

III-091 - AVALIAÇÃO DE PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO EMPREGANDO O REAGENTE DE FENTON NO TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO COM ÊNFASE EM PARÂMETROS COLETIVOS E REMOÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS

Wagner Guadagnin Moravia⁽¹⁾

Engenheiro Civil, Doutor em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil.

Míriam Cristina Santos Amaral

Engenheira Química, Doutora em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, Profª. Adjunta do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, MG, Brasil.

Liséte Celina Lange

Química, Doutora em Tecnologia Ambiental pela Universidade de Londres - Inglaterra, Profª. Associada do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, MG, Brasil.

Endereço⁽¹⁾: Universidade Federal de Minas Gerais/Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Av. Antônio Carlos 6627 – 4º andar – Sala 4402 – Pampulha, Belo Horizonte – MG. CEP: 31.270-901; Tel: (31)3409-1714; Fax: (31)3409-1879; e-mail: moravia@desa.ufmg.br.

RESUMO

Os lixiviados de aterro sanitário são caracterizados pela sua elevada recalcitrância que pode ser associada a presença de compostos de elevada massa molar com estruturas muito complexas, como é o caso das substâncias húmicas. Uma alternativa de tratamento para este tipo de efluente são os baseados em processos químicos que são capazes de promover a degradação ou até mesmo a mineralização da matéria poluente refratária. Os processos oxidativos avançados consistem na geração de intermediários fortemente oxidantes, principalmente o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que tem a capacidade de destruição de inúmeros compostos orgânicos de maneira rápida e não-seletiva, conduzindo à mineralização parcial ou completa dos contaminantes. Neste contexto, o objetivo deste estudo foi avaliar o processo oxidativo avançado empregando o reagente de Fenton no tratamento de lixiviado de aterro sanitário com ênfase na DQO inerte, biodegradabilidade, distribuição de massa molar e remoção de substâncias húmicas. Em relação ao desempenho do POA/Fenton, observou-se uma eficiência de remoção de cor e DQO de 76,4 e 76,7% respectivamente. Houve persistência da fração de DQO inerte do lixiviado bruto em relação ao tratado (40%) e aumento de biodegradabilidade em condições aeróbias (65,8%). O POA/Fenton atuou, eficientemente, na remoção de todas as frações de massa molar. A oxidação de substâncias húmicas foi de 50,3%, sendo que do percentual remanescente, 27,2% se encontram dissolvidas no sobrenadante e 22,4% adsorvidas no lodo gerado. Dentre as espécies de substâncias húmicas, foi caracterizado quase que a totalidade de ácidos fúlvicos no lixiviado tratado (99,2%).

PALAVRAS-CHAVE: Processo oxidativo avançado, Reagente de Fenton, Lixiviado de aterro sanitário, Substâncias húmicas.

INTRODUÇÃO

Os lixiviados de aterro sanitário são caracterizados pela sua elevada recalcitrância que pode ser associada a presença de compostos de elevada massa molar com estruturas muito complexas, como é o caso das substâncias húmicas (ZOUBOULIS *et al.*, 2004). Kang *et al.* (2002) relatam que em seus estudos determinaram que 50 a 60% do conteúdo de DQO do lixiviado na fase metanogênica (estabilizado), descrita em função de pH e da idade do aterro, eram constituídos por substâncias húmicas. Vale ressaltar também que tais substâncias são as principais responsáveis pela coloração parda encontrada neste efluente.

Estudos de tratabilidade de lixiviado reportados na literatura, em escala demonstrativa, com o lixiviado do aterro sanitário de Belo Horizonte, mostraram que o emprego de técnicas convencionais não obteve êxito (GOMES, 2009). Uma alternativa para este tipo de efluente são os tratamentos baseados em processos

químicos que são capazes de promover a degradação ou até mesmo a mineralização da matéria poluente refratária, podendo haver a combinação entre diferentes técnicas ou serem conjugados com processos biológicos (KURNIAWAN et al., 2006).

Os processos oxidativos avançados (POA) consistem na geração de intermediários fortemente oxidantes, principalmente o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que tem a capacidade de destruição de inúmeros compostos orgânicos de maneira rápida e não-seletiva, conduzindo à mineralização parcial ou completa dos contaminantes. São processos eficientes, além de serem considerados tecnologias promissoras, pois utilizam reagentes que quando decompostos apresentam-se como elementos comuns na natureza. No POA pelo reagente de Fenton (POA/Fenton), o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é empregado para geração de radicais hidroxilas, entretanto, é necessária a adição de ativadores, como sais de ferro, para produzir a alta taxa de radicais requerida. A reação ocorre em um reator simples, sem a necessidade de equipamentos complexos e condições extremas de temperatura e pressão (CHAMARRO et al., 2001).

Entretanto, a aplicação do POA baseado no reagente de Fenton é limitada pela geração de lodo no processo. Ainda assim, é necessária uma etapa de neutralização/precipitação para a separação do lodo gerado, onde se exigem tempos elevados em função da baixa sedimentabilidade deste lodo, incrementando significativamente o tempo do tratamento.

