

II-237 - ESTUDO DO TRATAMENTO COMBINADO FENTON E MICROFILTRAÇÃO SUBMERSA EM LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

Renata Carvalho Torres⁽¹⁾

Engenheira Química pela Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (EQ/UFRJ). Aluna de Mestrado no Programa de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos (TPQB/EQ-UFRJ). Coordenadora de Engenharia de Processos na Cremer S.A.

Patrícia de Souza Furtado

Aluna de Iniciação Científica, bolsista CNPq no Laboratório de Tratamento de Água e Reuso de Efluentes (LABTARE). Aluna de Licenciatura em Química pelo Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IQ/UFRJ).

Fabiana Valéria da Fonseca

Engenheira Química pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ). Doutora em Engenharia Química pelo Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos (TPQB), EQ/UFRJ. Professora Adjunta do Departamento de Processos Inorgânicos da Escola de Química- UFRJ.

Juacyara Carbonelli Campos

Engenheira Química pela Escola de Química/UFRJ. Doutora em Engenharia Química/ Tecnologia Ambiental pela COPPE/UFRJ. Professora Associada do Departamento de Processos Inorgânicos da Escola de Química-UFRJ.

Endereço⁽¹⁾: Av. Athos da Silveira Ramos, 149. Escola de Química (EQ/UFRJ), Bloco I Sala E-124 - Ilha do Fundão Rio de Janeiro- Brasil - CEP 21941-909 Tel.: (21) 3938-7346 - e-mail: rctorres@eq.ufrj.br

RESUMO

O lixiviado de aterro sanitário é um efluente com elevado potencial poluidor, em função de sua variada composição química. Quando descartado sem tratamento prévio ocasiona sérios problemas ambientais, tais como: a toxicidade para a biota existente no solo e comunidades aquáticas atingidas; a diminuição do oxigênio dissolvido e a eutrofização nos corpos d'água receptoras. Em busca de tecnologias cada vez mais avançadas e eficazes de tratamento, muitos autores buscam a combinação de mais de um tipo de tratamento. A utilização do Reagente Fenton como pré-tratamento para a microfiltração submersa e também dos processos Fenton e microfiltração submersa simultâneos foram os alvos de estudo deste trabalho.

Os resultados encontrados na literatura indicam que estas técnicas aumentam a biodegradabilidade do lixiviado, facilitando um tratamento biológico posterior, já que a relação DBO₅/DQO aumenta após tratamento. Por apresentar características recalcitrantes e grandes variações nas suas características, os lixiviados, apresentam muita dificuldade no tratamento unicamente biológico ou físico- químico. O tratamento por Processos Oxidativos Avançados permite que o efluente seja transformado em substâncias químicas menos complexas, facilitando o tratamento posterior e diminuindo o tempo do tratamento como um todo. Além disso, o processo de separação por membranas, permite a separação de sólidos em suspensão, obtendo um efluente clarificado. A combinação dos dois processos de tratamento pode ser uma alternativa efetiva para tratamento de lixiviados, com significativa remoção de matéria orgânica dissolvida e material em suspensão e coloidal.

PALAVRAS-CHAVE: Tratamento Combinado, Reagente Fenton, Microfiltração Submersa, Tratamento de Lixiviado; Aterro Sanitário.

INTRODUÇÃO

Com o constante crescimento da vida urbana e da industrialização a geração de resíduos sólidos cresce cada dia mais, contribuindo para o aumento da poluição do ar, água e solos. Neste contexto, os aterros sanitários são considerados, na grande maioria dos países em desenvolvimento, a melhor opção para descarte dos Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) (REIS, 2014).

Segundo a ASCE (*American Society of Civil Engineers*), o aterro sanitário é um método de disposição de resíduos no solo, sem prejudicar o meio ambiente, sem provocar doenças ou riscos para a segurança e a saúde pública, empregando princípios de Engenharia para confinar os resíduos na menor área possível e reduzir ao

máximo seu volume. Os resíduos devem ser cobertos com uma camada de terra ao término de cada jornada ou a intervalos mais frequentes, quando for necessário (MORAVIA, 2010).

