

ANÁLISE DOS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON NO TRATAMENTO DO EFLUENTE DO ATERRO SANITÁRIO DE CACHOEIRA PAULISTA EM RELAÇÃO AO TOC E DQO

Diovana Aparecida dos Santos Napoleão (*), Carolina de Souza Ramunno, Fernando Sakis Cezar, Hélcio José Hizário Filho, Adriano Francisco Siqueira

*Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo, Departamento de Ciências Básicas e Ambientais, diovana@usp.br, Rodovia Itajubá – Lorena km 74,5, Área I, CEP 12600-970 Lorena - SP

RESUMO

Neste estudo, os experimentos de laboratório foram conduzidos para comparar a eficiência dos processos oxidativos avançados (POAs), tais como sistemas Fenton e Foto-Fenton, para o tratamento do chorume proveniente do Aterro Sanitário de Cachoeira Paulista – São Paulo. Os resultados indicam que o processo oxidativo via Fenton apresentou uma redução da carga orgânica correspondente a 90,84% referente a taxa de carbono orgânico (TOC) e 74,01% a demanda química de oxigênio (DQO) quando comparado com o sistema Foto-Fenton.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a potencialidade do processo oxidativo avançado (POA) via Fenton que permitiu comparar e viabilizar processos de degradação do lixiviado, em princípio *in natura*, sendo este efluente fonte de um grave problema de poluição ambiental causado em aterros sanitários. Em decorrência do tipo e características deste efluente recalcitrante, espera-se obter um significativo conhecimento que possibilite a obtenção de resultados finais que possam sinalizar a melhor combinação entre os níveis dos fatores envolvidos no processo.

PALAVRAS-CHAVE: Chorume, Processo Oxidativo Avançado, Aterro Sanitário, Fenton, Foto-Fenton, Tratamento de Efluente

INTRODUÇÃO

Um dos grandes problemas encontrados pela sociedade moderna é resolver a questão do lixo urbano. Com a intensificação do processo industrial, aliado ao crescimento da população e a conseqüente demanda por bens de consumo, o ser humano tem produzido grandes quantidades de resíduos, que na maioria das vezes são destinados a aterros sanitários (Vilela Ribeiro, Borges, 2009).

Nos aterros sanitários, o lixo passa por processos físicos, químicos e biológicos de decomposição, produzindo frações residuais gasosas e líquidas. A fração líquida é resultado da decomposição do lixo, aliada a fatores ambientais relacionados com o regime pluviométrico, a temperatura do aterro e a composição dos resíduos depositados. A ação de bactérias acelera a decomposição do lixo, enquanto que a percolação da água da chuva carrega os produtos de degradação para as camadas inferiores do aterro. Em geral estima-se que o principal problema ambiental associado a este tipo de percolado está representado pelos compostos orgânicos xenobióticos, grande parte dos quais apresentam toxicidade elevada (Pacheco e Peralta-Zamora, 2004).

No caso do percolado, a recalcitrância pode ser associada à presença de compostos de elevada massa molar com estruturas muito complexas, como é o caso das substâncias húmicas (Zouboulis *et al.*, 2003). Em decorrência da complexidade e variabilidade, o percolado gerado nos aterros sanitários deve sofrer algum processo de tratamento antes de ser lançado nos corpos receptores ou mesmo numa estação biológica para tratamento com lodo ativado.

Neste contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POAS) surgem como uma alternativa para resolver ou maximizar a degradação do chorume, pois se baseiam na geração do radical hidroxila, podendo conduzir a completa mineralização de compostos orgânicos (formação de gás carbônico e água).

METODOLOGIA

1-Amostra e condição de preservação

O chorume recolhido do aterro sanitário de Cachoeira Paulista foi homogeneizado e acondicionado a 4 °C, em uma câmara fria, durante todo o período de desenvolvimento das atividades experimentais.

2- Caracterização analítica do chorume segundo parâmetros descritos pelo Artigo 18 da CETESB e CONAMA 357/05 e 430/11

Para a acurácia dos métodos analíticos, um pré-tratamento específico do lixiviado (calcinação, digestão ácida, extração/destilação ou combinação destes procedimentos) será realizado e validado antes de qualquer determinação dos parâmetros preconizados na legislação ambiental, baseando-se segundo as metodologias do Standard Methods (20ª Edição), (APHA, 1999). Dentre os parâmetros a ser avaliados destacam-se: DQO, COT, DBO₅, Nitrogênio (orgânico e amoniacal), Fósforo total, Ferro, Sólidos (ST, STF, STV), surfactantes aniônicos, óleos e graxas e elementos metálicos.

Para a validação das metodologias empregadas, testes de recuperação (fortificação ou *Spike*) de cada elemento metálico e íons específicos serão realizados, otimizando, assim, a melhor técnica de preparação e determinação analítica, em virtude da complexidade da composição do lixiviado.

