

III-142 - TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO POR COAGULAÇÃO, ULTRAFILTRAÇÃO E PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO

Ivanna Carlla Cabral Hetka⁽¹⁾

Engenheira Ambiental pela Universidade Estadual do Centro-Oeste do Paraná (UNICENTRO).

Jeanette Beber de Souza⁽²⁾

Doutora em Engenharia Civil, Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (2006). Atualmente é professora de Departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Estadual do Centro-Oeste do Paraná (UNICENTRO) e dos Programas de Pós-graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental (UNICENTRO/UEPG) e Ciências Florestais (UNICENTRO).

Carlos Magno de Souza Vidal⁽³⁾

Doutor em Engenharia Civil pela Universidade de São Paulo – Escola de Engenharia de São Carlos (2006). Atualmente é Professor do Departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Estadual do Centro-Oeste do Paraná (UNICENTRO) e dos Programas de Pós-graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental (UNICENTRO/UEPG) e Ciências Florestais (UNICENTRO).

Kely Viviane de Sousa⁽⁴⁾

Doutora em Química pela UFPR. Professora do Departamento de Engenharia Ambiental da UNICENTRO, PR (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental).

Endereço⁽¹⁾: Rua Ernesto Nunes 27 – Centro - Fernandes Pinheiro – PR - CEP: 84535-000 - Brasil - Tel: +55 (42) 98424336 - e-mail: ivannacabral@yahoo.com.br

RESUMO

Lixiviado de aterro sanitário é definido como o líquido residual gerado durante a decomposição bioquímica dos resíduos. Por apresentar altas concentrações de matéria orgânica, de amônia, compostos orgânicos tóxicos e metais pesados, seu tratamento requer atenção. A presente pesquisa teve como objetivo avaliar de forma isolada e combinada os processos de coagulação/floculação, ultrafiltração em membranas e o processo oxidativo avançado (POA) tipo foto-Fenton no tratamento de lixiviado de aterro sanitário. A coagulação/floculação foi realizada em equipamento tipo *jartest* empregando o coagulante natural tanino Acquapol OF18 nas dosagens de 40; 50; 60; 70; 80; 90; 100; 110 e 120 mg/L. Em seguida, tanto o lixiviado bruto como o sobrenadante da coagulação foram submetidos isoladamente à filtração em membrana de ultrafiltração (UF) e ao POA. Foram analisadas as remoções dos parâmetros: cor, turbidez e DQO, bem como os metais Cr, Cd, Pb, Ni, Zn, Fe e Al. Com os resultados obtidos verificou-se que a coagulação/floculação com o tanino seguido de ultrafiltração ou POA apresentaram bons resultados de remoção dos parâmetros analisados, mostrando-se como alternativas apropriadas para o tratamento do lixiviado estudado.

PALAVRAS-CHAVE: Tanino, Coagulante natural, Metais pesados, Tratamentos avançados de efluentes, foto-Fenton.

INTRODUÇÃO

A crescente urbanização atrelada à intensa atividade industrial tem ocasionado diversos problemas de degradação ambiental, dentre eles o vertiginoso crescimento da produção de resíduos sólidos urbanos (RSU) que acabam tendo, muitas vezes, como destinação final os compartimentos ambientais. Além do aspecto quantitativo os RSU compreendem uma grande diversidade de materiais.

“Não bastasse à diversidade, os resíduos mudam ao longo do tempo, tanto em quantidade quanto em qualidade, acompanhando as mudanças tecnológicas, culturais e comportamentais das sociedades humanas. Quanto mais a população humana aumenta e mais a economia cresce, maiores quantidades de resíduos, cada vez mais diversos, são gerados”, acarretando na necessidade de diferentes propostas para o gerenciamento adequado dos resíduos, incluindo seu tratamento e o tratamento dos seus subprodutos (SOUTO e POVINELLI 2013).

A disposição dos resíduos sólidos em aterros sanitários é a prática mais comum visto que os custos, comparados às outras opções tecnológicas, são reduzidos e, dependendo da região, ainda é razoável a disponibilidade de áreas para a implantação dos aterros.

Segundo a NBR 8419/1992 aterro sanitário é definido como a “*técnica de disposição de resíduos sólidos urbanos no solo, sem causar danos à saúde pública e a sua segurança, minimizando os impactos ambientais, método este que utiliza de princípios de engenharia para confinar os resíduos a menor área possível e reduzi-los ao menor volume permissível, cobrindo-os com uma camada de terra na conclusão de cada jornada de trabalho*”.

Portanto, o aterro sanitário exige preocupações constantes no que se refere às práticas de proteção do ambiente local e suas proximidades, considerando os potenciais impactos causados pela instalação e manutenção do empreendimento, incluindo a geração de gases e lixiviado (CASTILHOS JR, 2010).

O gás do aterro - mistura do biogás gerado na decomposição anaeróbia dos resíduos sólidos e de compostos voláteis liberados por eles - pode ser drenado através de tubulações adequadas e encaminhado para queima ou eventual aproveitamento energético. O lixiviado, porém, é um problema bem mais complexo (POVINELLI E ALEM SOBRINHO, 2009).

O lixiviado consiste em um líquido de cor escura e odor desagradável, de composição bastante variável, incluindo componentes orgânicos e inorgânicos, resultantes das interações entre o processo de biodegradação da fração orgânica dos resíduos sólidos e a infiltração de água de chuva na massa dos resíduos. Ressalta-se que o grau de estabilização do material sólido disposto e a idade do aterro sanitário apresentam grande influência na composição do lixiviado.