Apesar de ser considerada, pela ASCE, uma solução segura para o tratamento de resíduos, esta técnica gera subprodutos que causam impactos ambientais significativos, tais como o lixiviado e o biogás. Ambos necessitam ser drenados, coletados, conduzidos e tratados de forma adequada, para que não sejam dispostos no meio ambiente trazendo prejuízos ao ar, solo e todo o corpo hídrico.

A complexidade do lixiviado está na sua diversificada composição, o que torna seu tratamento um desafio e constante alvo de estudo por parte dos pesquisadores. Uma grande variedade de processos físicos, químicos e biológicos é empregada no tratamento dos lixiviados.

Sua composição pode variar de acordo com diversos fatores como: tipo de resíduo depositado (que depende do tipo de atividade industrial e urbana existente na localidade do aterro: resíduos residenciais, comerciais, industriais, de serviços de saúde, limpeza pública e construção civil), clima, sazonalidade, idade do aterro, tipo de solo, grau de compactação, entre outros.

Este líquido, também conhecido como chorume, além de apresentar elevada carga orgânica (podendo alcançar valores superiores a 20.000 mg/L de Demanda Bioquímica de Oxigênio - DBO), também pode apresentar altas concentrações de poluentes tóxicos, como metais pesados e microrganismos patogênicos. A destinação inadequada para este tipo de efluente coloca a saúde pública e todo meio ambiente em risco, o que gera urgência e necessidade de técnicas eficazes no seu tratamento (ALVES & LANGE, 2004).

Dentre os tratamentos mais usuais está a combinação de processos físico-químicos com tratamentos biológicos, tendo como função a eliminação de particulados, componentes orgânicos refratários e espécies químicas indesejáveis no efluente final, como metais pesados. A utilização destes métodos no tratamento de lixiviados pode levar a redução na carga orgânica, química e particulada ou até mesmo à eliminação dessas. Dentre os processos físico-químicos empregados, atualmente, no Brasil, destacam-se os sistemas de coagulação, filtração e precipitação química. Entretanto, algumas vezes esses processos não apresentam uma boa eficiência na redução dos níveis de poluentes nos limites desejados (RODRIGUES FILHO, 2007).

O envelhecimento dos aterros, aliado ao aumento da rigidez dos parâmetros de lançamento de efluentes, faz com que os tratamentos convencionais não sejam mais suficientes para alcançar o nível de remoção necessário (RENOU *et al.*, 2008), principalmente no caso de lixiviados com características recalcitrantes. Uma alternativa para este tipo de efluente são os tratamentos baseados em técnicas avançadas, tanto por processos biológicos conjugados com processos de separação por membranas (PSM), tais como os biorreatores com membranas (BRM), quanto por processos físico-químicos, tais como os processos oxidativos avançados (POA) conjugados ou não com PSM, ou PSM como polimento (REIS, 2014). O uso destas técnicas avançadas de tratamento é promissor, tanto para o enquadramento dos níveis de descarte quanto para o reuso da água.

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são processos de oxidação rápida e não seletiva via radicais livres, principalmente radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Esses sistemas têm a capacidade de oxidação de compostos que outros processos, como por exemplo, processos biológicos, não são capazes de degradar (MECOZZI *et al.*, 2006). O tratamento de lixiviado por POA se justifica pela presença de compostos recalcitrantes, tóxicos e baixa biodegradabilidade desse efluente, o que dificulta e muitas vezes impossibilita o tratamento biológico.

O Reagente de Fenton é um tipo de POA que utiliza peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e íons de ferro e apresenta, dentre os demais POA, uma significativa razão custo-benefício (DENG e ENGLEHARDT, 2006). Esse processo tem se mostrado bastante eficiente no tratamento de lixiviado, tanto na remoção de cor quanto de compostos orgânicos e tóxicos (DENG e ENGLEHARDT, 2006; CASSANO *et al.*, 2011).