O sucesso da escolha racional dos processos a serem aplicados no tratamento de lixiviados reside em um bom conhecimento das propriedades deste efluente. A caracterização de efluentes, em geral, pode ser realizada através da determinação de parâmetros coletivos específicos e não-específicos. Os parâmetros coletivos específicos ou convencionais são métodos padronizados na literatura, usualmente empregados, que fornecem informações sobre as propriedades físico-químicas, hidrobiológicas e ecotoxicológicas do efluente. Já os parâmetros coletivos não-específicos, entendem-se como métodos de caracterização reconhecidos na literatura, ainda não padronizados, e que fornecem informações direcionadas a uma determinada propriedade do efluente.

Neste contexto, o objetivo deste estudo foi avaliar o processo oxidativo avançado empregando o reagente de Fenton no tratamento de lixiviado de aterro sanitário com ênfase na DQO inerte, biodegradabilidade e remoção de substâncias húmicas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostragem

O lixiviado utilizado para a realização dos experimentos proveio do Aterro Sanitário da Central de Tratamento de Resíduos Sólidos (CTRS) da cidade de Belo Horizonte / MG - Brasil. O aterro ocupa uma área de 133 hectares, possui células de aterramento com diferentes idades e características e encontra-se com suas atividades encerradas. O lixiviado bruto foi coletado no tanque de equalização da Estação Amarela de Tratamento de Efluentes da CTRS, que recebe lixiviado da célula AC05 com idade respectiva de 9 anos.

Caracterização físico-química do lixiviado bruto

A caracterização do lixiviado bruto foi durante os meses de janeiro e fevereiro/2009 onde foram realizadas 5 amostragens mensais totalizando 10 amostragens, contemplando os seguintes parâmetros físico-químicos: cor real e aparente, DQO, COT, DBO, pH, alcalinidade, série sólidos, nitrogênio total e amoniacal, fósforo, cloretos e metais. As análises foram realizadas em conformidade com as recomendações do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

DQO inerte

Os ensaios de DQO inerte foram realizados de acordo com o método proposto por Germili *et al.* (1991) e consistiram na montagem de pares de reatores aeróbios, com capacidade para 2 litros, em regime de batelada, um alimentado com a amostra de concentração conhecida e o outro com solução de glicose de concentração equivalente. Os reatores foram inoculados com lodo de reatores de lodos ativados da ETE Arrudas/COPASA-MG com concentração de SSV de 100 mg.L^{-1} , alimentados com 2 ml de solução de cada nutrientes empregados no ensaio de DBO e aerados através de compressores elétricos. Os reatores foram monitorados utilizando-se o parâmetro DQO até que a atividade biológica fosse encerrada.

Biodegradabilidade

A avaliação da biodegradabilidade foi realizada através da adaptação do método de Zahn-Wellens (OECD, 1995), onde foram empregados reatores de 2 litros, alimentados com lixiviado, 2 ml de solução de cada nutriente empregados no ensaio de DBO e inóculo na concentração de 100 mg.L⁻¹ de SSV. Os reatores foram submetidos à aeração por meio de compressores elétricos, e a depleção do substrato foi monitorada por meio de análise de DQO solúvel (filtrada) durante 30 dias, com periodicidade de aproximadamente 2 dias. A biodegradabilidade foi determinada pelo percentual da DQO removida.

Distribuição de massa molar

A distribuição de massa molar das amostras foi determinada utilizando-se uma célula de ultrafiltração (série 8000, modelo 8200, marca Amicon), operada em paralelo. A ultrafiltração foi realizada em série utilizando membranas com massa molar de corte de 1, 10 e 100 kDa. Inicialmente as membranas foram lavadas com água deionizada, e depois de se filtrar aproximadamente 150 ml de água deionizada, a célula foi despressurizada e carregada com a amostra previamente filtrada em um filtro de vidro AP40. Após a filtração de aproximadamente 180 ml de amostra, outros 100 ml de água deionizada foram acrescentados e a ultrafiltração continuou até que o volume retido fosse menor que 20 ml. A célula despressurizada era então deixada sob agitação por cerca de 10 minutos para recuperar compostos eventualmente adsorvidos à membrana, e o volume aferido com água destilada para 20 ml. As frações retidas foram analisadas quanto à concentração de carboidratos, lipídeos, proteínas, substâncias húmicas e DQO de acordo com os cálculos relacionados na Tabela 1.

Tabela 1 - Cálculos para determinação das concentrações de lipídeos, carboidratos, proteínas, substâncias húmicas e DQO na caracterização por distribuição de massa molar.