Os aterros sanitários recebem uma mistura de resíduos domésticos, comerciais e eventualmente alguns resíduos industriais, de maneira que os lixiviados podem conter diversos poluentes em potencial, dentre eles: material orgânico dissolvido como ácidos graxos voláteis e compostos orgânicos refratários como ácidos húmicos e fúlvicos; macro componentes inorgânicos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-); metais pesados (Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) e compostos orgânicos xenobióticos, mesmo que em baixas concentrações, como hidrocarbonetos aromáticos, fenóis e pesticidas (KJELDSSEN *et al.*, 2002).

Os poluentes orgânicos e inorgânicos presentes no lixiviado estabelecem a necessidade de tratamento adequado antes do seu lançamento nos corpos receptores, tornando indispensável o estudo dos métodos de tratamento para as diferentes realidades locais de instalação do aterro e que estejam em concordância com os parâmetros da legislação ambiental em vigor.

Ao longo dos anos, foram muitos os insucessos obtidos na área de tratamento de lixiviado, não só no Brasil, mas em todo o mundo, pois o lixiviado era tratado como se fosse esgoto sanitário. Aponta-se, para a necessidade de serem repensadas as estratégias até agora adotadas para a realidade brasileira (POVINELLI E ALEM SOBRINHO, 2009). Com esse objetivo, foi organizado, no Brasil, pelo Programa de Pesquisas em Saneamento Básico (PROSAB) estudo para a caracterização e a tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras (GOMES, 2009) e, dentre os resultados obtidos observou-se que os tratamentos biológicos não foram suficientes para o tratamento do lixiviado dos aterros brasileiros, devendo ser feitas associações com os processos físico-químicos como pré ou pós-tratamento, para se conseguir o enquadramento desses efluentes ao que é exigido pela legislação brasileira.

A relação entre demanda química e bioquímica de oxigênio (DQO/DBO) tende a crescer com o aumento da idade do aterro, em decorrência da fração orgânica que é rapidamente degradada nas células do aterro, expressando assim a dificuldade de se empregar somente os processos biológicos no tratamento do lixiviado (HEYER; STEGMANN, 1998).

De acordo com TATSU *et al.* (2003) *apud* AMARAL *et al.* (2009) os processos biológicos são mais efetivos para o tratamento do lixiviado jovem, que contém concentrações significativas de ácidos voláteis. Os compostos refratários, em especial as substâncias húmicas, as elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal e a baixa concentração de fósforo, todos característicos do lixiviado estabilizado, dificultam o tratamento biológico e tornam-se alvo dos tratamentos físicos e químicos.

Um processo físico/químico muito utilizado é a coagulação/floculação, em que a coagulação tem por objetivo a desestabilização das partículas coloidais pela ação de um agente coagulante e é empregado antes do processo de floculação que, por sua vez, promove a aglomeração das partículas através da agitação lenta, facilitando o contato dos flocos uns com os outros, formando flocos maiores, suscetíveis posteriormente à sedimentação (KURNIAWAN *et al.*, 2006); sendo a coagulação afetada pelo pH, pela natureza química dos coagulantes e pelas condições de velocidade e tempo de mistura, tanto da coagulação como da floculação.

Segundo Gomes (2009) os coagulantes mais utilizados no tratamento de lixiviado são: sulfato de alumínio, sulfato ferroso, sulfato férrico e aluminato de sódio. Alguns estudos, na área de tratamento de água, têm sido realizados com coagulantes poliméricos alternativos aos coagulantes químicos, visando à melhoria do processo, permitindo a redução do lodo gerado e a ausência de metais no mesmo. Dentre os coagulantes poliméricos, os compostos derivados de taninos vegetais têm se mostrado eficientes no tratamento de efluentes (MORAES, 2004).

Taninos são moléculas fenólicas biodegradáveis com capacidade de formar complexos com proteínas e outras macromoléculas e minerais, sendo eficientes na remoção de partículas. O tanino atua em sistemas coloidais, neutralizando cargas e formando pontes entre essas partículas, sendo este processo responsável pela formação dos flocos para posterior sedimentação (CASTRO-SILVA *et al.*, 2004). Dentre suas propriedades, o tanino não altera o pH da água ou efluente tratado, uma vez que não consome alcalinidade do meio, ao mesmo tempo em que é efetivo em uma ampla faixa de pH de 4,5 a 8,0 (MARTINEZ *et al.*, 1997).

O emprego da coagulação como uma primeira etapa para o tratamento de lixiviados de aterro parece plausível, pois, a porcentagem de remoção de demanda química de oxigênio (DQO) e sólidos totais (ST) atingem remoções de até 50-60% com lixiviados estabilizados (VEDRENNE, 2011).

Outra tecnologia estudada (na presente pesquisa) foi o processo de separação por membranas (PSM), que tem apresentado grande aceitação devido à produção de permeados que atendem a restritivas legislações ambientais e por serem processos simples do ponto de vista operacional (CHERYAN & RAJAGOPALAN, 1998). Além disso, os PSMs são uma alternativa para o tratamento de efluentes complexos. O permeado é o que passa pela membrana e o soluto ou os materiais em suspensão são retidos, acumulando-se próximo à superfície da membrana. Cita-se, ainda, a flexibilidade operacional devido ao fato dos PSMs serem compactos (SRIJAROONRAT *et al.*, 1999). A eficiência de remoção de poluentes das membranas filtrantes está relacionada à barreira permeável e seletiva criada, de modo a restringir a transferência de massa entre as duas fases. Ainda que os PSMs possuam um custo considerado mais elevado, as características do efluente tratado apresentam excelente qualidade, sendo passíveis de atendimento a restritivos padrões ambientais ou para finalidade de reuso.

