

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

CENTRO DE TECNOLOGIA

ESCOLA DE QUÍMICA – QUÍMICA INDUSTRIAL



Projeto Final

***Utilização de Processos Físico-Químicos no
Tratamento do Lixiviado de Aterro Sanitário***

João Olímpio Mendes

Bruno Machado

Rio de Janeiro, 17/09/2008

UTILIZAÇÃO DE PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS NO TRATAMENTO DO LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

João Olimpio Mendes

Bruno Machado

Monografia em química industrial submetida ao corpo docente da Escola de Química, como parte de requisito necessário para à obtenção de grau de químico industrial.

Aprovado por:

Camille Ferreira Mannarino

Lidia yokoyama

Ubiratan Amorim da silva

Orientado por:

Flavia valeria da Fonseca

Juacyara Carbonelli Campos

Rio de janeiro, setembro de 2008

Resumo de projeto final apresentada à Escola de química como parte dos requisitos necessários para a conclusão do curso de química industrial

UTILIZAÇÃO DE PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS NO TRATAMENTO DO LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

João Olimpio Mendes

Bruno Machado

Setembro de 2008

Orientadores responsáveis: Juacyara Carbonelli Campos

Flavia Valéria da Fonseca

Aterro Metropolitano de Gramacho contém alta concentração de material orgânico, tanto na forma dissolvida, quanto em suspensão coloidal. A matéria orgânica presente é recalcitrante e de baixa biodegradabilidade. A DQO do lixiviado esta na ordem de 3302 mg/L. O presente trabalho tem como objetivo comparar a utilização de diferentes tecnologias (coagulação/floculação e Reativo de Fenton) como tratamento primário do lixiviado do Aterro Metropolitano de Gramacho (RJ), bem como um levantamento econômica dos dois métodos. Através dos resultados experimentais verificou - se que o tratamento primário através de coagulantes químicos (cloreto férrico e sulfato de alumínio) apresenta remoções efetivas da parte do material orgânico (26% para FeCl_3 e 28% para $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$). O reagente de fenton mostrou ter uma boa eficiência na remoção da matéria orgânica, representado pelo parâmetro DQO (remoções de 78,01% e de 37,81%, para a maior e menor concentração, respectivamente). Do ponto de vista econômico a melhor opção para se tratar grandes volumes de lixiviado seria a utilização do cloreto férrico com polieletrólito FX-AS7, já que se mostrou a alternativa com melhor custo-benefício.

SUMÁRIO:

1) INTRODUÇÃO:.....	1
2) REVISÃO BIBLIOGRÁFICA:.....	5
2.1) Caracterização do Lixiviado:.....	5
2.2) Parâmetros de Qualidade:.....	7
2.3) Impactos Causados pelo Lixiviado:.....	7
2.4) Tratamento de Lixiviado:.....	8
2.4.1) Recirculação do Lixiviado:.....	11
2.4.2) Coagulação Química:.....	11
2.4.3) Reagente de Fenton:.....	13
2.4.3.1) Variáveis do Processo:.....	14
2.5) Aterro Metropolitano de Gramacho:.....	15
2.5.1) Histórico do Tratamento de Lixiviado:.....	17
2.5.2) Estação de Tratamento de Lixiviado:.....	17
3) MATERIAIS E MÉTODOS :	21
3.1) Coleta e Preservação da Amostra:	22
3.2) Determinação do pH:.....	22
3.3) Determinação da DQO.....	22
3.4) Determinação da Turbidez:	22
3.5) Determinação do Cloreto :	23
3.6) Coagulação /Floculação.....	24
3.6.1) Otimização do pH:	25
3.6.2) Otimização de Coagulantes:.....	25
3.6.3) Otimização de Polieletrólitos:.....	25
3.6.4) Métodos Analíticos:.....	25
3.6.5) Reativo de Fenton.....	26
4) RESULTADOS E DISCUSSÃO:.....	28
4.1) Coagulação/Floculação:.....	28
4.2) Reativo de Fenton:.....	34
5) CONCLUSÃO:.....	37

6) BIBLIOGRAFIA:	39
-------------------------------	-----------

INDICE DE FIGURAS:

FIGURA 1: percentual de distribuição de lixo no Brasil.....	1
FIGURA 2: Seleção de processos para tratamento de lixiviado.....	10
FIGURA 3: Aterro Metropolitano de Gramacho.....	17
FIGURA 4: Tratamento do lixiviado etapa primaria:	19
FIGURA 5: Tratamento do lixiviado etapa secundaria	20
FIGURA 6: Tratamento do lixiviado etapa terciária.....	20
FIGURA 7: Resultados de DQO e turbidez nos ensaios de coagulação/floculação variando o pH e utilizando como coagulante o cloreto férrico	29
FIGURA 8: Resultados de DQO e turbidez nos ensaios de coagulação/floculação variando o pH e utilizando como coagulante o sulfato de alumino:	29
FIGURA 9: Resultados de DQO e turbidez nos ensaios de coagulação/floculação variando a concentração de cloreto férrico em pH 6:	30
FIGURA 10: Resultados de DQO e turbidez nos ensaios de coagulação/floculação variando a concentração de sulfato de alumínio em pH 4	31
FIGURA 11: Resultados de DQO e turbidez nos ensaios de coagulação/floculação variando a concentração de FSX-C7 e FSX-A7, nas condições ótimas de pH (6) e concentração de cloreto férrico (500 mg/L)	35
FIGURA 12: Resultados de DQO e turbidez nos ensaios de coagulação/floculação variando a concentração de FSX-C7 e FSX-A7, nas condições ótimas de pH (4) e concentração de sulfato de alumínio (500mg/L).....	33
FIGURA 13: eficiência da remoção de matéria orgânica em função do tempo ($[H_2O_2] = 20,1 \text{ g/L}$ e $[Fe^{2+}] = 4,02 \text{ g/L}$).....	35

FIGURA 14: eficiência da remoção de matéria orgânica em função do tempo ($[H_2O_2] = 7,02 \text{ g/L}$ e $[Fe^{2+}] = 1,34 \text{ g/L}$).....36

Índice de tabelas

TABELA 1: Parâmetros para a caracterização dos poluentes no lixiviado.....	5
TABELA 2: Íons que podem ser encontrados no lixiviado e possíveis fontes	7
TABELA 3: Descrição dos produtos utilizados nos ensaios de bancada.....	24
TABELA 4: Caracterização do lixiviado do aterro metropolitano de Gramacho	28

1 – INTRODUÇÃO

Atualmente, em nível mundial, são gerados 30 bilhões de toneladas de lixo por ano (IBGE, 2003). Embora a tendência seja a redução da taxa de crescimento populacional, há uma evolução dos padrões de produção e consumo de bens. Segundo a Pesquisa Nacional de Saneamento Básico do IBGE (2000), são coletadas diariamente no Brasil 228.413 toneladas de resíduos por dia. Sendo cerca de 51.000 toneladas encaminhadas para lixões, 85.000 para aterros controlados, 83.000 para aterros sanitários, 9.000 para reciclagem e compostagem e 1.000 toneladas são incineradas (Figura 1).