Classificação	Cálculo
MM > 100 kDa	$C_{\text{retido} \rightarrow 100 \text{ kDa}} \times v$
10 < MM < 100 kDa	$(C_{\text{retido} \rightarrow 10 \text{ kDa}} - C_{\text{retido} \rightarrow 100 \text{ kDa}}) \times v$
5 < MM < 10 kDa	$(C_{\text{retido} \rightarrow 1 \text{ kDa}} - C_{\text{retido} \rightarrow 10 \text{ kDa}}) \times v$
MM < 5 kDa	$(C_{\text{bruto}} \times V) - (C_{\text{retido} \rightarrow 1 \text{ kDa}} \times v)$

Em que:

MM = massa molar (kDa);

C = concentração de carboidratos, lipídeos, proteínas, substâncias húmicas ou DQO (mg.L⁻¹);

V = volume do retido (L);

V = volume da amostra bruta carregada na célula de ultrafiltração (L).

Os resultados foram expressos em termos de concentração (mg.L⁻¹).

Determinação da concentração de substâncias húmicas

Para a determinação da concentração de substâncias húmicas das amostras foi empregado o método de Lowry modificado (Frolund *et al.*, 1995). Este método consiste na execução do método de quantificação de proteínas de Lowry *et al.*, 1951 com e sem a adição de CuSO₄, onde a interferência da cor no ensaio sem a adição de CuSO₄ é atribuída principalmente às substâncias húmicas. Frolund *et al.* (1995) observaram uma redução de absorbância em torno de 20% para a curva padrão construída para a proteína soro albumina bovina (BSA) quando medido sem a adição de CuSO₄; e não observaram redução de absorbância para a curva construída para as substâncias húmicas quando empregado ácido húmico comercial como padrão.

Visando a adequação do ensaio para o efluente em estudo, a concentração de substâncias húmicas em função da absorbância foi determinada através da construção das curvas padrão para a proteína BSA e substâncias húmicas, variando-se a concentração em 0, 20, 40, 70, 100 e 120 mg.L⁻¹ para proteínas e 0, 17, 51 e 102 mg.L⁻¹ para substâncias húmicas, efetuando-se as leituras de absorbâncias com e sem a adição de CuSO₄. Para o padrão de substâncias húmicas foi utilizado ácido húmico técnico marca Sigma-Aldrich. As Equações 1 a 4 representam o cálculo do fator de redução de absorbância discretizado em função das absorbâncias dissociadas para proteínas e substâncias húmicas.

$$A_{c/Cu} = A_{\text{proteínas}} + A_{\text{substâncias húmicas}} \quad (1)$$

$$A_{s/Cu} = F \cdot A_{\text{proteínas}} + A_{\text{substâncias húmicas}} \quad (2)$$

Sendo que:

F = Fator de redução de absorvância.

$$\text{Para } [A_{\text{substâncias húmicas}}] = 0 \rightarrow A_{\text{substâncias húmicas}} = 0 \quad (3)$$

Assim:

$$A_{c/Cu} = A_{\text{proteínas}} \text{ e } A_{s/Cu} = F \cdot A_{\text{proteínas}} \rightarrow A_{s/Cu} = F \cdot A_{c/Cu} \rightarrow F = A_{s/Cu} / A_{c/Cu} \quad (4)$$

Em que:

$A_{c/Cu}$ = absorvância obtida nos ensaios com a adição CuSO_4 ;

$A_{s/Cu}$ = absorvância obtida nos ensaios sem a adição CuSO_4 ;

$A_{\text{proteínas}}$ = estimativa de absorvância dissociada para proteínas;

$A_{\text{substâncias}}$ = estimativa de absorvância dissociada para substâncias húmicas.

É importante observar que este método pode apresentar variações em função do tipo de ácido húmico utilizado. Frolund *et al.* (1995) testou dois tipos de ácido húmico comercial de diferentes fornecedores e constatou diferença de 12% no fator de redução de absorvância.

Especiação das substâncias húmicas

A especiação das substâncias húmicas das amostras foi realizada através da quantificação desses compostos em alíquotas separadas do efluente fracionadas em massas molares entre 5, 10 e 100 kDa, segundo as massas molares das espécies de substâncias húmicas propostas por McBride (1994) conforme mostradas na Tabela 2.

Tabela 2 - Características de massa molar para espécies de substâncias húmicas.

Espécie	Ácidos fúlvicos	Ácidos húmicos	Humina
Massa molar (Da)	640 - 5.000	10.000 - 100.000	> 100.000

Fonte: McBride (1994)

Operação do processo oxidativo avançado pelo reagente de Fenton

A etapa de oxidação consistiu, para cada ensaio, no ajuste do pH de reação com ácido sulfúrico (adição lenta) de 1 litro de lixiviado bruto empregado seguido pela adição de sulfato ferroso heptahidratado sólido e solução de peróxido de hidrogênio. Durante a reação o sistema foi mantido sob agitação. Alíquotas da amostra pré e pós-tratamento foram coletadas e analisadas sendo que os ensaios foram realizados em equipamento *Jar Test*. Os reagentes utilizados nos ensaios de POA foram solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em concentração de 30% (v/v) da marca VETEC e o reagente sólido sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) da marca SYNTH. As condições operacionais foram de acordo com as otimizadas por Moravia (2010).