Além dos PSMs, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm merecido destaque no tratamento de lixiviados devido à elevada eficiência na degradação de compostos orgânicos e, têm-se mostrado como alternativas no tratamento de águas superficiais e águas residuárias. Os POAs são processos de oxidação que geram radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) altamente oxidantes, que em quantidade suficiente provocam a mineralização da matéria orgânica a dióxido de carbono, água e íons inorgânicos. Esses radicais podem ser formados por processos homogêneos ou heterogêneos (presença de catalisadores/irradiação). São processos limpos e não seletivos, assim, podem ser usados para degradar inúmeros compostos, independentemente da presença de outros (TEIXEIRA, 2014).

De acordo com Souza (2009) dos POAs apontados na literatura, tem merecido destaque o processo Fenton, pela sua eficiência, caracterizados pela reação entre o ativador o íon Fe^{2+} e o oxidante H_2O_2 na geração do radical hidroxila. Esse processo promove a degradação de poluentes como os orgânicos coloidais, que tem sua eficiência significativamente melhorada se o sistema for acrescido por radiação ultravioleta ou visível, passando a ser denominado de sistema foto-Fenton.

A relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ pode apresentar funções diferentes no tratamento. Se a quantidade de Fe^{2+} excede a de H_2O_2 , o tratamento apresenta efeito de coagulação química; caso contrário, o tratamento tem como efeito a oxidação química, que é o desejado (LANGE *et al.* 2006).

A presente pesquisa teve como objetivo avaliar de forma isolada e combinada os processos de coagulação/floculação, a ultrafiltração em membranas e o processo oxidativo avançado (POA) tipo foto-Fenton no tratamento de lixiviado de aterro sanitário municipal.

MATERIAIS E MÉTODOS

• Caracterização do lixiviado

O lixiviado utilizado na pesquisa foi coletado de um Aterro Sanitário da municipal do Estado do Paraná. O mesmo possui impermeabilização com geomembrana ⁽¹⁾ de um milímetro de espessura e o tratamento atual do lixiviado é realizado por três lagoas: lagoa anaeróbia, lagoa facultativa aerada (quatro aeradores ligados duas vezes ao dia por 10 minutos.) e a de polimento. Depois das lagoas o lixiviado é recirculado para o maciço de resíduos, como exigência da licença ambiental de operação. Em relação ao sistema de gestão dos RSU do município este possui média diária de coleta de 105,77 toneladas/dia (ano 2014), sendo constituído por 40% de matéria orgânica, 38% de materiais recicláveis e 22% de rejeitos. O aterro sanitário está em operação desde maio de 2011.

O lixiviado foi caracterizado para os seguintes parâmetros físico-químicos: pH, turbidez, cor aparente, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), sólidos totais (ST), sólidos suspensos totais (SST), condutividade, fósforo e metais. As análises físico-químicas realizaram-se em conformidade com o “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*” (APHA, 2005).

Para a determinação de metais, foi utilizado o espectrofotômetro de absorção atômica por chama (método FAAS), em equipamento Varian AA-220 equipado com lâmpada de cátodo oco como fonte de radiação. Na atomização foi utilizada chama composta por ar/acetileno ou óxido nitroso/acetileno, dependendo do elemento (metal) determinado. Na Tabela 1, estão descritos os parâmetros utilizados para cada elemento.

Tabela 1 – Parâmetros utilizados para análise de metais pelo método FAAS para cada elemento químico.

Elemento	Gases oxidante/combustível	Chama	Corrente (mA) ⁽²⁾	Comprimento de onda (nm) ⁽³⁾
Al	Óxido nitroso/acetileno	Redutora	10	309,3
Cd	Ar/acetileno	Oxidante	4	228,8
Cr	Ar/acetileno	Redutora	7	357,9
Cu	Ar/acetileno	Oxidante	4	324,7
Ni	Ar/acetileno	Oxidante	4	232,0
Pb	Ar/acetileno	Oxidante	5	217,0
Zn	Ar/acetileno	Oxidante	5	213,9

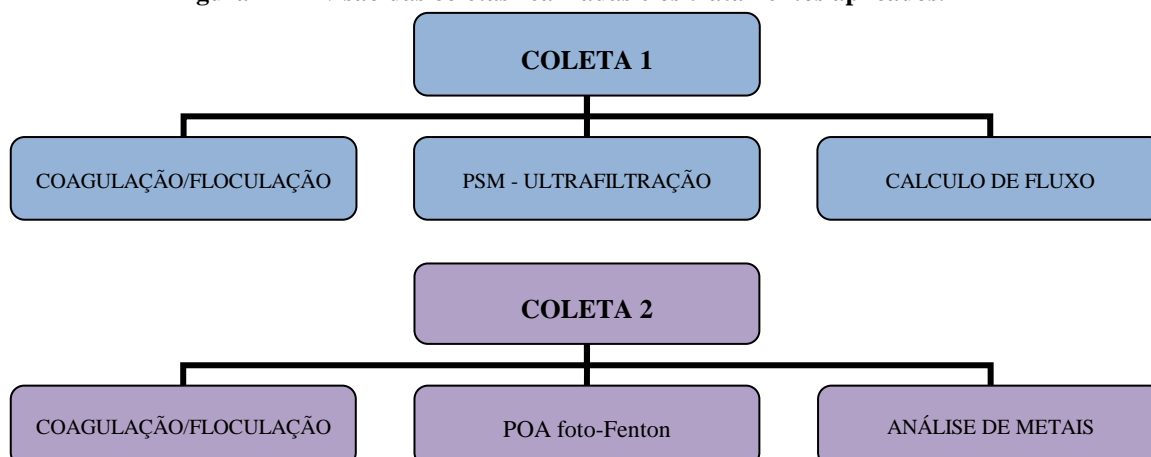
⁽¹⁾ Materiais poliméricos de baixíssima permeabilidade, utilizados em obras geotécnicas, de proteção ambiental e de transporte, com a principal função de barreira e desvio de fluxo de líquidos e gases.