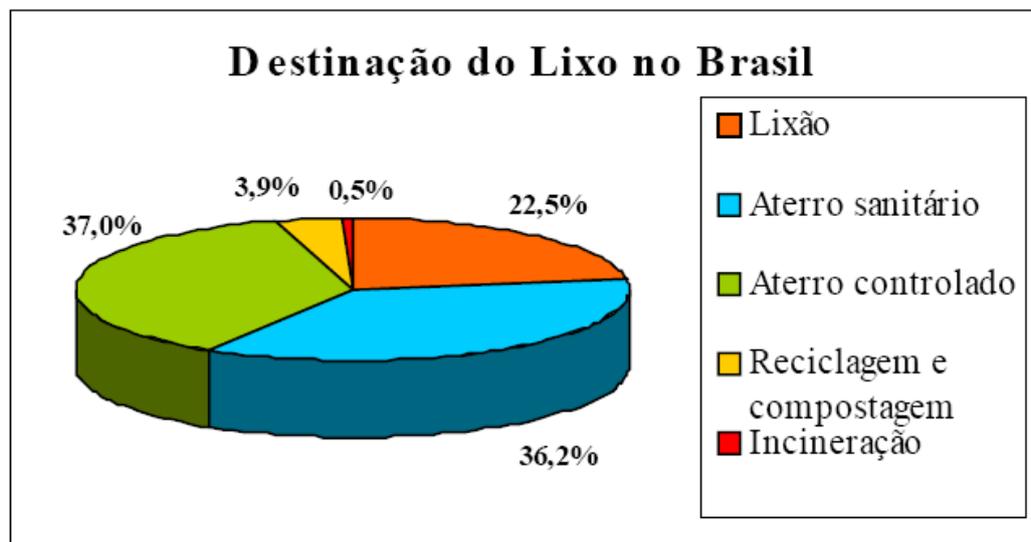


Figura 1: Percentual de distribuição de lixo no Brasil, (IBGE, 2000)

A quantidade do lixiviado (também conhecido como chorume ou percolato) gerado em aterros é decorrente da percolação de líquidos de origem externa: água de chuva, escoamento superficial, águas subterrâneas, fontes e da decomposição dos resíduos orgânicos, através das camadas do aterro. Devido às suas características, o lixiviado deve

ser tratado antes de ser lançado no meio ambiente, evitando-se assim maiores riscos de contaminação do solo, das águas subterrâneas e superficiais, com sérias conseqüências para a saúde pública.

Quando o lixo presente no aterro entra em decomposição, se forma o lixiviado. Ele é originário de duas diferentes fontes:

- Da umidade natural do lixo, aumentando no período chuvoso.
- Durante a decomposição do resíduo.

O lixiviado pode ser considerado como um efluente complexo que pode conter compostos orgânicos (ácidos orgânicos, substâncias húmicas, solventes, álcoois, fenóis, compostos aromáticos, pesticidas, entre outros), metais potencialmente tóxicos (Cd, Zn, Cu, Pb) e muitos outros íons (NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Cl^- , S^{2-} , HCO_3^- , etc.). A composição do lixiviado varia em função do tipo de solo utilizado como cobertura dos resíduos, do tipo de lixo depositado, das condições climáticas, da época do ano, da hidrogeologia e da idade do aterro: lixiviados de aterros antigos são caracterizados por possuírem uma grande quantidade de moléculas orgânicas persistentes, altos índices de Demanda Química de Oxigênio (DQO), amônia e alcalinidade e baixas biodegradabilidade e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO). Por exemplo, se o lixiviado é coletado durante a fase ácida, o pH será baixo, porém parâmetros como DBO_5 , COT (carbono orgânico total), DQO, nutrientes e metais pesados deverão ser altos. Contudo durante a fase metanogênica o pH varia entre 6,5 e 7,5 e os valores de DBO_5 , COT, DQO e nutrientes serão significativamente menores (HAMADA E MATSUNAGA, 2000).

Se não forem adequadamente aplicadas as técnicas de impermeabilização e drenagem, ou se por motivo acidental ou planejamento inadequado do aterro o lixiviado “in natura” alcançar as águas subterrâneas ou superficiais, dar-se-ão sérios problemas de caráter sanitário e ambiental. O lixiviado apresenta ainda um grande desafio na elaboração

dos projetos de aterros sanitários, uma vez que suas características se alteram em função das características dos resíduos dispostos no aterro e, principalmente, com a idade do aterro. A variabilidade das características do lixiviado de diferentes aterros e de áreas com idade de aterramento diferentes exigem que os métodos de tratamento sejam adaptáveis às variações de qualidade e de volume.

Os primeiros estudos desenvolvidos com o objetivo de tratamento do lixiviado gerado no aterro foram executados em 1992. Os resultados obtidos, através de monitoramento, indicaram que a camada de solo da base do aterro é predominantemente de argila orgânica mole, com muita baixa permeabilidade, de aproximadamente 10^{-7} cm/s, a qual sobre pressão diminui para 10^{-9} cm/s (COPPE/UFRJ, 1994). A presença da camada de argila orgânica evitou grandes danos ambientais durante este período, na área utilizada como solo para depósito de resíduos. Mesmo considerando-se as contaminações superficiais do aterro para poluir os rios Iguaçú, Sarapuí e a Baía de Guanabara, existem muitos riscos de contaminação de águas subterrâneas. O fato é que a presença de argila reduziu os custos de implantação do aterro, e reduz a necessidade da remoção dos resíduos acumulados ou da necessidade da aplicação de uma manta plástica impermeável para a remediação *in situ*.

Em janeiro de 1997 foi iniciado o processo de recirculação do lixiviado no aterro através de caminhões pipa, com capacidade de 15 m^3 , especialmente preparados com regadores horizontais que irrigam as pistas. Esta recirculação contribui para a diminuição de particulados na atmosfera na área do aterro, e causa a evaporação do lixiviado, diminuindo o seu volume no aterro.

Outra metodologia foi aplicada em fevereiro de 1997. Concluída em julho do mesmo ano, constava de: cata-vento que através do bombeamento diurno recalca parte do lixiviado para um tanque de dolomita para a retirada da amônia em alta concentração; tanque de equalização para homogeneização do lixiviado; sistema de vertedores para os registros de vazão; duas lagoas aeróbias para atuarem como tanques de aeração;

decantador para a separação final do lodo e do efluente tratado a ser decantado nos corpos hídricos. Após a fase de aclimação, o tratamento biológico não estava apresentando remoção de DQO do efluente tratado. A dificuldade em se tratar o lixiviado é explicada pelo fato deste ser um efluente de características variáveis, visto que o lodo sobrevivia timidamente ao lixiviado, não apresentando atividade biológica necessária para biodegradar os compostos orgânicos.

Durante o período de 1992 a 1998 quatro campanhas de caracterização do lixiviado foram executadas com o objetivo de caracterização do lixiviado gerados pelo aterro (COPPE/ UFRJ, 1992; GEOPROJETOS, 1995; HIDROQUÍMICA, 1997; TECMA, 1998). A Tabela 1 apresenta os principais parâmetros de poluentes de caracterização do lixiviado obtidos pelos estudos.

Tabela 1 - Principais parâmetros para a caracterização dos poluentes no lixiviado obtidos.

Parâmetros	COPPE/UFRJ - 1992			GEOPROJETOS - 1995			HIDROQUÍMICA - 1997			TECMA - 1998		
	Mínimo	Médio	Máximo	Mínimo	Médio	Máximo	Mínimo	Médio	Máximo	Mínimo	Médio	Máximo
Cloreto, mg Cl/L	4320	8169	15540	-	-	-	-	-	-	1594	3534	4465
DBO, mg O ₂ /L	358	468	580	-	3232	-	170	857	1920	51	494	1636
DQO, mg O ₂ /L	5710	6924	9590	-	8805	-	740	3792	5220	1344	2694	4200
pH	8.1	8.3	8.5	-	7.9	-	8.0	8.2	8.4	7.7	8.0	8.3
STD, mg/L	13700	24575	45138	-	-	-	-	-	-	3582	8240	11200
SDV, mg/L	3137	5881	10280	-	-	-	-	-	-	508	1240	1600
Sulfatos, mg SO ₄ /L	1540	1871	2200	-	-	-	-	-	-	70	500	3013

O presente trabalho tem como objetivo comparar a utilização de diferentes tecnologias (coagulação/floculação e Reativo de Fenton) como tratamento primário do lixiviado do Aterro Metropolitano de Gramacho (RJ). E

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO

O lixiviado é originado a partir da degradação dos resíduos e da percolação da água da chuva no lixo, a qual dissolve os compostos orgânicos e inorgânicos. A decomposição biológica do lixo produz gás e lixiviado, cuja característica depende, fundamentalmente, da qualidade do resíduo disposto e da fase em que o processo se encontra. De forma geral, o processo de decomposição do lixo se dá em três fases: a aeróbia, a acetogênica e, por último, a metanogênica (IPT/CEMPRE, 2000).