O objetivo geral deste trabalho é avaliar um processo integrado para tratamento de lixiviado de aterro sanitário, utilizando a microfiltração com membranas submersas e reagente Fenton.

METODOLOGIA UTILIZADA

Experimentos foram realizados para obtenção das concentrações ótimas de Fe^{2+} e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para o lixiviado do aterro municipal de Gericinó - RJ. O íon ferroso (Fe^{2+}) inicia e catalisa a decomposição do H_2O_2 , resultando na geração de radicais hidroxila (Reação 1), que agem oxidando a matéria orgânica (Reação 2).



O tratamento com Reagente Fenton se dá em quatro estágios: ajuste de pH, oxidação, neutralização e coagulação/ precipitação. O controle das variáveis envolvidas no processo (pH, dosagens de ferro e peróxido de hidrogênio) é muito importante para o aumento da eficiência de remoção dos poluentes (RODRIGUES, 2004).

Os experimentos da reação de Fenton foram realizados no Laboratório de Tratamento de Água e Reuso de Efluentes (LABTARE) localizado na Escola de Química – UFRJ. A reação ocorreu em béquer de vidro de 600 mL, sobre placa de agitação com agitado magnético e pHmetro para controle do pH. Adicionou-se ao béquer, 300 mL de lixiviado e solução de sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) nas concentrações pré-estabelecidas, seguido do ajuste de pH para 3,5. Para iniciar a reação, acrescentou-se ao sistema o volume de peróxido de hidrogênio pré-estabelecido para a concentração do ensaio a ser executado.

Todos os ensaios foram realizados a temperatura ambiente de 25°C, sob agitação e por um período de 60 minutos. Após este período, o pH da reação foi ajustado para $7,0 \pm 0,5$ com a adição de NaOH (50%), interrompendo assim a reação. Por fim, o efluente tratado foi filtrado em papel de filtro, para melhor separação do lodo (hidróxido de ferro precipitado) e procedeu-se as análises da concentração de peróxido de hidrogênio residual (método do metavanadato de amônio), demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico total (COT) e absorvância (ABS).

A concentração inicial de peróxido de hidrogênio foi definida a partir de uma relação com a DQO inicial do efluente. No início, estabeleceu-se uma relação de 1:1/2 (DQO: H_2O_2). Como o efluente bruto apresenta uma DQO de 2004mg/L, a proporção estequiométrica da solução de H_2O_2 foi aproximada para 2200mg/L. A relação entre íons ferrosos e peróxido de hidrogênio também foi investigada. Foram testadas três relações de Fe^{2+} : H_2O_2 , que foram 1:3, 1:5 e 1:10.

O sistema de membranas submersas utilizados neste estudo foi produzido pela PAM membranas (Figura 1). Neste processo, estão sendo avaliadas tanto alimentação contínua de efluente quanto a retroalimentação, ainda nas fases iniciais dos testes com o equipamento. A ideia é avaliar a permeabilidade da membrana ao longo do processo de tratamento e avaliar alíquotas do efluente tratado de acordo com porcentagens pré-estabelecidas de grau de recuperação: 10%, 30%, 50% e 75%. Os parâmetros monitorados são: DQO, COT e Absorvância, assim como nos ensaios com Reagente Fenton.



Figura 1. Equipamento de Microfiltração com Membranas Submersas.

Fonte: Laboratório de Tratamento de Água e Reúso de Efluentes (LABTARE), Escola de Química – UFRJ.

RESULTADOS

Para o tratamento com Reagente Fenton foram realizados testes preliminares visando determinar a condição ótima de concentração de Fe^{2+} e H_2O_2 . Na Tabela 3, são apresentados os resultados obtidos nestes ensaios.

Tabela 3. Resultados do tratamento com Reagente de Fenton nas proporções (1:3; 1:5; 1:10) de Fe^{2+} : H_2O_2 , utilizando a proporção de DQO: H_2O_2 de 1:0,5.