⁽²⁾ miliampère

⁽³⁾ nanômetro

Nas Figuras 1 e 2 são apresentados os fluxogramas dos tratamentos empregados na pesquisa.

Figura 1 – Divisão das coletas realizadas e os tratamentos aplicados.



As amostras de lixiviado da COLETA 1 foram submetidas inicialmente ao tratamento por coagulação seguido de ultrafiltração com realização do cálculo de fluxo. Em seguida, na etapa de COLETA 2 de lixiviado foi aplicado o tratamento de coagulação seguido do processo oxidativo avançado do tipo foto-Fenton. Posteriormente, foi realizada a análise de metais.

Os ensaios de coagulação/floculação/sedimentação foram realizados em *jartest* MILAN® JT102 com seis jarros de 2L cada um, utilizando o coagulante tanino Acquapol OF 18 fazendo-se varredura nas seguintes dosagens: 40; 50; 60; 70; 80; 90; 100; 110 e 120 mg. L⁻¹, as quais foram testadas no pH natural do efluente (7-8). Para a coagulação o gradiente e o tempo de mistura rápida empregados foram de 500s⁻¹ e 1 minuto. Para a etapa de floculação o gradiente e o tempo de mistura lenta empregados foram 10s⁻¹ e 10 minutos. Após 30 minutos de sedimentação, foram coletadas as amostras para as análises físico-químicas. Na pesquisa, foi realizado ensaio na melhor condição operacional de coagulação e as amostras tratadas nesse processo (sobrenadante) foram submetidas aos processos subsequentes.

Nos experimentos na unidade experimental de ultrafiltração (UF) adquirida da empresa PAM Membranas Seletivas Ltda., utilizou-se como amostra o lixiviado bruto e o lixiviado pré-tratado na coagulação. A unidade piloto de UF era constituída de um reservatório de alimentação, bomba de alimentação, manômetros e módulos de membranas do tipo fibra oca de UF com área de filtração de 0,090m² e tamanho de poro de 50 KDA. Para o processo de filtração, foi fixada a pressão de 0,75 bar e o tempo de operação foi de 2 horas, coletando-se amostras de permeado a cada 20 minutos. Durante o tratamento na UF, a vazão de permeado foi medida para o cálculo do fluxo de permeado.

No processo foto-Fenton o reator fotoquímico utilizado foi confeccionado em borossilicato, com 300 mL de capacidade, equipado com refrigeração por meio de água e sistema de agitação magnética com irradiação proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 Watts, inserida na solução com auxílio de um bulbo de vidro Pyrex. Para esse processo, o pH do efluente foi ajustado para valores entre 2 e 3. As concentrações de H₂O₂ e Fe (II) foram de 200 e 15 mg/L, respectivamente. O peróxido de hidrogênio foi monitorado durante todo o processo através da reação com metavanadato de amônio (NH₄VO₃) e, na medida em que era consumido, era feita sua reposição.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

• Caracterização do lixiviado bruto

Na Tabela 2 são apresentados os resultados da caracterização do lixiviado na segunda coleta.

Tabela 2 – Parâmetros de caracterização do lixiviado bruto realizados na segunda coleta.

PARÂMETRO	UNIDADE	LIXIVIADO BRUTO
Turbidez	uT	110
Cor Aparente	uC	740
pH	-	7,74
Condutividade	µS/m	3,22
DQO	mg/L	548
DBO ₅	mg/L	41,6
ST	mg/L	1433
SST	mg/L	76
Fósforo	mg/L	0,76

O lixiviado bruto exibiu relação DBO₅/DQO de 0,076, que indicou baixa biodegradabilidade. Fator importante na escolha de qualquer tratamento biológico como uma técnica de depuração exclusiva. A amostra de lixiviado bruto apresentou valor de DQO relativamente baixo (548 mg/L) se comparado com outras caracterizações observadas na literatura, que apresentaram valores médios da ordem de 2.430 mg/L (GOMES, 2009). Acredita-se que tal valor deva-se às condições operacionais do aterro estudado. Esse valor de DQO representa um comportamento característico de um percolado de aterro estabilizado, cuja baixa biodegradabilidade sugere fortemente a presença de substâncias de elevado peso molecular, que são recalcitrantes (VENDRENNE, 2011).

- *Tratamento de lixiviado por coagulação COLETA 1*

Os resultados da caracterização do lixiviado bruto e após o processo de coagulação são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Caracterização do lixiviado bruto e após o tratamento por coagulação com Tanino Acquapol OF 18 em sua dosagem ótima de 80 mg/L.