Na primeira fase há uma grande liberação de calor e o lixiviado produzido nesta fase apresenta elevadas concentrações de sais de alta solubilidade, inclusive alguns contendo metais. Os microrganismos aeróbios, ou seja, aqueles que utilizam oxigênio na decomposição de matéria orgânica dão início à decomposição do lixo. Esta fase é relativamente curta, durando em média um mês, uma vez que a quantidade limitada de oxigênio presente no meio é consumida rapidamente (IPT/CEMPRE, 2000).

Após a diminuição da quantidade de oxigênio, começam a predominar microrganismos anaeróbios facultativos, ou seja, aqueles que preferencialmente não usam o oxigênio no metabolismo, podendo, porém utilizá-lo. Esses microrganismos são chamados de bactérias acetogênicas. Essas bactérias convertem o material orgânico particulado em dissolvido a partir do processo de hidrólise. Em seguida dá-se o processo fermentativo. Durante esta segunda fase, que pode perdurar por alguns anos, são produzidos compostos orgânicos simples e de alta solubilidade, principalmente ácidos graxos voláteis, como o ácido acético, e também amônia. Estes ácidos se misturam com a água percolada pela massa de lixo, fazendo com que o pH do lixiviado caia consideravelmente, para valores que podem variar de 4 a 6. Nesta fase, em geral a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) é alta (IPT/CEMPRE, 2000).

Na terceira e última fase, os compostos orgânicos formados na fase acetogênica começam a ser consumidos por microrganismos estritamente anaeróbios, denominados arqueas metanogênicas. Com o consumo dos ácidos voláteis, o valor do pH volta a subir, favorecendo o aparecimento desses organismos que se desenvolvem preferencialmente em meios com pH próximo ao neutro (7,0). As arqueas metanogênicas transformam os compostos orgânicos em metano (CH_4) e gás carbônico (CO_2). Nesta última fase, a DBO tende a diminuir (IPT/CEMPRE, 2000).

A qualidade do percolato produzido depende diretamente do tipo de resíduo depositado, do regime pluviométrico da região e da idade e tipo de operação do aterro. Esses fatores fazem com que parâmetros tais como DQO, DBO e pH variem bruscamente de um aterro para outro e até mesmo no mesmo aterro.

O lixiviado apresenta grande variabilidade nos valores de DQO (de 800 a 18.000 mgO_2/L) e DBO (176 a 10.000 mgO_2/L). O pH, a DQO e a DBO vão depender da idade do aterro. Em geral, aterros mais antigos têm pH mais alto, enquanto que os mais novos apresentam valores de pH mais baixos. A relação DQO/DBO é também menor em aterros mais jovens (RODRIGUES, 2004).

Outra característica do lixiviado é a sua alta toxicidade ($\text{C}_{50}=4$), pois apresenta altos teores de amônia, cloretos, matéria orgânica resistente e alguns metais. A toxicidade deste efluente é nociva, não só para os organismos naturais dos ecossistemas, mas também para as bactérias utilizadas na degradação e estabilização de substratos. Os aterros que já receberam resíduos industriais podem gerar lixiviados com a presença de metais pesados, embora a maioria deles precipite na presença de sulfetos em pH baixo (Tabela 2).

Tabela 2: Íons que podem ser encontrados no lixiviado e possíveis fontes (BILA, 2000).

Íons	Fontes
$Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}$	Material orgânico, entulhos de construção, cascas de ovos
$PO_4^{3-}, NO_3^-, CO_3^{2-}$	Material orgânico
Al^{3+}	Latas descartáveis, cosméticos, embalagens laminadas em geral
$Cu^{2+}, Fe^{2+}, Sn^{2+}$	Material eletrônico, latas, tampas de garrafas
Hg^{2+}, Mn^{2+}	Pilhas comuns e alcalinas, lâmpadas fluorescentes
$Ni^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}$	Baterias recarregáveis (celular, telefone sem fio, automóveis)
$As^{3+}, Sb^{3+}, Cr^{3+}$	Embalagens de tintas, vernizes, solventes orgânicos
Cl^-, Br^-, Ag^+	Tubos de PVC, negativos de filmes e raio-X

2.2 – PARÂMETROS DE QUALIDADE

Parâmetros de qualidade são grandezas que indicam as características da água, dos esgotos e dos corpos d'água. Os parâmetros são de natureza física, química ou biológica. Não se deve confundir os termos parâmetros e padrão de qualidade. Enquanto o primeiro tem o conceito acima anunciado, o padrão constitui uma faixa que não deverá ser excedida.

No campo do tratamento de lixiviado os parâmetros de qualidade mais utilizados são aqueles relacionados com as exigências legais, tais como: turbidez, pH, DQO e DBO.

2.3 – IMPACTOS CAUSADOS PELO LIXIVIADO

O impacto produzido pelo lixiviado sobre o meio ambiente está diretamente relacionado com sua fase de decomposição. O lixiviado de aterro novo é caracterizado por pH ácido, alta DBO₅, alto DQO e diversos compostos potencialmente tóxicos. Com o passar dos anos há uma redução significativa da biodegradabilidade devido à conversão, em gás metano e CO₂, de parte dos componentes biodegradáveis.

O lixiviado pode conter altas concentrações de compostos orgânicos originados da degradação de substâncias que facilmente são metabolizadas como carboidratos, proteínas e gorduras. Por apresentar substâncias altamente solúveis, o lixiviado pode contaminar as águas do subsolo nas proximidades do aterro. A presença do lixiviado em águas subterrâneas pode ter conseqüências extremamente sérias para o meio ambiente e para a saúde pública por apresentar compostos altamente tóxicos, reduzir a quantidade de oxigênio dissolvido no meio aquático e conter microorganismos patogênicos. Devido à movimentação dos lençóis freáticos o lixiviado pode ainda dispersar-se e atingir poços artesianos.

2.4 – TRATAMENTO DO LIXIVIADO

O tratamento do lixiviado tem se tornado cada vez mais importante na medida em que novos aterros sanitários são construídos de acordo com a legislação vigente. Esta relevância está associada à grande quantidade de lixiviado captada pelo sistema de drenagem nos aterros com liners eficientes e com sistemas de drenagem efetivamente projetados.

Devido às variantes de tratamento para os diferentes componentes químicos do lixiviado, não deve ser surpresa a existência de diversas alternativas. Estas alternativas de tratamento incluem processos biológicos aeróbios e anaeróbios e métodos físicos e químicos. Acrescenta-se ainda a possibilidade de recirculação do lixiviado para o aterro, como forma parcial de tratamento e posteriormente, a aspersão do lixiviado sobre o solo como forma de disposição final.

Forgie (1988), sugere um critério para permitir a decisão na seleção de processos. Quando o lixiviado apresentar DQO elevada (acima de 10.000 mg/l), baixa concentração de nitrogênio amoniacal e uma relação DBO/DQO entre 0,4 e 0,8, e uma concentração significativa de ácidos graxos voláteis de baixa massa molar, o tratamento pode ser efetuado por ambos os processos, ou seja, anaeróbio e aeróbio. O tratamento físico-químico neste caso não é indicado.

