde a uma irradiação de luz UV-Vis de cerca de 9 WUV m^{-2} , medidos pelo sensor UV no centro do fotorreator.

Após um curto período de transferência de energia UV e consequentemente calor, aguardou-se que a temperatura da solução fosse estabilizada (de $\approx 20\text{-}43^\circ\text{C}$). O complexo é gerado diretamente na solução (*in situ*) a ser tratada, desse modo, ajustou-se o pH da solução para os valores requeridos (2,2, 3, 5, 7 ou 7.8) e coletou-se uma nova alíquota. Antes de iniciar as reações, adicionou-se o ácido oxálico e os íons catalíticos de ferro ao efluente em concentrações pré-estabelecidas 1:1 M (Huang *et al.*, 2012) e recolheu-se uma alíquota

após cada etapa (≈ 5 min.), para avaliar a homogeneização e a concentração de ferro dissolvido definitivo (48, 60, 90, 120 ou 132 mg Fe L⁻¹), descontando a concentração de íon ferro existente no lixiviado.

Finalmente, cada execução de reação iniciou-se quando adicionou-se a primeira dose de H₂O₂ (500 mg L⁻¹) ao efluente. Periodicamente, recolheu-se alíquotas de amostras tratadas para monitorar a quantidade de H₂O₂ residual. Quando determinado um valor residual com concentração abaixo de 100 mg H₂O₂ L⁻¹, realizou-se uma reposição para até o valor inicial. A fim de determinar o desempenho ótimo do tratamento utilizando um reator de escala laboratorial, a descoloração e a redução dos compostos aromáticos (254 nm) foram escolhidas como variáveis respostas.

A determinação da concentração de peróxido de hidrogênio realizou-se por espectrofotometria a 450 nm utilizando o método metavanadato de amônio (Nogueira; Oliveira; Parterlini, 2005). A concentração do íon ferro determinou-se através do método colorimétrico com 1:10 Fenantrolina que é detectado através da medição da absorvância a 510 nm. A cor determinou-se utilizando o método descrito no Standard Methods (APHA, 2005) e expresso em unidades de cor (Pt-Co). Para medição da cor adotou-se uma diluição de 1:50. Avaliou-se a absorvância nos comprimentos de onda relativa aos compostos aromáticos simples (254 nm) utilizando um espectrofotômetro UV-Vis (Thermo-Scientific, Evolution 201). Aferiu-se o pH e a temperatura das soluções utilizando um pHmetro/temperatura (HANNA, HI 3221). Centrifugaram-se todas as amostras a 3000 rpm durante 3 minutos (CELM, LS-3 Plus).

Diante das respostas obtidas em testes preliminares, foram determinadas as variáveis operacionais a serem estudadas, sendo elas: concentrações do pH da solução e Fe²⁺, nomeadas w_1 e w_2 , respectivamente. Com o intuito de estudar a influência dos Parâmetros Operacionais do Reator (POR) do processo foto-Fenton induzido na eficiência de redução da cor e da absorvância em 254 nm do efluente, os experimentos foram delineados segundo um Planejamento Composto Central Rotacional (CCRD) 2², contendo triplicatas no ponto central, quatro pontos fatoriais e quatro pontos axiais, totalizando 11 experimentos, realizados de forma aleatória. As Tabelas 2. e 3. mostram o delineamento adotado.

Tabela 2. Níveis dos POR estudados. Fonte: Autor do Trabalho.

POR	Variáveis	Níveis				
		$-\sqrt{2}$	-1	0	1	$\sqrt{2}$
pH inicial	w_1	2,2	3	5	7	7,8
Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)	w_2	48	60	90	120	132

Tabela 3. Planejamento Composto Central Rotacional (CCRD) 2² com triplicatas no ponto central, quatro pontos fatoriais e quatro pontos axiais. Fonte: Autor do Trabalho.