RESULTADOS OBTIDOS

Caracterização físico-química do lixiviado bruto, sobrenadante pós-POA e lodo gerado

A Tabela 3 apresenta os valores dos parâmetros avaliados na caracterização coletiva específica do lixiviado bruto e pós-tratamento físico-químico por POA/Fenton. Ressalta-se que a caracterização do efluente tratado se refere à fração sobrenadante sem o emprego da etapa de neutralização. Para esta caracterização foram realizados dez ensaios de POA, em condições otimizadas segundo Moravia (2010), para diferentes coletas de lixiviado bruto.

Em relação ao lixiviado bruto, observou-se uma alta concentração de matéria orgânica em termo de DQO ao longo de toda a caracterização. A baixa relação DBO/DQO indica a baixa biodegradabilidade do lixiviado,

confirmando a proximidade de um estado avançado de estabilização. O pH apresentou valor elevado em relação ao encontrado na literatura para lixiviados com características semelhantes. Constatou-se também um baixo teor de sólidos em totais e em suspensão. A concentração de metais pesados foi baixa não indicando indícios de atribuição de toxicidade por estes elementos. A concentração de ferro superior a de outros metais pode ser atribuída às características geomorfológicas do solo da região.

Tabela 3 - Caracterização coletiva específica do lixiviado bruto e efluente pós-POA.

Parâmetros físico-químicos	Unidade	Lixiviado bruto				Pós-POA (SN)			
		Máx.	Mín.	Média	Desvio	Máx.	Mín.	Média	Desvio
Cor real	uH	568	420	467	60	128	92	110	12
Cor aparente	uH	748	519	590	94	149	107	129	14
DQO	mg.L ⁻¹	2.428	2.220	2.354	94	588	471	548	41
DBO ₅	mg.L ⁻¹	85	50	68	15	150	80	111	24
DBO/DQO	mg.L ⁻¹	0,04	0,02	0,03	0,01	0,26	0,14	0,20	0,04
Carbono Total	mg.L ⁻¹	2.392	2.217	2.304	71	384	344	367	17
Carbono Inorgânico	mg.L ⁻¹	1.384	1.142	1.254	97	56	17	37	18
COT	mg.L ⁻¹	1.090	1.008	1.052	34	352	315	331	16
pH	-	8,44	8,10	8,26	0,15	3,05	2,79	2,93	0,11
Nitrogênio Total	mg.L ⁻¹	1.172	1.036	1.105	57	1.137	1.032	1.085	45
Nitrogênio Amoniacal	mg.L ⁻¹	1.144	941	1.055	85	1.113	931	1.042	70
Cloretos	mg.L ⁻¹	2.333	2.033	2.190	124	2.266	1.966	2.127	114
Alcalinidade	mg.L ⁻¹	6.041	4.791	5.263	557	-	-	-	-
Fósforo	mg.L ⁻¹	19,6	11,3	14,5	3,7	11,2	2,7	6,4	3,1
ST	mg.L ⁻¹	9.408	8.120	8.801	591	11.318	8.554	9.743	1.002
STF	mg.L ⁻¹	6.002	5.114	5.595	370	4.384	3.144	3.715	445
STV	mg.L ⁻¹	3.736	2.452	3.227	614	7.207	5.332	6.044	688
SST	mg.L ⁻¹	26,5	17,0	22,4	4,1	4,7	3,0	3,9	0,7
SSF	mg.L ⁻¹	4,5	1,5	3,1	1,4	2,0	0,3	0,9	0,6
SSV	mg.L ⁻¹	22,0	15,5	19,3	2,8	4,0	2,0	3,0	0,8
Cádmio	mg.L ⁻¹	0,524	< 0,005	0,466	0,264	0,289	< 0,005	0,158	0,135
Chumbo	mg.L ⁻¹	< 0,02	< 0,02	< 0,02	-	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0
Cromo	mg.L ⁻¹	0,49	< 0,05	0,23	0,23	0,32	< 0,05	0,16	0,13
Ferro	mg.L ⁻¹	10,35	2,20	5,68	3,60	318,90	178,38	269,91	53,02
Zinco	mg.L ⁻¹	0,14	0,07	0,10	0,03	0,33	0,02	0,14	0,11

Obs. ST-Sólidos Totais, STF-Sólidos Totais Fixos, STV-Sólidos Totais Voláteis, SST-Sólidos Suspensos Totais, SSF-Sólidos Suspensos Fixos, SSV-Sólidos Suspensos Voláteis

Em relação à eficácia do tratamento, para a remoção de cor e poluentes orgânicos, pode-se observar uma significativa remoção após o tratamento. Observou-se uma eficiência de remoção de cor e DQO de 76,4 e 76,7% respectivamente. A DQO persistente pode ser justificada pela formação de produtos intermediários estáveis que requerem um maior tempo para oxidação. Vale ressaltar que os valores de DQO foram corrigidos em função da interferência do peróxido residual e da concentração de ferro nos ensaios de DQO. Notou-se um aumento significativo da relação DBO/DQO, reforçando o citado na literatura de que o POA/Fenton atribui biodegradabilidade ao efluente. Este fato se sustenta na intensa oxidação química dos compostos não biodegradáveis resultando na formação de produtos intermediários biodegradáveis justificando o incremento de DBO observado.