Quando o lixiviado não apresenta as características representativas de um aterro novo, com DQO entre 1.500 e 3.000 e relações DBO/DQO menor que 0,4, presume-se que houve um decréscimo significativo de sua fração orgânica biodegradável. Neste caso, espera-se também uma elevada concentração de nitrogênio amoniacal. Isto significa que, tanto o tratamento aeróbio como anaeróbio podem ser limitados na remoção desses compostos orgânicos. Porém para remoção do nitrogênio amoniacal, o tratamento aeróbio pode ser indicado, auxiliando inclusive na remoção de DBO remanescente. (REF)

Quando a relação DBO/DQO tornar-se muito baixa, inferior a 0,1, a provável concentração de ácidos graxos voláteis será muito baixa, o que indicaria referencialmente um processo físico-químico. A Figura 2 apresenta um esquema simplificado do tratamento do lixiviado levando em consideração as características do lixiviado.

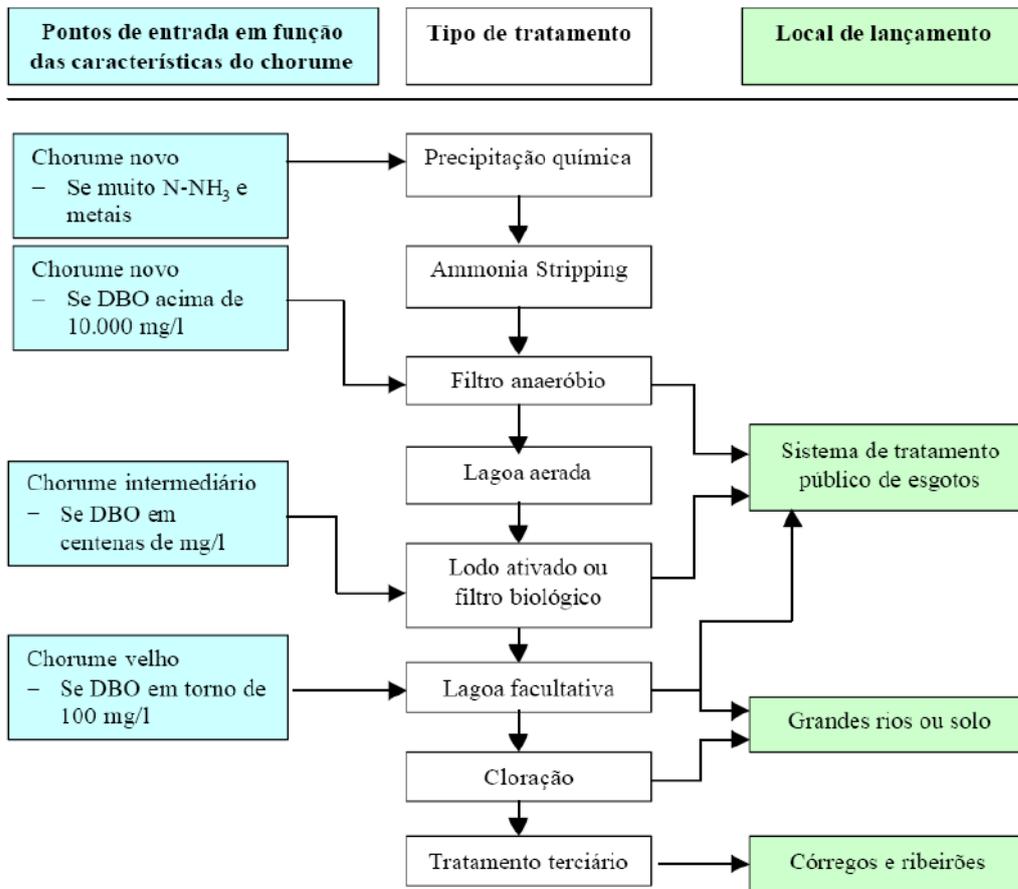


Figura 2: Seleção de processos para tratamento de lixiviado, fonte: (MCBEAN et al., 1995)

Diante dos graves problemas que o lixiviado pode causar ao meio ambiente é crescente a preocupação com a destinação deste efluente. O número de aterros sanitários e controlados e os resíduos a eles destinados têm aumentado muito, e este fato é muito importante, pois o tratamento do lixiviado só é possível caso haja a sua coleta, o que nos lixões torna-se impossível tal tarefa.

Os estudos relacionados a sistemas de tratamento de lixiviado também têm crescido muito. Diferentes processos têm sido pesquisados, apresentando resultados distintos. Esta variedade de sistemas deve-se, sobretudo, à grande variação do efluente, que, em cada caso, vai apresentar comportamentos diferentes diante de cada processo empregado.

2.4.1 - Recirculação do lixiviado no Aterro

A recirculação do lixiviado na área já coberta do aterro é considerada um método de tratamento, já que propicia a degradação de constituintes do lixiviado através da atividade biológica e reações físico-químicas que ocorrem no interior da massa de lixo. Por exemplo, os ácidos orgânicos presentes no percolado são convertidos em metano e dióxido de carbono. Cabe ressaltar que um aterro sanitário é um grande reator (não controlado) anaeróbico e a recirculação do lixiviado aumenta o seu tempo dentro do reator. Em países tropicais, como é o caso do Brasil, a recirculação diminui significativamente o volume de lixiviado em função das condições climáticas favoráveis (alta temperatura ambiente, ventos, radiação solar, etc.). Outra vantagem da recirculação do lixiviado é a garantia de uma maior flexibilização do gerenciamento das variações da quantidade de lixiviado. No entanto, devido a evaporação, a salinidade do lixiviado tem um aumento significativo. Assim, aumentam as chances e rompimentos do solo (MCBEAN et al, 1995).

2.4.2 - Coagulação Química

Os processos físico-químicos têm como objetivo remover sólidos em suspensão e colóides a partir da desestabilização das cargas elétricas na superfície das partículas coloidais presentes no efluente. Com a desestabilização das cargas das partículas, elas tendem a se agrupar formando partículas maiores e, conseqüentemente, mais pesadas que tendem a sedimentar.

Para a desestabilização elétrica dessas partículas são utilizados produtos químicos, comumente chamados de coagulantes. Os coagulantes químicos mais utilizados são: sais de alumínio, sais de ferro e polieletrólitos. A coagulação é função principalmente dos produtos da hidrólise desses sais no efluente, os quais, de acordo com o pH do meio, favorecerão a ocorrência de uma ou outra espécie química (DEZOTTI e RUSSO, 1997).

Para auxiliar o processo de coagulação, são utilizadas substâncias chamadas de polieletrólitos, as quais são compostas por moléculas orgânicas de cadeia longa que possuem cargas iônicas em sua estrutura. São comumente chamados de floculantes e podem ser catiônicos, aniônicos ou não-iônicos, conforme a carga da cadeia polimérica.

Na floculação, o processo de aglutinação das partículas se dá por adsorção. A carga do polímero atua neutralizando as cargas em suspensão no meio e o grupo funcional, quanto mais atuante, mais facilitará a adsorção das partículas ao polímero (SANTOS FILHO, 1981).

A fim de se determinar a melhor dosagem de produtos químicos e o pH ótimo que produzirão melhor qualidade do efluente clarificado, testes controlados são feitos sob diferentes condições. O Teste de Jarro ou "Jar Test" é ainda o ensaio mais largamente utilizado no controle da coagulação/floculação. Estes ensaios devem reproduzir, da melhor maneira possível, as condições de projeto da coagulação/floculação, no que diz respeito ao tempo de mistura e velocidade de agitação. O equipamento do "Jar Test" pode realizar até seis testes ao mesmo tempo, o que possibilita uma comparação imediata e avaliação da melhor dosagem de coagulante e floculante a ser usada no processo, podendo-se ainda considerar o tempo de decantação e a qualidade do líquido clarificado (SANTOS FILHO, 1981).