PARÂMETRO	UNIDADE	BRUTO	TRATADO	REMOÇÃO
Turbidez (uT)	(uT)*	178	4,94	97,2 %
Cor Aparente (uC)	(uC)**	2790	233	91,6%
Cor Real (uC)	(uC)	1270	180	85,83%
pH		7,98	7,85	-
Condutividade	(µS/m)***	4,40	3,70	22%
DQO	(mg/L)	770	556	27,8%

*unidade de Turbidez

**unidade de Cor

*** microsiemens por metro

Observou-se que o processo de coagulação/floculação apresentou excelente eficiência de remoção dos parâmetros turbidez e cor (tanto real como aparente) do lixiviado. Menor remoção de condutividade, o que está associado ao fato da condutividade estar relacionada a componentes químicos presentes na fase dissolvida, sendo que a coagulação age principalmente na fase coloidal e particulada.

Pela baixa remoção de DQO de 27,8%, entende-se que a maior parte dos sólidos presentes no lixiviado corresponderam aos sólidos dissolvidos. No estudo de processos físico/químicos no tratamento de lixiviado, deve-se levar em consideração o efeito da força iônica que é elevada no lixiviado e faz com que os mesmos se liguem. Entretanto, se a quantidade de sólidos dissolvidos é muito grande, essa aproximação não é mais válida por essas partículas apresentarem tamanho muito pequeno, não tendo força iônica suficiente para se ligarem entre si e precipitarem no processo de coagulação (GOMES, 2009).

A precipitação química tem sido empregada visando à remoção de compostos orgânicos não biodegradáveis, método que envolve a adição de produtos químicos promovendo a remoção de substâncias dissolvidas (METCALF& EDDY, 2003). Dentre as vantagens de aplicação desse processo, destacam-se a alta capacidade de remoção e a simplicidade operacional (KURNIAWAN *et al*, 2006).

• *Tratamento de lixiviado por coagulação seguido de ultrafiltração*

Na Tabela 4, são apresentados os resultados do lixiviado pré-tratado na coagulação e após a etapa de ultrafiltração.

Tabela 4 - Caracterização do lixiviado bruto, pré-tratado na coagulação com Tanino Acquapol OF18 na dosagem de 80 mg/L e de amostra de permeado produzido na ultrafiltração tratando lixiviado previamente coagulado.

PARÂMETRO	LIXIVIADO BRUTO	LIXIVIADO COAGULADO	PERMEADO DA UF	% DE REMOÇÃO COAGULADO+UF
Turbidez (uT)	178	2,03	0,38	99,7%
Cor Ap (uC)	2790	315,8	159,5	94,3%
Cor Real (uC)	1270	312,1	158,6	87,5%
pH	7,98	8,6	8,5	-
Condutividade (µS/m)	4,4	3,8	3,4	22,72%
DQO (mg/L)	770	54,1	43,1	94,4%

Verificou-se que o processo de coagulação de forma isolada permitiu obtenção de elevados percentuais de remoção dos parâmetros estudados. Por sua vez, a ultrafiltração foi capaz de promover ótimo polimento final do efluente, sobretudo no que se refere à remoção de cor. A remoção de condutividade não foi satisfatória nos processos estudados, uma vez que, de fato, a fase dissolvida não é eficientemente removida nesses processos.

Obteve-se ótima remoção de DQO, atingindo o padrão de lançamento estipulado pela Resolução 086/13 do Conselho Estadual de Meio Ambiente do Paraná (CEMA), que estabelece que se tenha remoção mínima de 80%.

Na Tabela 5, são apresentados os valores usados para o cálculo de fluxo de permeado na membrana de ultrafiltração.

Tabela 5 – Valores usados para o cálculo de fluxo de permeado na membrana de ultrafiltração com amostra bruta e amostra pré-tratada por coagulação.

TEMPO (min)	FLUXO 1 (L/H.M²)*	FLUXO 2 (L/H.M²)	TEMPO 1 (ML/S)	TEMPO 2 (ML/S)
	COAGULADO	BRUTO	COAGULADO	BRUTO
20	40,89	33,35	0,1009	0,1846
40	39,6	28,51	0,1169	0,1906
60	39,6	23,39	0,1169	0,1872
80	38,35	21,36	0,1043	0,1710
100	34,2	21,6	0,0978	0,1403
120	34,2	20,98	0,1009	0,978

A partir dos tempos apresentados na tabela 5 e aplicados na equação (1), foi possível calcular os valores de fluxo da membrana para os efluentes, bruto e coagulado.

$$\text{Fluxo} = \frac{V}{t} \times \frac{3600}{1000} = \frac{x}{am}$$

equação (1)

Onde:

V : volume, no caso do presente trabalho foi usado 10 mL.

t : tempo de coleta descritos na tabela 3 como tempo 1- sobrenadante da coagulação e tempo 2 – efluente bruto.

am : área da membrana, 0,090 m², valor tabelado.

Na Figura 1 é apresentado o gráfico de fluxo de permeado na membrana de ultrafiltração.