Ainda em referência aos compostos orgânicos, a remoção do CI foi quase que total, cerca de 97%, enquanto que o COT foi removido de forma significativa porém menos intensa, atingindo uma eficiência de remoção próxima a 67%. A relação DQO/COT foi testada no lixiviado tratado com várias concentrações de DQO, onde se encontrou resultado médio igual a 2,9, valor próximo ao encontrado para o lixiviado bruto, demonstrando uma uniformidade desta relação.

Os baixos valores de pH são consequência da acidificação exigida pelo POA/Fenton, onde o valor ótimo empregado para o lixiviado em estudo, conforme determinado por Moravia (2010), foi de 3,8. Notou-se uma redução do pH após reação de oxidação. Este fato pode estar relacionado com a formação de íons H^+ durante a reação de oxidação, e também de ácidos carbônicos resultantes do CO_2 gerado na mineralização da matéria orgânica. O decréscimo dos valores de alcalinidade após o tratamento, que pode estar associado à reação de PO_4^{-3} e CO_3^{-2} com o radical hidroxila ($\bullet OH$), provavelmente está relacionado com o decréscimo do pH.

O POA/Fenton não atuou satisfatoriamente na remoção de nitrogênio e fósforo, cujas concentrações permaneceram elevadas após o tratamento. Ainda, a concentração de sólidos totais no lixiviado após o processo oxidativo aumentou, indicando geração de lodo após a etapa de tratamento. Com base nestes resultados, diferentemente do esperado, pode-se inferir que mesmo após o tratamento ainda persiste no efluente sobrenadante substâncias de natureza orgânica, afirmação essa reforçada pela relação STV/ST (0,62) maior do que a do lixiviado bruto (0,36).

Os metais apresentaram-se em concentrações constantes antes e pós-tratamento. A remoção do cádmio pode estar relacionada com o fenômeno de adsorção uma vez que, com exceção do ferro, se apresenta em concentrações bem mais altas do que os outros metais avaliados. As altas concentrações de ferro após o POA/Fenton são explicadas pelo emprego de sulfato ferroso heptahidratado como catalisador do processo.

O conhecimento dos constituintes do lodo gerado no POA/Fenton permite o entendimento de suas propriedades, podendo assim, contribuir para uma melhor compreensão da reação de oxidação e possíveis soluções deste passivo do tratamento. Após decantação (sem o auxílio da neutralização) e posterior descarte da fração sobrenadante, o lodo foi separado, homogeneizado e caracterizado, sendo os resultados apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Caracterização coletiva específica do lodo gerado no POA.

Parâmetros físico-químicos	Unidade	Lodo gerado no POA			
		Máx.	Mín.	Média	Desvio
DQO	mg.L ⁻¹	2.857	2.037	2.465	285
CT	mg.L ⁻¹	2.070	1.335	1.734	304
pH	-	2,97	2,82	2,92	0,05
ST	g.L ⁻¹	13,5	12,3	12,9	0,4
STF	g.L ⁻¹	6,8	5,7	6,4	0,4
STV	g.L ⁻¹	7,0	6,2	6,5	0,3
Ferro	mg.L ⁻¹	2.116,5	1.272,3	1.756,5	298,7

ST-Sólidos Totais, STF-Sólidos Totais Fixos, STV-Sólidos Totais Voláteis

A concentração de compostos de natureza orgânica no lodo pode ser confirmada pelos altos valores de DQO encontrados. Este fato reforça ainda mais o acontecimento do fenômeno de adsorção durante o POA/Fenton. Vale ressaltar ainda que esses valores foram corrigidos em função da interferência da concentração de ferro nos ensaios de DQO. A concentração de CT no lodo foi elevada, situando-se próximo de 1.734 mg.L⁻¹, corroborando o afirmado anteriormente. Os valores de pH do lodo apresentaram-se compatíveis com os encontrados no sobrenadante indicando assim estabilidade da reação de oxidação. Em relação à natureza dos sólidos presentes no lodo, observou-se uma relação STV/ST igual a 0,50, confirmando a presença de compostos orgânicos no lodo, fato esse confirmado pelas concentrações equilibradas de STF e STV. A fração de STF pode ser atribuída à precipitação do ferro na forma de hidróxidos além de outros compostos mineralizados. A alta concentração de ferro no lodo reforça esta afirmativa.

DQO inerte versus biodegradabilidade

Na Figura 1 são apresentados os valores de DQO inerte e biodegradabilidade, empregando amostras de lixiviado bruto e pós-POA quando submetidos à degradação aeróbia.