	1:10	1:5	1:3
DQO _{inicial} (lixiviado) (mg/L)	2155	2155	2155
H_2O_2 residual (mg/L)	1370	1210	1080
DQO _{final} (mg/L)	1054	836	641
Redução DQO (%)	51,1	61,2	70,2
COT _{inicial} (mg/L)	558	558	558
COT _{final} (mg/L)	365	282	224
Redução COT (%)	34,6	49,5	59,9

Os resultados mostram ainda que a condição Fe^{2+} : H_2O_2 de 1:3 foi a que apresentou maiores valores de remoção de DQO e COT. A redução na DQO alcançada foi cerca de 70% e 60% de remoção de COT, ainda não o suficiente para o descarte, porém pode-se observar uma significativa redução desses parâmetros. Em todas as condições testadas, o residual de peróxido de hidrogênio foi superior a 1000mg/L, o que indica um consumo de aproximadamente metade da dosagem de H_2O_2 adicionada.

A concentração inicial de peróxido de hidrogênio foi definida a partir de uma relação 1:0,5 (DQO: H_2O_2) com relação a DQO_{inicial} do lixiviado. Entretanto, novos experimentos foram realizados na tentativa de se estabelecer as dosagens ótimas dos reagentes. Foi avaliada a relação 1 Fe^{2+} :4 H_2O_2 , neste ensaio a dosagem de peróxido de hidrogênio foi estimada em relação a DQO, variando entre 1:0,5 e 1:1 (DQO: H_2O_2). Os resultados obtidos nestes ensaios estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados do Processo Fenton na proporção (1:4) de Fe^{2+} : H_2O_2

	DQO: H_2O_2 1:0,5	DQO: H_2O_2 1:1
DQO _{inicial} (mg/L)	2155	2155
DQO _{final} (mg/L)	1024	811
Redução DQO (%)	52,5	62,4
COT _{inicial} (mg/L)	558	558
COT _{final} (mg/L)	324	253
Redução COT (%)	41,9	54,6

Após o tratamento com o processo Fenton, o lixiviado foi submetido ao processo de microfiltração submersa. Os testes com o processo de separação por membrana também foram realizados com o lixiviado bruto, entretanto devido as características deste efluente, ocorreu uma forte incrustação na superfície da membrana, o que levou uma significativa redução do fluxo de permeado e a necessidade da adoção de uma estratégia de limpeza química das membranas de microfiltração. A limpeza química foi realizada ao final de cada teste de permeação, com intuito de recuperar a permeabilidade à água pura original da membrana. No primeiro teste, o permeador de membranas foi imerso em uma solução de 0,3% de NaClO por 1h, no segundo teste foi realizado a combinação de NaClO (0,3%) seguida de adição de percarbonato de sódio (5%). Ao final de cada limpeza, a permeabilidade à água pura foi medida para recomeço de novos testes. A figura 2 mostra o resultado dos testes de permeabilidade após a adoção da limpeza química.