Experimento	Coeficientes	
	w_1	w_2
1	-1	1
2	-1	-1
3	1	-1
4	1	1
5	0	0
6	0	0
7	0	0
8	$\sqrt{2}$	0
9	$-\sqrt{2}$	0
10	0	$-\sqrt{2}$
11	0	$\sqrt{2}$

O procedimento de otimização dos POR foi baseado em análise estatística seguido da modelagem do conjunto de dados experimentais obtidos no CCRD. Para tanto, utilizou-se dois modelos de software, o Statistica® e o OriginPro8.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para a reação foto-Fenton induzido com EDTA, analisou-se a influência de diferentes faixas de pH inicial (2.2; 5.0 e 7.8) e mg Fe²⁺ L⁻¹ (48, 90 e 132) afim de verificar a eficiência do processo e quais os fatores que influenciam para estes resultados. Para a melhor visualização dos resultados experimentais obtidos no CCRD e a análise dos POR, foram construídos gráficos tridimensionais a partir do modelo estatístico utilizando o software Statistica®, para a redução da cor e da absorvância 254 nm, conforme apresentado na Figura 1

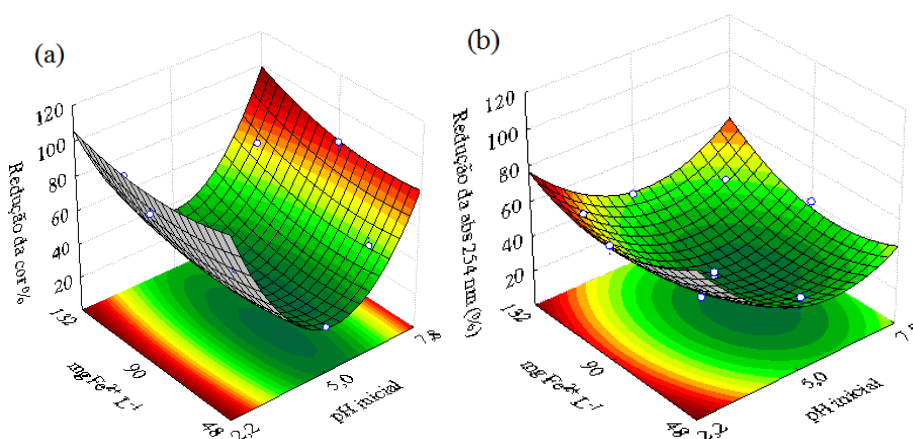


Figura 1: Superfícies de resposta dos resultados experimentais obtidos no planejamento experimental: (a) Redução da cor em função do pH inicial e mg Fe²⁺ L⁻¹. (b) Redução da absorvância 254 em função do pH inicial e mg Fe²⁺ L⁻¹. Fonte: Autor do trabalho.

Ao analisar a superfície de resposta da Figura 1 (a), observa-se que a redução da cor alcançou melhor resultado em todas as concentrações de Fe²⁺ com pH inicial de 2.2, e ainda em pH inicial de 7.8 com 132 mg Fe²⁺ L⁻¹, com uma redução de aproximadamente 100%. Já a redução da absorvância 254 nm, como mostra a Figura 2.4 (b), apresenta melhores condições em pH 2.2 em concentrações de Fe²⁺ nos extremos, ou seja, em 132 e 48, e ainda em pH 7.8 e concentração de Fe²⁺ de 132, com redução próxima a 80%. Desta forma, a descoloração e redução da absorvância 254 nm do LAS depende diretamente das quantidades ótimas dos reagentes pH e Fe²⁺.

Entretanto, as Figuras 2, 3 e 4, obtidas a partir do software OriginPro 8, auxiliam para o melhor entendimento sobre o que acontece nessas faixas de pH e Ferro, representando os perfis de remoção da cor e absorvância em 254 nm (compostos aromáticos), a concentração de ferro dissolvido e H₂O₂ consumido em função da quantidade de energia UV acumulada por litro de lixiviado tratado pela reação Fe(III)+EDTA/H₂O₂/UV.