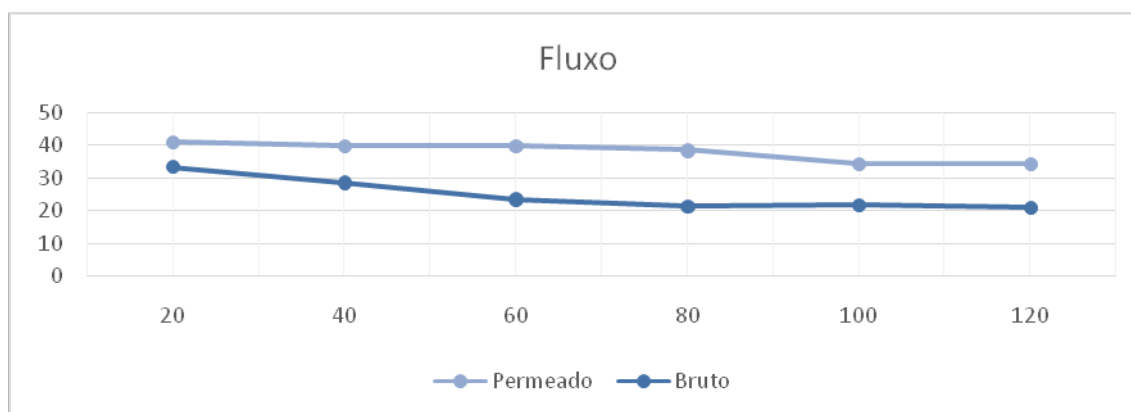


Figura 1 – Gráfico de fluxo de permeado na membrana de ultrafiltração dos efluentes bruto e do processo de coagulação.

O fluxo da membrana foi medido coletando-se o permeado em béqueres, em intervalos de tempo definidos, a cada 20 minutos, sendo possível comparar a permeabilidade da membrana de UF com ambos os afluentes (bruto e com pré-tratamento), bem como os efeitos da colmatção (saturação dos poros da membrana) pelos valores de fluxo. O fluxo do coagulado e do efluente bruto decaiu exponencialmente nos instantes iniciais de operação. Isso ocorre quando as partículas do efluente apresentam tamanho superior aos dos poros das membranas, ocorrendo o acúmulo de sólidos na superfície, iniciando a formação de colmatção da membrana.

Pode-se observar que a colmatção não ocorreu com a mesma intensidade no decorrer do tempo quando o efluente passou pelo pré-tratamento. O fluxo médio da membrana para o efluente pré-tratado foi de 37,81 L/m².h e para o bruto 24,86 L/m².h, o que apontou que o tratamento que antecedeu a ultrafiltração foi eficiente, pois houve aumento do fluxo de permeado na membrana e reduziu-se a colmatção dos poros devido ao fato da redução prévia dos sólidos presentes.

- *Ensaio de coagulação COLETA 2*

Na tabela 6, são apresentados os resultados referentes à caracterização do lixiviado bruto e após o tratamento por coagulação com Tanino Acquapol OF 18 na dosagem ótima de 70 mg/L.

Tabela 6– Caracterização das amostras de lixiviado bruto e após o tratamento por coagulação.

PARÂMETRO	LIXIVIADO BRUTO	LIXIVIADO APÓS COAGULAÇÃO	REMOÇÃO %
Turbidez (uT)	110	3,10	97,2 %
Cor Aparente (uC)	740	62	91,6%
pH	7,74	7,80	-
Condutividade (µS/m)	3,22	3,19	-
DQO (mg/L)	548	68	87%
DBO ₅ (mg/L)	41,6	.*	-
ST (mg/L)	1433	1371	4,32%
SST (mg/L)	76	4	94,7%
Fósforo (mg/L)	0,76	0,12	84,2%

.* Análise não realizada.

A partir dos dados apresentados na Tabela 6 observou-se que o processo de coagulação foi bastante eficiente na remoção de turbidez, cor aparente, DQO, SST e fósforo (a quantidade de fósforo obtida no efluente não era significativa). Já para os sólidos, que se encontravam na fase dissolvida, a remoção foi baixa, considerando-se que esses não são eficientemente removidos na coagulação, e sim, por outros processos como adsorção, troca iônica e osmose reversa.

- *Ensaio de coagulação seguido de processo foto-Fenton*

Na Tabela 7 está presente a caracterização do efluente gerado no POA submetido à amostra de lixiviado tratado por coagulação (sobrenadante do *jarrest*). Coletaram-se amostras do POA em dois tempos: 1 e 2 horas.

Tabela 7 – Caracterização das amostras de efluente gerado no Processo Oxidativo Avançado submetido à amostra de lixiviado pré-tratado por coagulação.