Em estudo realizado por Bila (2000) foram testados quatro coagulantes distintos conjugados com polieletrólitos para tratar o lixiviado de Gramacho. Os melhores resultados

foram obtidos utilizando-se cloreto férrico e sulfato de alumínio, ambos adicionados ao lixiviado com pH corrigido para aproximadamente 4,5, chegando-se a uma eficiência de remoção de cerca de 43% e de 40% de DQO, e de 31% e 25% de COD (carbono orgânico dissolvido), respectivamente.

A grande desvantagem da coagulação/floculação/sedimentação é a geração de lodo, que deve ser corretamente disposto.

2.4.3 - Reagente de Fenton

A oxidação química é o processo no qual elétrons são removidos de uma substância aumentando o seu estado de oxidação. Na maioria dos casos, a oxidação de compostos orgânicos, embora seja termodinamicamente favorável, é de cinética lenta. Alguns processos oxidativos têm a grande vantagem de não gerarem subprodutos sólidos (lodo) e não haver transferência de fase do poluente (como adsorção em carvão ativo, por exemplo). Os produtos finais são gás carbônico (CO_2) e água (H_2O). Como exemplos pode-se citar a utilização de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e de ozônio (O_3).

Em geral, a grande desvantagem dos processos oxidativos é o alto custo e vêm sendo empregados no tratamento de lixiviados de aterros velhos, uma vez que apresentam baixa biodegradabilidade e alta concentração de compostos recalcitrantes (IPT/CEMPRE, 2000).

O Reativo de Fenton é um processo físico-químico que consiste na combinação de um sal de ferro com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em meio ácido. A reação 1 promove a geração de radicais hidroxila ($\text{HO}\bullet$), os quais têm alto poder oxidante ($E^\circ=2,8\text{V}$). Os radicais hidroxila reagem com o composto orgânico, criando radicais orgânicos (reação 2), sendo oxidado pelo íon ferro III (reação 3). O ferro III, regenerado pelo radical hidroxila (reação 4), reage com o peróxido e o radical $\text{HO}_2\bullet$ que leva a regeneração de ferro II, conforme as reações 5 e 6, sendo também possível reagir com radicais orgânicos

intermediários, conforme a reação 7, realimentando parte do processo. Este conjunto de reações caracteriza o processo de reativo de Fenton (BIGDA, 1995).

$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + \cdot OH$ (em meio ácido)	1
$RH + \cdot OH \rightarrow R\cdot + H_2O$	2
$R\cdot + Fe^{3+} \rightarrow R^+ + Fe^{2+}$	3
$Fe^{2+} + \cdot OH \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$	4
$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2\cdot + H^+$	5
$Fe^{3+} + HO_2\cdot \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+$	6
$Fe^{3+} + R\cdot \rightarrow Fe^{2+} + R^+$	7

Segundo Bigda (1995), o processo de reativo de Fenton é uma das tecnologias mais eficientes na remoção de poluentes orgânicos de soluções aquosas, pois oxida facilmente compostos orgânicos, o processo se dá em quatro estágios, quais sejam: ajuste de pH, oxidação, neutralização e coagulação/precipitação. O ajuste de pH é necessário, pois a reação deve ocorrer em meio ácido. Efetivamente, a remoção de poluentes se dá nos estágios de oxidação e coagulação/precipitação (LEE et al., 1995).

2.4.3.1 - Variáveis do Processo Fenton

As principais variáveis do processo Fenton são a quantidade de ferro, de peróxido de hidrogênio e a razão entre os dois (Fe: H₂O₂), a temperatura e o pH.

O aumento da concentração de ferro leva a um aumento da velocidade de remoção de poluentes até um máximo onde a adição de mais ferro não tem efeito na velocidade. A reação é favorecida pelo aumento de temperatura. Para valores superiores a 40-50 °C o H_2O_2 decompõe-se rapidamente em água e oxigênio, diminuindo muito a eficiência do processo. Assim, a faixa ótima para a maioria das aplicações é entre 20 a 40 °C (BIGDA,1995).

O método mais usual de avaliação da reação (e do seu término) consiste na medição do potencial redox do meio. O consumo de radicais hidroxila leva a uma diminuição do potencial redox. Quando reação tiver terminado a acumulação destes radicais no meio levará a um aumento deste potencial.

O Reagente de Fenton possui algumas características atrativas para sua utilização no tratamento de efluentes:

- O radical $OH\bullet$ produzido pela equação (1) reage rapidamente com substâncias orgânicas. Este radical tem provado ser efetivamente reativo com uma variedade de compostos como álcoois, éteres, fenóis clorados, pesticidas, etc., presentes em soluções aquosas de águas residuais;
- Os componentes do reagente são seguros de manipulação e não agredem o meio ambiente, pois seus produtos finais são água, oxigênio e hidróxido de ferro.

O peróxido de hidrogênio vem sendo utilizado por muitas indústrias para minimizar a demanda química de oxigênio (DQO) e o custo adicional do ferro é relativamente baixo o que torna o tratamento economicamente viável.

2.5 – ATERRO METROPOLITANO DE GRAMACHO

O Aterro Metropolitano de Gramacho está localizado no Município de Duque de Caxias, Rio de Janeiro, ocupa uma área de 1,3 km² às margens da Baía de Guanabara, e foi implantado a partir de convênio firmado em 1976 entre a FUNDREM, a COMLURB e a Prefeitura Municipal de Nilópolis, e com termos aditivos ao convênio foram incluídos os municípios de Nova Iguaçu e São João de Meriti.

A área recebeu resíduos de forma descontrolada durante quase duas décadas, tendo sido inclusive vazadouro de resíduos industriais, os quais, em geral, apresentam alta toxicidade. Em 1995, a Prefeitura do Rio de Janeiro iniciou um programa de recuperação do lixão, transformando-o em Aterro Controlado.

Atualmente o Aterro possui sistema de drenagem e queima de gases, cobertura diária dos resíduos, usina de triagem de lixo, um anel que circunda toda a área do aterro, revestido por argila de baixíssima permeabilidade, o qual é responsável pela contenção e captação de grande parte do lixiviado produzido (que é encaminhado para uma estação de tratamento). A área recebe cerca de 8.000 toneladas de resíduos por dia vindos das cidades do Rio de Janeiro, Duque de Caxias, São João de Meriti e Nilópolis. A produção do lixiviado é estimada em cerca de 1000 m³/dia (capacidade da estação é de 300 m³/dia), dos quais cerca de 1/3 são tratados e os outros 2/3 são recirculados na área do aterro. A Figura 3 ilustra a localização do Aterro Metropolitano de Gramacho (GIORDANO et al., 2002).



Figura 3: Aterro Metropolitano de Gramacho (GIORDANO et al., 2002).

2.5.1 - Estação de Tratamento de Lixiviado

Iniciada em dezembro de 1997, muitas combinações de métodos físico-químicos e biológicos foram testadas em escala de laboratório, e foram avaliadas com o objetivo de se definir o melhor processo de tratamento a ser utilizado, e os seus parâmetros de projeto. Os seguintes aspectos foram considerados: legislação ambiental, características do lixiviado, volume a ser tratado, tecnologias disponíveis, custos de instalação e operação, e confiabilidade do processo. Inicialmente três combinações de tratamento foram testadas em laboratório, usando o processo de ozonização.