Conforme descrito na literatura, pHs ácidos têm apresentado resultados adequados para efetivação do processo foto-Fenton devido a formação de complexos férricos altamente foto-ativos como as espécies FeOH²⁺, além de evitar a precipitação dos íons de ferro na forma de hidróxidos, sendo o pH 2.8 o mais adequado (Soares *et al.*, 2014; Manenti *et al.*, 2015; Silva *et al.*, 2015). Entretanto, o uso de pH ácido causa inconvenientes como o descarte de lodo ácido e custos relacionados ao consumo de ácidos para a correção do pH e posterior neutralização para o descarte do efluente em corpos hídricos.

Com isto, tem sido estudada a utilização de ácidos orgânicos para induzir a reação foto-Fenton, alcançando oxidação de diversos poluentes em pH da solução próximo ao neutro. Assim, justifica-se avaliar a reação Fe(III)+EDTA/H₂O₂/UV a diferentes pH da solução, principalmente com o objetivo de eliminar a etapa de acidificação que ocasiona a redução dos parâmetros avaliados. Deste modo, realizou-se a reação foto-Fenton convencional em pH 2.8 para modo de comparação com as reações foto-Fenton induzido, como ilustrado na Figura 2.

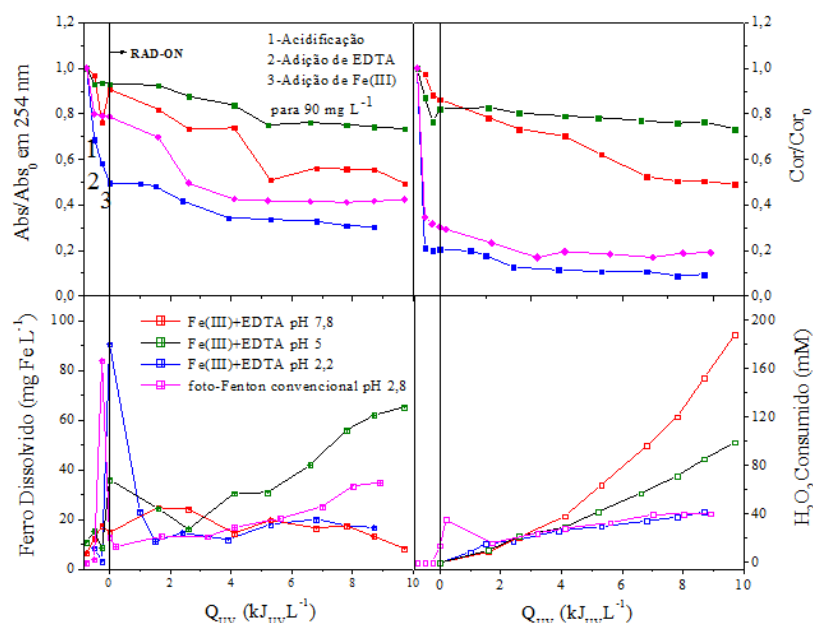


Figura 2: Perfis de remoção da cor e absorvância em 254 nm (símbolos fechados), concentração de ferro dissolvido (símbolos semi-abertos), e H₂O₂ consumido (símbolos abertos) em função da quantidade de energia UV acumulada por litro de lixiviado tratado pelas reações: Fe(III)+EDTA/H₂O₂/UV, cujas condições operacionais são 90 mg Fe(III) L⁻¹, pH 2.2;5.0 e 7.8; e foto-Fenton convencional com 90 mg Fe(III) L⁻¹ e pH 2.8. Fonte: Autor do trabalho.