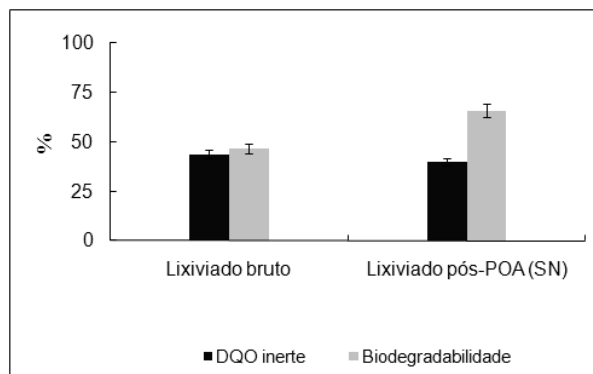


Figura 1 - Percentual de DQO inerte e biodegradabilidade do lixiviado bruto e do sobrenadante do efluente pós-POA.

Observa-se uma fração de DQO inerte do lixiviado bruto e tratado igual a 44 e 40% respectivamente. Nestes resultados não se observou alteração significativa de fração de DQO inerte após o tratamento, sugerindo assim que os compostos intermediários gerados no POA apresentam natureza refratária em vista que a eficiência de remoção de DQO é elevada.

Para compatibilidade dos cálculos de biodegradabilidade realizados anteriormente na caracterização do lixiviado bruto, a fração de substrato oxidada para o catabolismo foi desconsiderada ($f_e = 1,0$). O lixiviado bruto apresentou biodegradabilidade máxima de 46,6%, sendo que após o tratamento o efluente pós-POA apresentou um sensível aumento de biodegradabilidade em condições aeróbias (65,8%), confirmando o afirmado por Bull e Zeff (1991), como consequência da oxidação parcial de poluentes complexos.

De um modo geral, apesar da elevada eficiência atingida no POA/Fenton, este processo ainda não é capaz de enquadrar o efluente de acordo com os padrões estabelecidos pela legislação vigente, conforme também constatado por Gomes (2009), sugerindo assim conjugações de processos físico-químicos para lixiviados com características similares ao estudado.

Distribuição de massa molar

Na Figura 2 são apresentadas as caracterizações das frações das amostras de lixiviado bruto e pós-POA obtidas da ultrafiltração com membranas de 1, 10 e 100 kDa. Os resultados obtidos são referentes à média dos ensaios realizados em triplicata para cada efluente. As figuras apresentam, para cada fração de massa molar, o percentual e a concentração de carboidratos, lipídeos, proteínas e substâncias húmicas expressos em DQO. A denominação “outros” foi atribuída à fração de compostos não identificada, quantificados pela diferença entre os valores de DQO e o somatório da fração de carboidratos, lipídeos, proteínas e substâncias húmicas expressos em DQO.

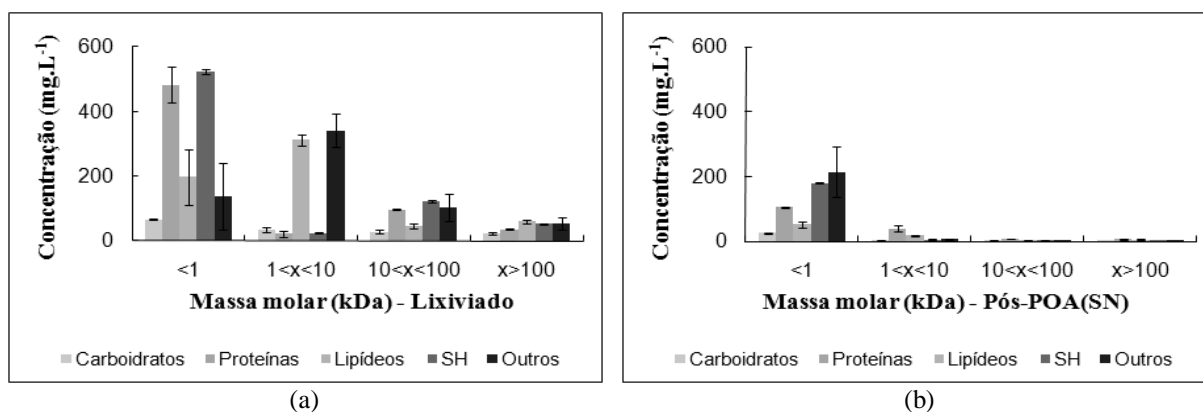


Figura 2 - Distribuição de massa molar: (a) Lixiviado bruto empregando membranas de 1, 10 e 100 kDa; (b) Efluente pós-POA empregando membranas de 1, 10 e 100 kDa.

Em relação aos compostos com massa molar menor que 1 kDa, proteínas, carboidratos e lipídeos foram oxidados quase totalmente pelo agente oxidante, enquanto que a fração de substâncias húmicas, apesar da significativa remoção (60%), persistiu. A fração denominada “outros” apresentou incremento de seu valor. Este aumento pode ser associado aos produtos intermediários produzidos durante o processo oxidativo. A não subsequente oxidação destes compostos pode ser relacionada à cinética de degradação destes compostos, desfavorecida em relação ao tempo de reação adotado, uma vez que os ensaios foram realizados em condições otimizadas não havendo assim a limitações de reagentes. Este fato corrobora a hipótese de que as substâncias húmicas e fração denominada “outros” apresenta natureza refratária, uma vez que o efluente final é constituído principalmente destas frações.