As análises de laboratório indicaram que o tratamento por ozônio apresentava um significativo aumento da DQO. Isto pôde ser justificado pela abertura de anéis aromáticos da matéria orgânica constituinte anteriormente não oxidável pelo método da DQO. Além disto, o tratamento por ozônio objetivava desestabilizar a matéria coloidal e torná-la biodegradável. Entretanto os resultados após o tratamento biológico não foram satisfatórios. Em um dos testes, a remoção de matéria orgânica foi próxima de 12% considerando-se a DBO, e a DQO efluente foi maior do que a DQO efluente dos reatores biológicos. Como

conseqüência da baixa eficiência apresentada por estes processos nos estudos de laboratórios, foi proposta uma nova metodologia.

Foi bastante testada a eletrocoagulação, sendo os resultados em escala de laboratório bem promissores. Foi inclusive implantada em escala real uma calha eletrolítica. Esta operação unitária foi abandonada, porque devido à alta taxa de recirculação a calha tornou-se ineficiente.

O processo final proposto foi composto das seguintes etapas: etapa preliminar (lagoa de equalização, peneira e tanque de homogeneização aerado); etapa primária (coagulação química com adição de cal, tanque clarificador primário, e correção de pH); etapa secundária (lodos ativados); etapa terciária (membrana de nanofiltração), como apresentado nas figuras 4 a 6. A seqüência final adotada apresentou boa eficiência para remoção de matéria orgânica, medida como DBO e DQO, e para os outros materiais tóxicos tais como nitrogênio amoniacal (GIORDANO, 2002).

Tratamento primário

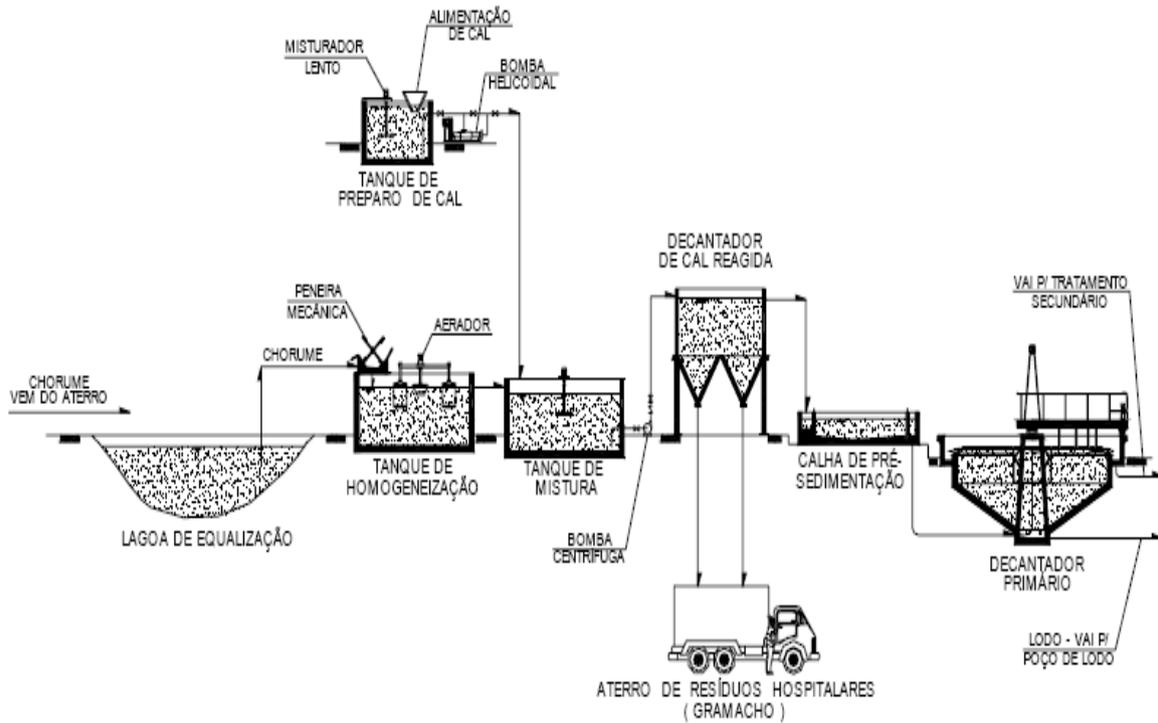


Figura 4: Processo proposto de tratamento do lixiviado do Aterro Sanitário de Gramacho/Etapa primária (GIORDANO, 2002).

Tratamento secundário

(lodos ativados, aeração prolongada)

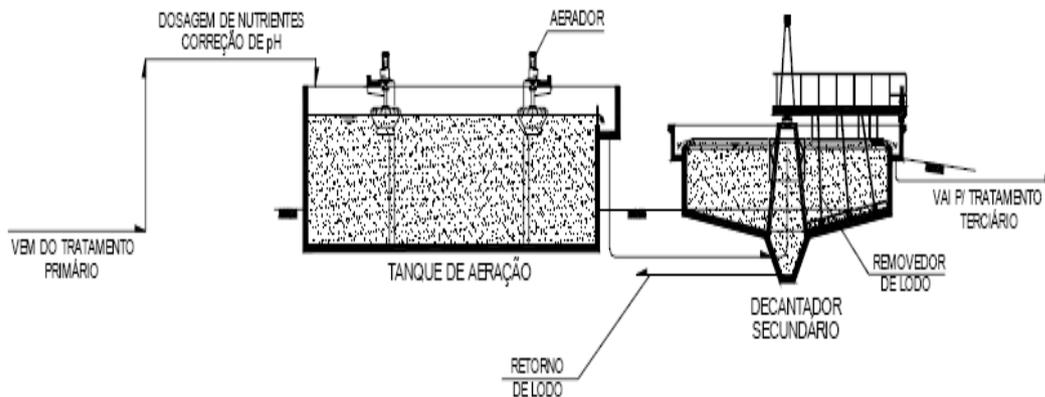


Figura 5: etapa secundaria (GIORDANO, 2002).

Tratamento terciário

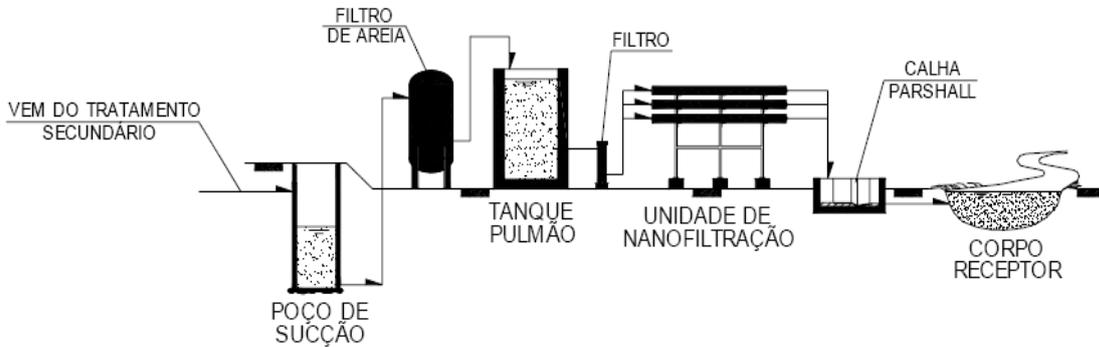


Figura 6: etapa terciária (GIORDANO, 2002).

O lixiviado é coletado através de um canal de drenagem periférico ao aterro, que o encaminha para uma lagoa de equalização com tempo de retenção superior a 70 dias esta tem função de reservatório para absorver as grandes variações de vazão do lixiviado ocasionadas pela precipitação pluviométrica na área do aterro.