Observando a Figura 2, a acidificação requerida pela reação foto-Fenton convencional a pH 2,8 levou a uma grande redução da cor, de $\approx 70\%$ e redução de $\approx 20\%$ dos compostos aromáticos. Este fenômeno pode estar associado à precipitação de frações dos ácidos húmicos ocorrendo a separação destes ácidos da fase líquida (Silva *et al.*, 2015). Além disto, uma parte do íon ferro precipita na forma de hidróxidos férricos complexados com os compostos orgânicos, provocando a redução destes por simples transferência de fase e não por oxidação (Manenti *et al.*, 2014a). Deste modo, verifica-se o baixo consumo de H₂O₂ ao longo da reação, isto devido à presença de poucos reagentes Fenton e poluentes na solução, tornando o meio desfavorável para as reações Fenton na formação de $\bullet\text{OH}$.

Alguns dos principais fatores que neste caso podem influenciar na eficiência da reação foto-Fenton são a formação de complexos de ferro com baixa solubilidade que conduzem a precipitação do ferro, a baixa fotoatividade do ferro com o poluente orgânico e a redução no número de fótons que podem ser absorvidos pelos complexos de ferro, sendo necessários concentrações mais elevadas de ferro (Vilar *et al.*, 2011; Soares *et al.*, 2014; Manenti *et al.*, 2014b; Manenti *et al.*, 2015).

A reação Fe(III)+EDTA/H₂O₂/UV a pH 2.2 também apresentou remoções dos poluentes associadas a acidificação inicial da solução e não à eficiência do processo. Enquanto que para a reação Fe(III)+EDTA/H₂O₂/UV a pH 7.8, o abatimento dos poluentes, tanto na etapa de acidificação (pouco necessária) quanto na adição do reagente íon ferro, não ocorreu. Deste modo, com a disponibilidade de poluente e com as condições favoráveis de reagentes Fenton, a reação Fe(III)+EDTA/H₂O₂/UV a pH 7.8 obteve boa eficiência na descoloração e na redução dos compostos aromáticos no LAS.

Sendo assim, a indução do processo foto-Fenton com a utilização de complexos EDTA mantém o ferro dissolvido em solução e favorece a realização do processo em pH neutro, eliminando as etapas que influenciam na precipitação dos poluentes. Deste modo, com elevadas concentrações de poluentes na solução e as condições favoráveis de reagentes Fenton, torna-se possível a obtenção de elevadas taxas de oxidação e consequentemente a efetiva redução dos parâmetros analisados.

Ensaio realizados com a mesma concentração do catalisador ($90 \text{ mg Fe(III) L}^{-1}$) variando o pH da solução conforme são apresentados na Figura 3. Nota-se o aumento da descoloração e diminuição de compostos aromáticos em solução com pH 2.2 já na primeira etapa, a de acidificação, que houve uma maior formação de espuma e lodo que pode estar associada a volatilização e/ou a precipitação de compostos húmicos. Nesta etapa, a remoção da cor foi de aproximadamente 80% e a diminuição dos aromáticos foi de 30%.

Na solução com pH 5.0 ocorreu pouca precipitação de ácidos húmicos na etapa de acidificação, obtendo uma baixa remoção da cor e pequeno decaimento dos compostos aromáticos, de aproximadamente 12% e 8% respectivamente. Após a remoção de pequena parcela dos poluentes na etapa de acidificação, houve oxidação do restante dos poluentes, com remoção da cor de $\approx 8\%$ e dos aromáticos de $\approx 15\%$. O período de constância visualizado durante o processo oxidativo na remoção da cor é denominado período de indução, onde o íon ferro é liberado aos poucos na solução devido ao ataque oxidativo aos complexos formados com os poluentes, como observado no acréscimo da concentração do catalisador. Este período necessita altas doses de energia UV e baixas taxas de oxidação devido à baixa disponibilidade de íon ferro, o que pode ser evidenciado pelo baixo consumo de H_2O_2 , correspondendo a um meio desfavorável para os ciclos da reação Fenton e consequente produção de $\cdot\text{OH}$ (Silva *et al.*, 2007; Soares *et al.*, 2014, Manenti *et al.*, 2015).