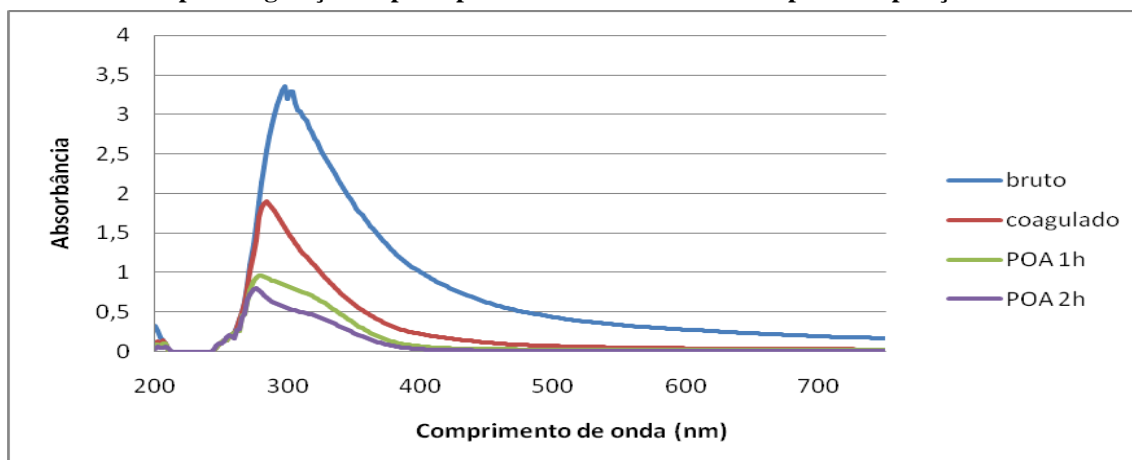
PARÂMETRO	AMOSTRA DE LIXIVIADO PRÉ-TRATADO POR COAGULAÇÃO	POA 1H	POA 2H
Turbidez (uT)	3,10	1,73	0,78
Cor Aparente (uC)	62	46	12
pH	7,8	.*	2,23
DQO (mg/L)	68	.*	57
DBO (mg/L)	41,6	.*	12

.* parâmetros não foram monitorados para coleta feita em 1h.

Notou-se (tabela 7) que a implementação do POA permitiu reduzir ainda mais as concentrações de partículas (turbidez e cor), assim como da matéria orgânica presente no lixiviado. Em duas horas de tratamento com o POA foi possível reduzir ainda mais as concentrações de poluentes.

Na Figura 2, estão representados os perfis espectrofotométricos das amostras: de lixiviado bruto, lixiviado tratado por coagulação e após o processo foto-Fenton, respectivamente.

Figura 2 – Acompanhamento espectrofotométrico no UV/VIS para as amostra de lixiviado bruto, lixiviado tratado por coagulação e após o processo foto-Fenton nos tempos de exposição de 1 e 2 horas.



A partir da Figura 2 observa-se que houve redução do perfil espectrofotométrico para os comprimentos de onda entre 200 e 750 nm demonstrando que todos os tratamentos estudados contribuíram tanto para a remoção da cor quanto na remoção de material orgânico. A redução espectral foi ainda maior quando associado ao POA. A redução da linha espectral na região do visível, compreendida entre 350 e 750 nm, relevou considerável redução de cor na coagulação com o POA. A redução de matéria orgânica foi ainda mais pronunciada, ao se observar a linha espectral abaixo de 350 nm (região do UV) obtida quando os processos de coagulação e POA foram associados.

A coagulação se mostrou necessária no início do POA, propiciando melhores resultados ao processo foto-Fenton, já que a luz UV deve penetrar através da solução de reação. Já que a presença de partículas impedem a passagem de luz até as espécies reativas, afetando a eficiência de remoção dos poluentes. Além disso, as substâncias húmicas são consideradas sequestradores de radicais hidroxila (VEDRENNE, 2011).

Na Tabela 8, são apresentados os resultados das análises de metais presentes nos efluentes: bruto, coagulado e resultante da coagulação após o POA.

Tabela 8 - Análise de metais presentes nos efluentes: bruto, coagulado e permeado da coagulação pós POA.

CONCENTRAÇÃO DE METAIS (MG/L)							
AMOSTRA	Cr	Cd	Pb	Ni	Zn	Fe	Al
Bruto	ND	0,092	0,16	ND	ND	0,793	ND
Coagulado	ND	0,071	0,15	ND	ND	ND	ND
POA 1	ND	0,063	0,36	ND	0,2159	7,93	ND
VMP**	0,5	0,2	0,5	2,0	5,0	15,0	0,2

*ND = não detectado.

**Valores máximos permitidos para lançamento de efluentes determinados pela Resolução Conama 430/11.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 8, as concentrações dos metais Pb, Zn e Fe sofreram aumento de 125%, 22% e 900%, respectivamente, após o processo POA 1 (coagulação + processo foto-Fenton), mas ainda atendem a legislação vigente.

A concentração de metais como Fe, Mn, Zn, Cu, Pb e Cd pode se elevar devido ao ambiente ter se tornado ácido, o que permite a solubilização dos íons metálicos. Já o aumento na concentração de Fe explica-se pela adição da solução catalisadora Fe^{2+} usado no processo foto-Fenton (GOMES, 2009).

O mecanismo de remoção, que reduz a concentração de metais pesados envolve sua adsorção ao hidróxido de ferro $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$, que é concorrente com a geração de íons $(\bullet\text{OH})$ pela reação de foto-Fenton.

O lodo que se forma durante o processo foto-Fenton é capaz de remover os metais pesados através de adsorção, se estes estiverem presentes no efluente na forma solúvel (VENDRENNE, 2011). No entanto, não houve produção de lodo no processo.

TELLES-BENATTI *et al.* (2009) demonstraram que o tratamento de efluentes que contenham metais pesados como Cd, Pb, Hg, ou Cr através de POA é retido e/ou removido do efluente por precipitação na fase de formação do lodo.

No final do processo faz-se necessário que se realize uma reação de neutralização, ajustando o pH do efluente na faixa de 6 a 9, para garantir a precipitação de hidróxido de ferro, o que possibilita a remoção de metais pesados. Para que esse processo ocorra pode-se fazer a adição de cal (LANGE *et al.*, 2006).

Como durante todo o processo de oxidação não foi observada a formação de lodo, infere-se que os metais presentes não sofreram precipitação, tornando-se persistentes ao tratamento, o que explica a sua baixa remoção no final do processo combinado.