A atribuição de biodegradabilidade do POA também pode estar associada, principalmente, à mineralização total ou parcial de substâncias húmicas presentes com massa molar entre 10 e 100 kDa, referenciada como ácidos húmicos, por suas característica inerte e concentração expressiva nestas faixas.

Substâncias húmicas

A Figura 3 apresenta os resultados quantitativos encontrados das substâncias húmicas presentes no lixiviado pré e pós-tratamento, bem como no lodo gerado do POA/Fenton.

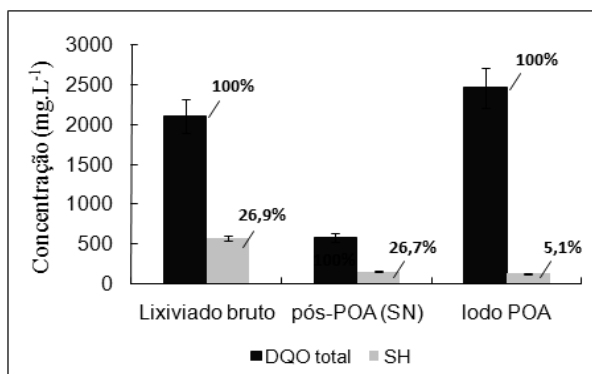


Figura 3 - Concentração de substâncias húmicas e DQO total do lixiviado bruto, efluente pós-POA e do lodo gerado no POA.

Os ensaios mostraram uma eficiência de oxidação de substâncias húmicas de 50,3%, sendo que do percentual remanescente, 27,2% se encontram dissolvidas no sobrenadante e 22,4% adsorvidas no lodo gerado. Nota-se também que essas substâncias representam o mesmo percentual (aproximadamente 27%) em relação à DQO total, tanto para o lixiviado bruto quanto para o tratado. No lodo, essas substâncias representam apenas 5,1% do total de DQO, o que representa baixa adsorvidade das substâncias húmicas.

A Figura 4 apresenta os resultados de qualitativos encontrados das substâncias húmicas presentes o lixiviado pós-tratamento por POA/Fenton e no lodo gerado.

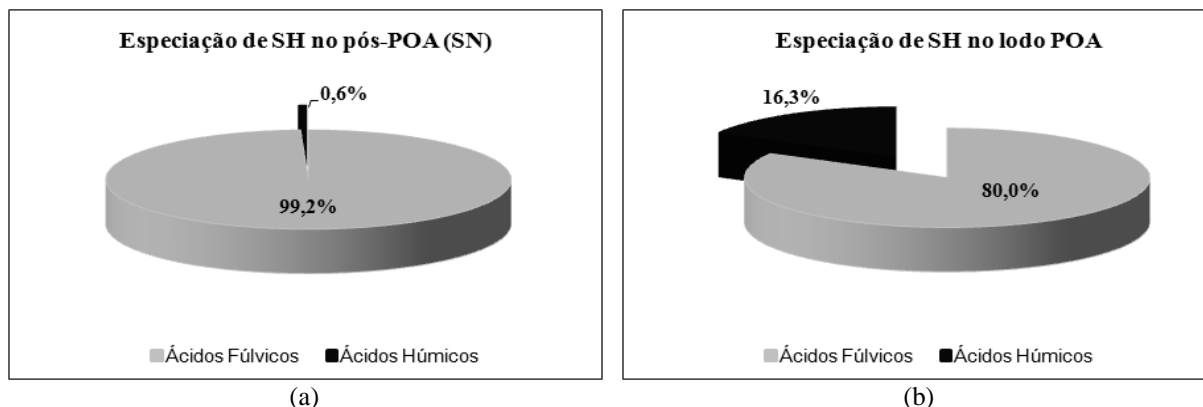


Figura 4 - Especificação de substâncias húmicas: (a) Efluente pós-POA; (b) Lodo gerado no POA.

Dentre as espécies de substâncias húmicas, foi caracterizado quase que a totalidade de ácidos fúlvicos no lixiviado tratado (99,2%). Este resultado pode ser compreendido através da eficácia do POA em frações de maiores massas molares. Nas espécies de substâncias húmicas do lodo gerado no POA, detectou-se um percentual de ácidos fúlvicos e ácidos húmicos de 80,0 e 16,3% respectivamente. O percentual de ácidos húmicos no lodo do POA foi compatível com o encontrado no lixiviado bruto, resultado da adsorção destas substâncias quando ainda no início da reação de oxidação.