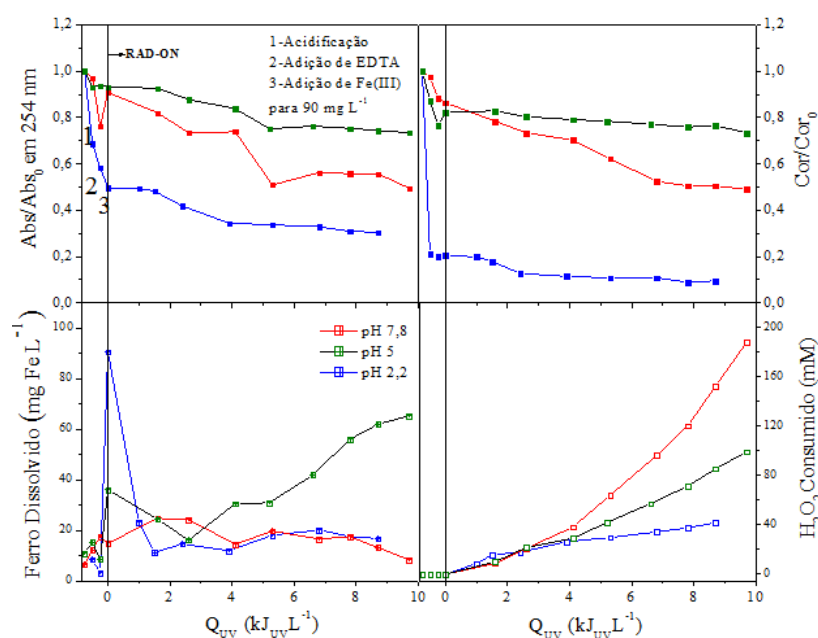


Figura 3: Perfis de remoção da cor e absorvância a 254 nm (símbolos fechados), concentração de ferro dissolvido (símbolos semi-abertos) e H_2O_2 consumido (símbolos abertos) em função da quantidade de energia UV acumulada por litro de lixiviado tratado pela reação $\text{Fe(III)+EDTA/H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Condições operacionais: 90 mg Fe L^{-1} , pH 2.2, 5.0 e 7.8 e $15\text{-}45^\circ\text{C}$. Fonte: Autor do trabalho.

Já a solução com pH 7.8 não sofreu interferência do estágio inicial de acidificação, o que influenciou sua eficiência na oxidação do LAS, apresentando uma descoloração de $\approx 32\%$ e redução dos compostos aromáticos de $\approx 40\%$. Com relação ao consumo de oxidante, observa-se que nesta alta faixa de pH houve maior consumo de H_2O_2 , relacionado a maior eficiência da reação, necessitando maiores quantidades de H_2O_2 para maior produção de $\cdot\text{OH}$. Deste modo, como mostra da Figura 3, houve consumo de H_2O_2 , cerca de 190 mM de $\text{H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$.

Os resultados obtidos foram mais eficientes na solução com pH 7.8, o que pode ser explicado devido a oxidação dos íons ferrosos com o H_2O_2 nesta faixa de pH, que pode ter proporcionado a formação de espécies mais fotoativas, como o $\text{Fe(OH}^{2+})$, capaz de formar espécies oxidantes como o $\cdot\text{OH}$. O que justifica também o maior consumo de H_2O_2 contribuindo para a formação de $\cdot\text{OH}$ e assim a redução dos parâmetros analisados. Este fato é observado nos diagramas de especiação apresentados por Manenti *et al.* (2014a), que comprovaram a formação destas espécies mais fotoativas mesmo em elevados pH da solução.