CONCLUSÕES

Os processos estudados proporcionaram resultados muito promissores no tratamento de lixiviado de aterro sanitário. Observou-se que, quando o processo de coagulação foi associado com a ultrafiltração, obtiveram-se remoções de 99,7%, 87,5% e 94,4% de turbidez, cor verdadeira e DQO, respectivamente. Na configuração em que se combinou a coagulação com o POA, as concentrações residuais de turbidez, cor, DQO e DBO foram de 0,78 uT, 12 uC, 57 mg.L^{-1} e 12 mg.L^{-1} . A qualidade dos efluentes gerados nos tratamentos estudados permitiu o atendimento a padrões de emissão restritivos ou a diferentes finalidades de reúso.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação Araucária pelo auxílio financeiro para participação neste evento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMARAL, M.C.S. *Caracterização de lixiviados empregando parâmetros coletivos e identificação de compostos*. 270. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais (EE/UFMG), Belo Horizonte, 2009.
2. APHA/AWWA/WEF. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21. Ed. Washington, DC: APHA, 2005.
3. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1992) NBR 8419 – *Apresentação de Projetos de Aterros Sanitários de Resíduos Sólidos Urbanos*.
4. BRASIL. Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. Conselho Nacional do Meio Ambiente: CONAMA, Brasília, DF, maio de 2011.
5. CASTILHOS JUNIOR, A.B. *et al.* Principais processos de degradação de resíduos sólidos urbanos. In: CASTILHOS JUNIOR, A.B. (Org.). *Resíduos sólidos urbanos: aterro sustentável para municípios de pequeno porte*. Rio de Janeiro: Rima/ABES, 2010. p. 143-197.
6. CASTRO-SILVA, M. A. *Microrganismos associados ao tratamento de águas de abastecimento com coagulante orgânico vegetal*. Revista Estudos de Biologia, v.26, n. 54, p. 21-27, 2004.
7. CHERYAN, M., RAJAGOPALAN, N., 1998, *Membrane processing of oily streams. wastewater treatment and waste reduction*. Journal of Membrane Science, v. 151, n.1, pp.13-18.
8. CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução Cema nº 086, de 02 de abril de 2013
9. GOMES, L. P. (Coord). *Resíduos sólidos: estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições*. Rio de Janeiro. : ABES-PROSAB. 2009. v. 3, p. 97-138.

10. HEYER, K.U.; STEGMANN, R. *Leachate management: generation, collection, treatment and costs*. In: INTERNATIONAL SEMINAR PRESENT AND FUTURE OF MSW LANDFILLING, de 24 a 26 de junho, Cittadella, Italy, Proceedings Edizioni Euro Waste, 1998.
11. KJELDSEN, P. et al. *Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review critical reviews in environmental science and technology*. Journal of Membrane Science. v. 4, n. 32, p. 297-336, 2002.
12. KURNIAWAN, T.A.; LO, W.; CHAN, G.Y.S. *Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate*. Journal of Hazardous Materials, n. 28, p. 80-100, 2006.
13. LANGE, L.C. et al. *Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário por Processo Oxidativo Avançado Empregando Reagente Fenton*. 2006. ABES vol.11 – nº2 – abr/jun, pg 175-183.
14. MARTINEZ, F. *Resinas de taninos vegetais para a remoção de metais*. Universidade de Havana, Cuba, 1997.
15. METCALF & EDDY. *Waste engineering: Treatment and reuse*. 4. ed. Boston: McGraw-Hill, 2003.
16. MORAES, L. C. K. *Estudo da Coagulação e Ultrafiltração para Produção de Água Potável*. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – UEM.
17. NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. Journal of Harzadous Materials, 28, p. 33-50, 2003.
18. POVINELLI, J.; ALEM SOBRINHO, P. Introdução. In GOMES, L.P. (Coord.) (2009) *Resíduos Sólidos: Estudos de Caracterização e Tratabilidade de Lixiviados de Aterros Sanitários para as Condições Brasileiras*, ISBN 978-85-7022-163-6, PROSAB - ABES, Rio de Janeiro, RJ, 2009, 360 p.
19. SOUTO, G.D.B., POVINELLI, J. *Resíduos sólidos*. In: ASHBY, M.F. *Engenharia ambiental: conceitos, tecnologia e gestão*. Rio de Janeiro: Elsevier, 2013. p.565-588.
SOUZA, K. V. *Desenvolvimento de espécies de ferro imobilizadas em matrizes poliméricas e sua utilização na remediação de resíduos industriais*. 2009. P 20-23.
20. SRIJAROONRAT, P., JULIEN, E., AURELLE, Y., 1999. *Unstable secondary oil/water emulsion treatment using ultrafiltration: fouling control by backflushing*. Journal of Membrane Science, v. 159, pp.11-20.
21. TEIXEIRA, C. P. A e JARDIM, W.F. *Processos Oxidativos Avançados*. Caderno Temático. v 3. Unicamp. pg 1-84. 2014.
22. TELLES-BENATTI, C. et al. *Characterization of solids originating from the Fenton's process*. Journal of Hazardous Materials. 163 (2009), pg 1246-1253.
23. VENDRENNE, M. et al. *Characterization and detoxificação of a mature landfill leachate using a combined coagulation-flocculation/photo Fenton treatment*. Journal of Hazardous Materials. 205-206 (2011), pg 208-215.