3- Aplicação do planejamento fatorial fracionado

Para o processo Fenton desenvolveu-se uma planilha de delineamento fatorial fracionado (2^{3-1}), com triplicata no ponto central e duplicatas aleatórias, onde as variáveis de entrada foram as seguintes: concentração de H_2O_2 (%) (25; 50; excesso), quantidade de Fe^{2+} (g/L) (1; 2; 3) e pH (2; 3; 4), de acordo com as Tabelas 1. As variáveis respostas nesse planejamento foram as porcentagens de degradação do carbono orgânico total (TOC) e demanda química de oxigênio (DQO) na degradação do lixiviado.

Tabela 1 – Fatores de controle dos níveis do tratamento do chorume proveniente do Aterro Sanitário de Cachoeira Paulista – SP (Processo Fenton)

Fatores	Baixo (-1)	Médio(0)	Alto (1)
A- Concentração de H_2O_2 (%) ¹	25	50	excesso
B- pH	2	3	4
C- Concentração de Fe^{2+} (g/L) ²	1	2	3

¹Volume de H_2O_2 = (nível baixo: 66,9 mL; nível médio: 83,7 mL; nível alto: 100,5 mL); ²Massa de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ = (nível baixo: 15,09 g; nível médio: 30,19 g; nível alto: 45,29 g)

Para o processo oxidativo avançado Foto-Fenton analisou as variáveis com os níveis selecionados para o tratamento do efluente, conforme Tabela 2.

Tabela 2- Variáveis dos níveis selecionados na matriz exploratória fracionada para tratamento do chorume proveniente do Aterro Sanitário de Cachoeira Paulista – SP (Processo Foto-Fenton)

Fatores	Baixo (-1)	Médio (0)	Alto (1)
A	2	3	4
B	82,76 mL	99,32 mL	119,18 mL
C	3,02 g	5,28 g	7,55 g
D	0	15 W	28 W

(A) pH; (B) H_2O_2 (mL); (C) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (g); (D) Potência UV

RESULTADPS OBTIDOS

A Tabela 3 apresenta alguns dos resultados das análises físico-químicas do chorume *in natura* da cidade de Cachoeira Paulista-SP e os valores de descarte permitidos pelas legislações estabelecidas no Artigo 18 – CETESB e CONAMA. O resultado encontrado para o valor de DQO (5106,27 mg/L) é considerado elevado, porém deve ser considerado os fatores relacionados aos tipos de resíduos, clima e a forma de disposição final dos resíduos.

O pH do chorume sofre grandes variações dependendo das fases de degradação dos resíduos. A alcalinidade pode ser devido a presença de bicarbonatos, carbonatos ou hidróxidos e representa a capacidade do meio em resistir a possíveis oscilações do pH.

O chorume é caracterizado como um efluente de coloração escura do Aterro Sanitário da cidade de Cachoeira Paulista indicando essas características, conforme apresentado no Figura 1.

Em relação aos óleos e graxas existe limite máximo segundo a legislação federal. Óleos minerais até 20 mg/L e óleos animais e vegetais até 50 mg/L. O valor encontrado para o chorume analisado está acima do limite máximo permitido.

Tabela 3- Valores dos parâmetros analíticos do chorume do Aterro Sanitário de Cachoeira Paulista

Parâmetros	Valores	CETESB Artigo 18	CONAMA 357/05 e 430/11
DQO (mg O ₂ /L)	5106,27	-	-
DBO ₅ (mg O ₂ /L)	206,40	Até 60 ou remoção mínima de 80%	Remoção mínima de 60%
COT (mg C/L)	1652,25	-	-
Nitrogênio Amoniacal (mg N-NH ₃ /L)	1262,49	-	20
Nitrogênio Orgânico (mg N _{org} /L)	11,49	-	-
Fenol (mg/L)	164,34	-	-
Óleos e graxas (mg/L)	726	20	50
Cor (Pt-Co/mg/L)	5711,41	-	75
pH	9	5,0 a 9,0	5,0 a 9,0
Turbidez (NTU)	302	40	100



Figura 1 - Chorume *in natura* do Aterro Sanitário de Cachoeira Paulista-SP

1- Avaliação da planilha experimental no tratamento do chorume em relação a Taxa de carbono orgânico (TOC) e a Demanda química de oxigênio (DQO)

Com base nos resultados apresentados para o processo Fenton, obteve-se uma degradação máxima no ensaio 8, ou seja, em pH 2 e utilizando as maiores concentrações de peróxido e Fe²⁺. Nesse ensaio, a degradação de TOC com o tratamento químico foi de 79,35% (de 1658,00 mg/L para 342,38 mg/L) e com adição de cal após o tratamento químico foi de 90,84% (de 1658,00 mg/L para 151,87 mg/L). A degradação de DQO com o tratamento químico foi de 74,01% (de 5058,97 mg/L para 1314,83 mg/L) e com adição de cal após o tratamento químico de 84,97% (de 5058,97 mg/L para 760,36 mg/L). A degradação mínima de TOC com o tratamento químico foi de 64,63% (de 1625,25 mg/L para 574,85 mg/L no ensaio 6) e com a adição de cal após o tratamento químico foi de 81,53% (de 1630,00 mg/L para 301,06 mg/L no ensaio 5). A degradação mínima de DQO com o tratamento químico foi de 61,68% (de 5113,14 mg/L para 1959,36 mg/L no ensaio 11) e com a adição de cal após o tratamento químico foi de 75,12% (de 5113,14 mg/L para 1272,15 mg/L no ensaio 11). Os resultados são apresentados na Tabela 4