Além de ensaios com mesma concentração do catalisador e diferentes faixas de pH, foram realizados experimentos que variavam as concentrações do catalisador (132, 90 e 48 mg Fe(III) L⁻¹) mediante reações com pH da solução 5.0, conforme apresentado na Figura 4. A qual é possível observar que a etapa de acidificação para a solução em pH 5.0 provocou pouca precipitação de ácidos húmicos, obtendo uma baixa remoção da cor e pequeno decaimento dos compostos aromáticos. Do mesmo modo, as diferentes concentrações de íon ferro não surtiram efeito na remoção dos parâmetros, mesmo que o H₂O₂ tenha sido consumido.

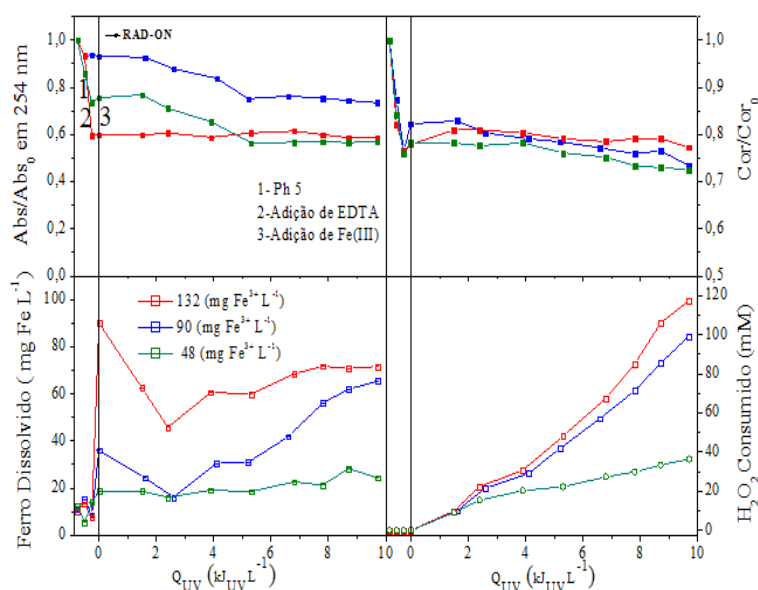


Figura 4: Perfis de remoção da cor e absorbância em 254 nm (símbolos fechados), concentração de ferro dissolvido (símbolos semi-abertos), e H₂O₂ consumido (símbolos abertos) em função da quantidade de energia UV acumulada por litro de lixiviado tratado pela reação Fe(III)+EDTA/H₂O₂/UV. Condições operacionais: 48, 90 e 132 mg Fe(III) L⁻¹, pH 5.0. Fonte: Autor do trabalho.

As concentrações de íon ferro em solução não foram superiores a 90 mg Fe L⁻¹, o que pode ser atribuído a maior quantidade de compostos orgânicos presentes em solução que não foram abatidos durante a acidificação, e que formam complexos com o catalisador. E já nos primeiros ciclos de redução do Fe(III) para Fe(II), houve decréscimos nas concentrações do íon ferro dissolvido em 2,5 kJ_{UV} L⁻¹ (de ≈ 90 para ≈ 45), o que pode estar relacionado à precipitação destes na forma de fosfatos férricos, justificado pela complexação do íon ferroso com subprodutos de degradação dos compostos orgânicos, os ácidos orgânicos de baixo peso molecular tais como os grupos carboxílicos (Manenti *et al.*, 2014a; Manenti *et al.*, 2015).