CONCLUSÕES

Em relação ao POA/Fenton, observou-se uma eficiência de remoção de cor e DQO de 76,4 e 76,7% respectivamente. A DQO persistente pode estar associada à formação de produtos intermediários estáveis que requerem um maior tempo para oxidação. Notou-se um aumento significativo da relação DBO/DQO, reforçando o citado na literatura de que o POA/Fenton atribui biodegradabilidade ao efluente. O POA/Fenton não atuou satisfatoriamente na remoção de outros poluentes, tais como: nutrientes (nitrogênio e fósforo), cloretos, alcalinidade e metais cujas concentrações praticamente persistiram ou ainda permaneceram elevadas após o tratamento.

Em relação ao condicionamento do lixiviado, observou-se a manutenção da fração de DQO inerte do lixiviado bruto e tratado, próxima a 40%. Isto sugere que os compostos intermediários gerados no POA apresentam natureza refratária em vista que a eficiência de remoção de DQO é elevada. O lixiviado bruto apresentou biodegradabilidade máxima de 46,6%, sendo que após o tratamento o efluente pós-POA apresentou um aumento de biodegradabilidade em condições aeróbias 65,8%, como consequência da oxidação parcial de poluentes complexos.

O POA/Fenton atuou, eficientemente, na remoção de todas as frações de massa molar. Pode-se afirmar, praticamente, que os compostos persistentes ao tratamento classificam-se com massas molares inferiores a 5 kDa. Em relação aos compostos com massa molar menor que 1 kDa, proteínas, carboidratos e lipídeos foram oxidados quase totalmente pelo agente oxidante, enquanto que as substâncias húmicas, apesar da significativa remoção (60%), persistiram. A fração denominada “outros” apresentou incremento de seu valor. Este aumento pode ser associado aos produtos intermediários produzidos durante o processo oxidativo.

Os ensaios mostraram uma eficiência de oxidação de substâncias húmicas de 50,3%, sendo que do percentual remanescente, 27,2% se encontram dissolvidas no sobrenadante e 22,4% adsorvidas no lodo gerado. Dentre as espécies de substâncias húmicas, foi caracterizado quase que a totalidade de ácidos fúlvicos no lixiviado tratado (99,2%). Este resultado pode ser compreendido através da eficácia do POA em frações de maiores massas molares. Nas espécies de substâncias húmicas do lodo gerado no POA, detectou-se um percentual de ácidos fúlvicos e ácidos húmicos de 80,0 e 16,3% respectivamente.

O POA baseado no reagente de Fenton se mostrou adequado para o tratamento de lixiviado com características refratárias. No entanto, a eficiência deste processo quando aplicado de forma isolada não permitiu o enquadramento deste efluente tratado nos padrões de lançamento de efluentes estabelecido pela legislação vigente, sugerindo a necessidade de pós-tratamento neste caso.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th Edition. American Public Health Association, Washington, DC. 2005.

BULL R.A.; ZEFF, J.D. Hydrogen peroxide in advanced oxidation process for treatment of industrial process and contaminated groundwater. IN: ECKENFELDER, W.W.; BOWERS, A.R.; ROTH, J.A. CHEMICAL OXIDATION: TECHNOLOGIES FOR THE NINETIES. Lancaster: Technomic, p.26-36, 1991.

CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPULGAS, S. Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. Water Research, v.35, n.4, p.1047-1051, 2001.

FROLUND, B.; GRIEBE, T.; NIELSEN, P.H. Enzymatic activity in the activated-sludge floc matrix. Applied Microbiology and Biotechnology. v.43, n.4, p.755-61, 1995.

GERMILI, E.; ORHON, D.; ARTAN, N. Assessment of the initial inert soluble COD in industrial wastewaters. *Water Science and Technology*, v.23, p.1077-1086, 1991.

GOMES L.P. CANTANHEDE, A.L.G.; AMORIM, A.K.B; CASTILHOS JR., A.B.; FERNANDES, F.; FERREIRA, J.A.; JUCÁ, J.F.T., LANGE, L.C.; LEITE, V.D. Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras. IN: GOMES L.P. (ORG.) RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS: ATERRO SUSTENTÁVEL PARA MUNICÍPIOS DE PEQUENO PORTE. Brasil, Rio de Janeiro: Rima ABES, 360p. 2009.

KANG, K.H.; SHIN, H.S.; PARK, H. Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications. *Water Research*, v.36, n.16, p.4023-4032, 2002.

KURNIAWAN, T.A.; LO, W.; CHAN, G.Y.S. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, v.129, p.80-100, 2006.

LOWRY, O.H.; ROSENBROUGH, N.J.; FARR, R.L.; RANDALL, R.J. Protein measurement with the Folin phenol reagent. *Journal of Biological Chemistry*, v.193, p.265-275, 1951.

MCBRIDE, M.B. *Environmental chemistry of soils*. New York: Oxford University Press, 406p., 1994.

MORAVIA, W.G. Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de processo oxidativo avançado conjugado com sistema de separação por membranas. Tese de Doutorado em Engenharia Sanitária e Ambiental. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 261p., 2010.

ZOUBOULIS, A.I.; CHAI, X.L.; KATSOYIANNIS, I.A. The application of bioflocculant for the removal of humic acids from stabilized landfill leachates. *Journal of Environmental Management*. v.70, p.35-41, 2004.