Tabela 4- Percentuais de redução de TOC e DQO referente a planilha experimental

Experimento				Tratamento químico		Tratamento físico-químico	
Fatores				% Red.	% Red.	% Red.	% Red.
Ensaio	H ₂ O ₂	pH	[Fe ²⁺]	COT	DQO	COT	DQO
9	0	0	0	73,46	63,37	88,03	76,56
6	1	-1	-1	64,63	64,23	82,23	77,43
5	-1	-1	1	72,04	72,39	81,53	77,02
3	-1	1	-1	73,30	68,73	84,34	81,26

7	-1	1	-1	71,53	68,34	83,48	79,93
11	0	0	0	73,73	61,68	85,34	75,12
10	0	0	0	73,25	63,59	88,29	77,83
8	1	1	1	79,35	74,01	90,84	84,97
2	1	-1	-1	66,12	62,57	83,81	77,22
1	-1	-1	1	72,41	72,63	83,35	76,45
4	1	1	1	78,48	72,82	90,35	83,70

A partir dos resultados referentes ao processo Foto-Fenton, obteve-se uma degradação máxima de TOC e DQO no ensaio 3, ou seja, utilizando pH 4, a maior concentração de H₂O₂, a maior massa de FeSO₄.7H₂O e a maior potência utilizada no processo (TOC de 2109,20 mg/L para 473,01 mg/L, correspondente a 77,57% e para a DQO de 3514,55 mg/L para 1211,18 mg/L, correspondente a 65,54%). A degradação mínima de TOC e DQO foi observada no ensaio 7 durante o processo de tratamento (TOC de 2109,20 mg/L para 1628,53mg/L, correspondente a 22,79% e para DQO de 3514,55 mg/L para 2736,78 mg/L, correspondente a 22,82%), de acordo com a Tabela 5.

Tabela 5-Percentuais de redução de TOC e DQO referente a planilha experimental

Ensaio	Fatores				%Red. ¹ COT	% Red. DQO
	pH (A)	H ₂ O ₂ (B)	FeSO ₄ .7H ₂ O (C)	Potência UV (D)		
1	0	0	0	0	63,55	35,50
2	-1	-1	1	1	77,48	40,49
3	1	1	1	1	77,57	65,54
4	1	-1	-1	1	59,82	46,42
5	1	-1	1	-1	73,03	45,39
6	-1	1	-1	1	57,42	63,80
7	-1	-1	-1	-1	22,79	22,82
8	-1	1	1	-1	74,45	44,05
9	1	1	-1	-1	63,80	38,14

CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, envolvendo a degradação do efluente em escala de bancada, observou-se que o sistema Fenton, de maneira geral, permitiu a remoção completa das espécies estudadas.

Embora a DQO seja um parâmetro importante, suas limitações para caracterização da matéria orgânica em uma matriz complexa (chorume, por exemplo) devem ser reconhecidas. Uma questão importante a ser considerada é que a DQO não mede apenas matéria orgânica passível de oxidação, incluindo também uma grande variedade de inorgânicos (Fe²⁺, S²⁻, Mn²⁺). Os resultados experimentais obtidos apresentam uma significativa degradação da carga orgânica do chorume pelo processo oxidativo via Fenton, obtendo uma redução de 90,84% do TOC e 74,01% de DQO.

Porém, a degradação da carga orgânica do chorume com o sistema Foto-Fenton apresentou valores inferiores. Neste caso é importante destacar que o tempo de contato entre as amostras e a região irradiada é inferior em relação ao tempo total de tratamento, podendo interferir nos parâmetros analisados. Também o estudo da relação entre as concentrações dos reagentes (H₂O₂/Fe²⁺) é um fator que contribui para a otimização da cinética reacional, possibilitando eficiência do processo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA, AWWA, Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 20^a edição, WPCF, New York, 1999.

2. VILELA-RIBEIRO, BORGES, E. Uma abordagem normativa dos resíduos sólidos de saúde e a questão ambiental. Rev. Eletrônica Mestr. Educ. Ambient., v. 22, janeiro a julho de 2009. p. 169, ISSN 1517-1256.
3. PACHECO, J. R., PERALTA-ZAMORA, P. G., Integração de processos físico-químicos e oxidativos avançados para remediação de percolado de aterro sanitário (chorume). Eng. Sanitária Ambiental, 9 (4), 306-311, 2004.
4. ZOUBOULIS A. I., JUN W., KATSOYIANNIS, I. A. Removal of humic acids by flotation, *Colloid Surf*, v. 231, p. 181-193, 2003.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP pelo suporte financeiro que possibilita a execução do projeto (Proc. 2014/21364-3) relacionado a este trabalho. Ao Laboratório de Análises Ambientais e Hídricas da Escola de Engenharia de Lorena que contribui com a execução das atividades vinculadas ao referido projeto.