CONCLUSÃO

Deste modo, é possível concluir que a reação foto-Fenton convencional apresentou eficiência limitada para o tratamento do LAS, devido ao meio reacional necessariamente ácido (pH 2.8), o que resultou no abatimento dos parâmetros analisados logo na etapa de acidificação. Este abatimento está associado principalmente à precipitação e/ou volatilização dos ácidos húmicos, os quais foram observados com a formação de espuma e lodo, resultando somente em troca de fase e não degradação dos compostos presentes. Desta forma, a utilização da reação com o complexo Fe(III)+EDTA em solução com pH próximo a neutralidade permitiu a disponibilização de maior quantidade de íon de ferro na solução, diminuindo as concentrações de reagente adicionado na solução do LAS para o ajuste do pH. Com isto, dificulta-se a precipitação e/ou volatilização do conteúdo orgânico, e conseqüentemente, possibilita-se a posterior oxidação destes poluentes. Portanto, os melhores resultados foram obtidos com o foto-reator operando em pH da solução 7.8, 90 mg Fe L⁻¹, consumindo cerca de 190 mM de H₂O₂ e requerendo cerca de 10 kJ_{UV} L⁻¹ de energia UV acumulada, levando a uma descoloração de ≈ 32% e redução dos compostos aromáticos de ≈ 40%. Sendo assim, o uso deste pH nas

suas condições operacionais de maior eficiência além reduzir custos com reagentes proporciona um LAS tratado com condições de biodegradabilidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. American Public Health Association (APHA); AWWA (American Water Works Association); WEF (Water Environment Federation). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21ª Ed. Washington – DC: APHA, 2005.
2. Huang, W.Y.; Brigante M.; Wu F.; Hanna, K.; Mailhot, G. **Development of a new homogenous photo-Fenton process using Fe(III)–EDDS complexes**. J. Photochem. Photobiol. A Chem. 239. 17–23. 2012.
3. Klein, B. **Desenvolvimento de um módulo experimental para aplicações de técnicas fotocatalíticas no tratamento de águas residuárias**. 2015. 92p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental)- Universidade Federal da Fronteira Sul, Cerro Largo, 2015.
4. Malato S.; Fernández-Ibáñez P.; Maldonado M. I.; Blanco J.; Gernjak W.; **Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends**. Catal. Today, 147. 1-59. 2009.
5. 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*. 2014a.
6. 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*, v. 266, p. 203-212, 2015.
7. Manenti, D. R.; Soares, P. A.; Silva, T. F.C.V.; Módenes, A. N.; Espinoza-Quiñones, F. R.; Bergamasco, R.; Boaventura, R. A.R.; Vilar, V. J. P. **Performance evaluation of different solar advanced oxidation processes applied to the treatment of a real textile dyeing wastewater**. *Environmental Science and Pollution Research*. DOI 10.1007/s11356-014-2767-1, 2014b.
8. Monteagudo, J M.; Duran, A.; Aguirre, M.; Martin, I. S.; Photodegradation of Reactive Blue 4 solutions under ferrioxalate-assisted UV/solar photo-Fenton system with continuous addition of H₂O₂ and air injection. *Chemical Engineering Journal*, v. 162, p. 702–709, 2010.
9. Nogueira, R. F. P.; Oliveira, M. C.; Parterlini, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. *Talanta*, v. 66, p.86-91, 2005.
10. Silva, M. R. A.; Trovó, A. G.; Nogueira, R. F. P. Degradation of the herbicide tebuthiuron using solar photo-Fenton process and ferric citrate complex at circumneutral pH. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 191, p. 187-192, 2007.
11. Silva, T. F. C. V.; Ferreira, R.; Soares, P. A.; Manenti, D. R.; Fonseca, A.; Saraiva, I.; Boaventura, R. A. R.; Vilar, V. J. P. Insights into solar photo-Fenton reaction parameters in the oxidation of a sanitary landfill leachate at lab-scale. *Journal of Environmental Management*, v. 164, p. 32-40, 2015.
12. Soares, P. A.; Silva, T. F. C. V.; Manenti, D. R.; Souza, S. M. A. G. U.; 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.
13. Vilar, V. J. P.; Rocha, E. M. R.; Mota, F. S.; Fonseca, A.; Saraiva, I.; Boaventura, R. A. R. Treatment of a sanitary landfill leachate using combined solar photo-Fenton and biological immobilized biomass reactor at a pilot scale. *Water Research*, v. 45, p. 2647-2658, 2011.