O lixiviado estocado na lagoa é bombeado para uma peneira mecânica onde os materiais sólidos finos são removidos e então, alimenta o tanque de homogeneização. A homogeneização é efetuada por um aerador mecânico flutuante de baixa rotação. Após a equalização e homogeneização, o efluente é bombeado para um tanque de reação no qual recebe suspensão de hidróxido de cálcio para coagulação da matéria orgânica e evaporação da amônia. Depois de coagulada, a mistura é sedimentada em três tipos de tanques em série, sendo o último um clarificador primário clássico. Após a clarificação o pH é corrigido para a faixa inferior a 9, a fim de compatibilizá-lo com o tratamento biológico subsequente. O efluente do tratamento primário apresenta-se claro. No tratamento biológico são necessárias as adições de fonte de fósforo como nutriente e fonte de carbono para propiciar a remoção da amônia residual. O processo de lodos ativados pode ter sua eficiência comprometida

pela alta concentração de sais no lixiviado, principalmente para concentrações de sólidos totais dissolvidos superiores a 10.000 mg/L. O efluente tratado do processo biológico é bombeado através de um filtro de areia para um tanque pulmão. Deste tanque o efluente é bombeado para um pré-filtro de celulose e daí para a membrana de nanofiltração. O efluente tratado finalmente é escoado para a baía de Guanabara (GIORDANO, 2002).

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os procedimentos, os quais foram todos realizados no Laboratório de Tratamento de Águas e Efluentes Industriais (EQ/UFRJ), bem como a metodologia empregada nos testes de laboratório para o tratamento do lixiviado.

3.1 – COLETA E PRESERVAÇÃO DAS AMOSTRAS

O estudo foi conduzido com o lixiviado do aterro sanitário de Gramacho, localizado no município de Duque de Caxias, no Rio de Janeiro. As amostras foram encaminhadas ao Laboratório de Tratamento de Águas e Efluentes Industriais (EQ/UFRJ). Foram congeladas e armazenadas no escuro, já que o lixiviado tem suas características físico-químicas alteradas ao longo do tempo, em função da contínua degradação natural dos compostos orgânicos.

3.2 – DETERMINAÇÃO DO pH

As medidas do pH foram realizadas usando-se um medidor de pH QUIMIS. Foram efetuadas calibrações nos dias de execução dos experimentos com soluções tampões de pH 4,0 e 6,0.

3.3–DETERMINAÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO

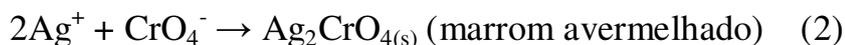
A demanda química de oxigênio (DQO) foi realizada pelo Método HACH – baseado no Standard Methods descrito pela AWWA (APHA,1998). A matéria orgânica é oxidada, quando aquecida com uma mistura de ácido crômico e sulfúrico. Uma amostra é aquecida em tubo fechado em meio fortemente ácido com uma quantidade em excesso conhecida de dicromato de potássio. Depois da digestão, o dicromato que foi consumido é medido contra padrões a 600 nm (nanômetros), usando um aparelho HACH e o resultado é expresso em DQO como mg O₂/L.

3.4 – DETERMINAÇÃO DA TURBIDEZ

O método nefelométrico é um método secundário, indireto. Baseia-se na leitura da intensidade da luz dispersa pela amostra em ângulo de 90° com a direção da luz incidente, em relação à intensidade da luz dispersa por uma suspensão-padrão nas mesmas condições. Foi utilizado o turbidímetro Orbeco-Hellige modelo 966, após a calibração do aparelho, a amostra agitada é colocada em uma das cubetas e transferida para o orifício de medida do aparelho, e então feita à leitura direta da turbidez na escala adotada. A turbidez é expressa em NTU (APHA/AWWA/WEF (1992)).

3.5 - DETERMINAÇÃO DO CLORETO

O teor de cloretos foi determinado utilizando-se o método de Mohr o qual consiste na titulação do íon Cl⁻ a partir de uma solução de nitrato de prata que, na presença de cromato de potássio, forma cloreto de prata e cromato de prata (de cor avermelhada), como pode ser visualizado pela reação abaixo (APHA/AWWA/WEF (1992)).



Cálculos:

$$\text{mg Cl}^-/\text{L} = \frac{(A - B) \times 35450 \times C}{\text{volume da amostra (mL)}}$$

Onde:

A = volume (mL) de AgNO₃ gasto na titulação da amostra

B = volume (mL) de AgNO₃ gasto na titulação do branco

C = concentração AgNO₃ (mol/L)

3.6 - COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO

No processo de coagulação-floculação em bancada, foram realizados ensaios em “*Jar test*”, baseados no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (1992), com objetivo a determinar a melhor dosagem de coagulante e o pH ótimo, alcançando desse modo a otimização dos parâmetros de tratabilidade para o lixiviado em estudo.

Foram avaliados dois tipos de coagulantes, o cloreto férrico (FeCl₃) e o sulfato de alumínio (Al₂(SO₄)₃), conforme descrito na Tabela 3. De acordo com a literatura, as dosagens típicas de coagulantes para o tratamento do lixiviado variam de 500 a 3000 mg/L. Diante dessa grande faixa de dosagens, que depende das características do lixiviado a ser tratado, optou-se por uma faixa de concentração de 100 a 600mg/L.

Tabela 3: Descrição dos produtos utilizados nos ensaios de bancada

Nome do Produto	Descrição	Fabricante
Cloreto Férrico	Coagulante Inorgânico	VETEC
Sulfato de Alumínio	Coagulante Inorgânico	VETEC

As soluções foram previamente preparadas dissolvendo 10g de coagulante em 1000 ml de água deionizada (C = 10g/L ou 1%). Durante o andamento dos ensaios de coagulação- floculação e em razão da quantidade de ensaios foram feitas análises somente para os parâmetros de turbidez, pH e DQO, a fim de permitir o desenvolvimento de todas as etapas do experimento.

3.6.1 – Otimização do pH

Nesta série utilizou-se uma concentração de coagulante intermediária, que no caso é 500 mg/L. Variou-se o pH de uma em uma unidade numa faixa de 4 a 9. O equipamento foi ajustado numa velocidade de 150rpm, mantido durante 2 minutos. Após a mistura rápida, os agitadores foram levados a 32 rpm durante 20 minutos, que corresponde ao período da mistura lenta (floculação). No final deste período os agitadores foram desligados, passando-se à fase de sedimentação, ou decantação, onde os flocos já formados se sedimentam. A decantação ocorreu durante 30 minutos. Foram realizados seis ensaios com o objetivo de construir um diagrama de coagulação, no qual se têm os valores de turbidez e DQO, obtidos em função da variação de pH.

3.6.2 - Otimização da Concentração de Coagulante

Com o conhecimento do pH ótimo para cada coagulante, deu - se em seguida a otimização da concentração de coagulantes. Estes foram dosados em béqueres com

quantidades crescentes de coagulante, num intervalo de 100 em 100 mg/L, iniciando com 100 mg/L, sucessivamente até o último béquer com 600mg/L, todos eles em pH ótimo.

3.6.3 - Otimização da Concentração dos Polieletrólitos

Utilizaram-se os polieletrólitos FX-CS7 (catiônico) e FX-AS7 (aniônico) em concentrações variadas, num intervalo de 2 a 5 mg/L. O fator econômico acaba influenciando nas concentrações utilizadas já que os reagentes têm um custo elevado.