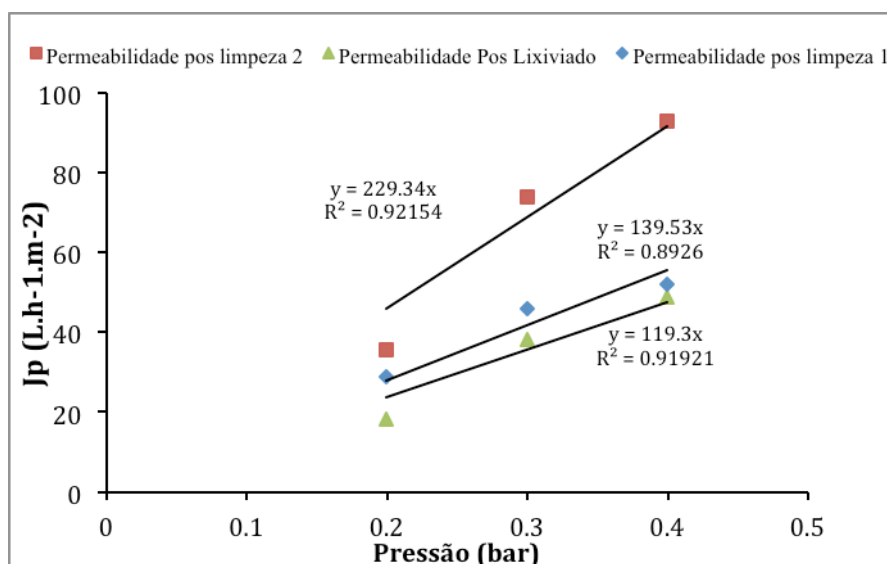


Figura 2: Comparação entre as permeabilidades antes e após as estratégias de limpeza química

Observa-se que a limpeza química realizada pela combinação NaClO e percarbonato de sódio foi favorável para recuperar a permeabilidade hidráulica da membrana. Após o procedimento de limpeza química e recuperação da permeabilidade das membranas, testes estão sendo realizados visando o tratamento do lixiviado do aterro de Gericinó pela combinação Fenton e Microfiltração submersa. Inicialmente está sendo avaliada a permeação do lixiviado pré-tratado com processo Fenton nas condições discutidas anteriormente. A seguir, serão realizados ensaios de permeação e oxidação em conjunto, com a adição dos reagentes de Fenton dentro do reator com membranas submersas.

CONCLUSÃO

O processo Fenton se mostrou efetivo para degradação da matéria orgânica presente no lixiviado do aterro de Gericinó, sendo possível alcançar uma remoção de DQO e COT de 70,2 e 59,9% respectivamente. Também

foi verificado que o procedimento de limpeza química com NaClO e percarbonato de sódio foi favorável para recuperar a permeabilidade hidráulica da membrana. Novos testes estão sendo realizados visando o tratamento do lixiviado do aterro de Gericinó pela combinação Fenton e Microfiltração submersa.

Para a sequência deste trabalho será analisada a toxicidade do efluente pós-tratamento Fenton e pós-tratamento combinado: Fenton e Microfiltração Submersa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALVES, J. F.; LANGE, L. C. Avaliação da Eficiência de Remoção de Matéria Orgânica de Líquidos Lixiviados de Aterros Sanitários Utilizando Reagente Fenton, Universidade Federal de Minas Gerais / Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2004. XI SILUBESA - Simpósio Luso-brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Natal, Rio Grande do Norte, 2004.
2. CASSANO, D.; ZAPATA, A.; BRUNETTI, G.; DEL MORO, G.; DI IACONI, C.; OLLER, I.; MALATO, S.; MASCOLO, G. Comparison of several combined/integrated biological-AOPs setup for the treatment of municipal landfill leachate: Minimization of operating costs and effluent toxicity. *Chemical Engineering Journal*, 172, p. 250-257, 2011.
3. DENG, Y.; ENGLEHARDT, J. D. Treatment of landfill leachate by the Fenton process. *Water research*, 40, p. 3683 - 3694, 2006.
4. MECOZZI, R.; DI PALMA, L.; PILONE, D.; CERBONI, L. Use of EAF dust as heterogeneous catalyst in Fenton oxidation of PCP contaminated wastewaters. *Journal of Hazardous Materials*, 137, p. 886-892, 2006.
5. MORAVIA, W.G. Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de processo oxidativo avançado conjugado com sistema de separação por membranas. 261p. Tese (Doutorado em Engenharia Sanitária e Ambiental) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.
6. REIS, B. G. Avaliação da eficiência de processos avançados na remoção de toxicidade de lixiviado de aterro sanitário, p. 6-29, 2014. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia, 2014.
7. RENOU, S. *et al.* Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials*, v. 150, n. 3, p. 468-493, 2008.
8. RODRIGUES FILHO, G. M., Desenvolvimento de Processos Oxidativos Avançados para o tratamento de lixiviado do aterro sanitário de Muribeca-PE, p. 1-43; Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2007.