3.6.4 - Métodos Analíticos Empregados no Tratamento Primário

Ao final dos 30 minutos da sedimentação, o sobrenadante (líquido clarificado) foi coletado e foram realizadas as análises de DQO, e turbidez. A eficiência de remoção, tanto da DQO quanto da turbidez foram determinadas de acordo com a Equação 1.

$$\eta = \left[1 - \left(\frac{X_i}{X_f} \right) \right] * 100$$

Equação 1

Onde:

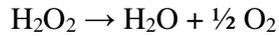
X_i – DQO ou Turbidez do lixiviado tratado

X_f – DQO ou Turbidez do lixiviado bruto

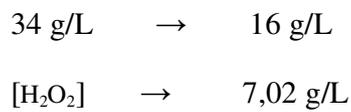
3.7 - REATIVO DE FENTON

Foram testadas duas concentrações de peróxido de hidrogênio e de sulfato ferroso heptaidratado. Tais concentrações foram obtidas da seguinte forma:

Sabe-se que a reação de decomposição do peróxido de hidrogênio é:



Da estequiometria podemos encontrar a concentração de peróxido de hidrogênio, para o ensaio 1, assumindo a concentração de oxigênio como a DQO:



Logo:

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = 7,02 \text{ g/L}$$

Estudos anteriores relatam que a reação ótima $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$ é 1/5, logo:

$$[\text{Fe}^{2+}] = 1,34 \text{ g/L}$$

Para o ensaio 2, utilizaram-se concentrações três vezes maiores que a do ensaio 1, logo:

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = 21,6 \text{ g/L e } [\text{Fe}^{2+}] = 4,02 \text{ g/L}$$

Os ensaios do processo Fenton foram realizados em béquer de vidro contendo 200mL de lixiviado, sob agitação. As seguintes etapas caracterizam o procedimento experimental utilizado no processo Fenton:

1) Adição de sulfato ferroso à amostra. Essa etapa é realizada antes do ajuste de pH, pois sua adição o leva para valores mais baixos;

2) Ajuste do pH para 3,5, visto que a reação ocorre em pH ácido; Adição de peróxido de hidrogênio, para dar início ao processo oxidativo.

Foram retiradas alíquotas de 15 mL nos tempos 30, 60 e 120 minutos, para avaliação da cinética da reação. Ao se retirar as alíquotas, foi necessário interromper a reação, o que foi realizado através de aumento do pH para valores em torno de 9. No entanto, ocorreu a formação de lodo, que foi removido através de filtração simples com papel de filtro. Dessas alíquotas foram analisadas a turbidez e a DQO, conforme os métodos que já foram descritos anteriormente, com a diferença de haver a necessidade de suprimir a ação do peróxido de hidrogênio com a adição de hipoclorito de sódio. Para confirmar que já não há peróxido, utilizou-se uma solução de metavanadato de amônio como indicador. A presença de uma coloração alaranjada indicava que ainda havia peróxido de hidrogênio residual e que, portanto, ainda necessitava ser degradado.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

O lixiviado produzido no Aterro Metropolitano de Gramacho contém alta concentração de material orgânico, tanto na forma dissolvida, quanto em suspensão coloidal. A Tabela 4 apresenta os valores médios da caracterização do lixiviado do aterro metropolitano de Gramacho.

Tabela 4: caracterização do lixiviado do aterro metropolitano de Gramacho

PARAMETROS	VALOR
AMONIA (mg/l)	1481,2
CLORETOS (mg/L)	3878,8
TURBIDEZ (NTU)	113,5
DQO (mg/L)	3302
pH	8,75

4.1 – COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO

O objetivo principal do tratamento primário é a remoção de grande parte do material em suspensão e de parte da matéria orgânica, que corresponde à remoção da DQO.

De acordo com os dados mostrados nas Figuras 7 e 8 podemos concluir que o pH ótimo para a eficiência de remoção da DQO é 6 para o cloreto férrico e 4 para o sulfato de alumínio.

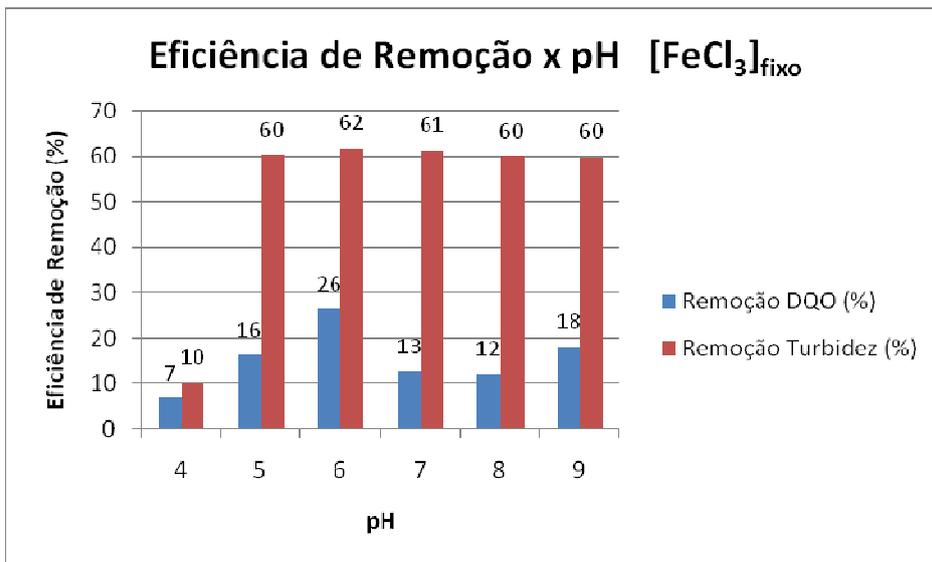


Figura 7: Resultados de DQO e turbidez nos ensaios de coagulação/floculação variando o pH e utilizando como coagulante o cloreto férrico.

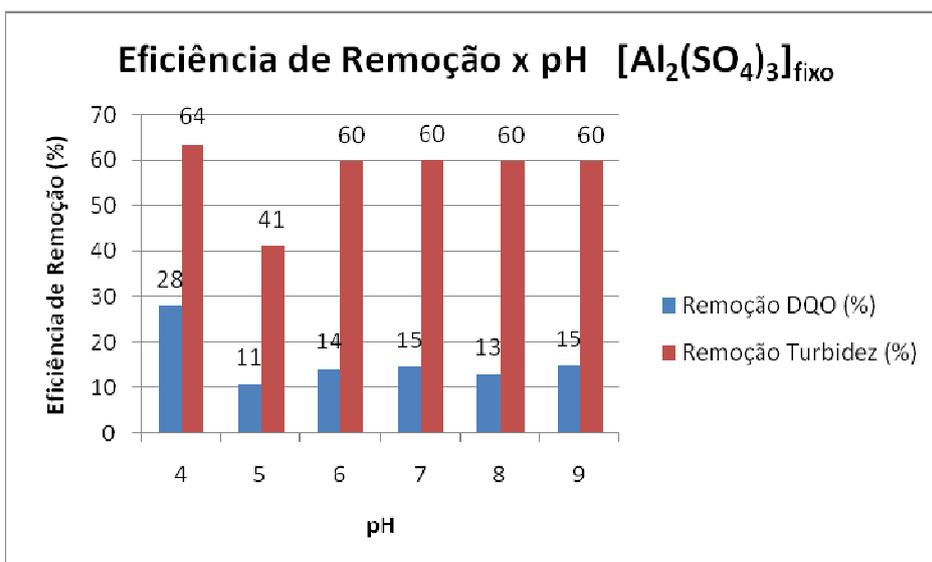


Figura 8: Resultados de DQO e turbidez nos ensaios de coagulação/floculação variando o pH e utilizando como coagulante o sulfato de alumínio.

Com o conhecimento do pH ótimo para cada coagulante, procedeu-se a otimização da concentração do coagulante. O objetivo dessa etapa é conhecer a concentração ideal de coagulante a se utilizar no tratamento.

De acordo com os dados podemos concluir que tanto para o cloreto férrico quanto para o sulfato de alumínio, a concentração onde temos uma maior remoção da DQO é a de 500 mg/L, como ilustram as Figuras 9 e 10.

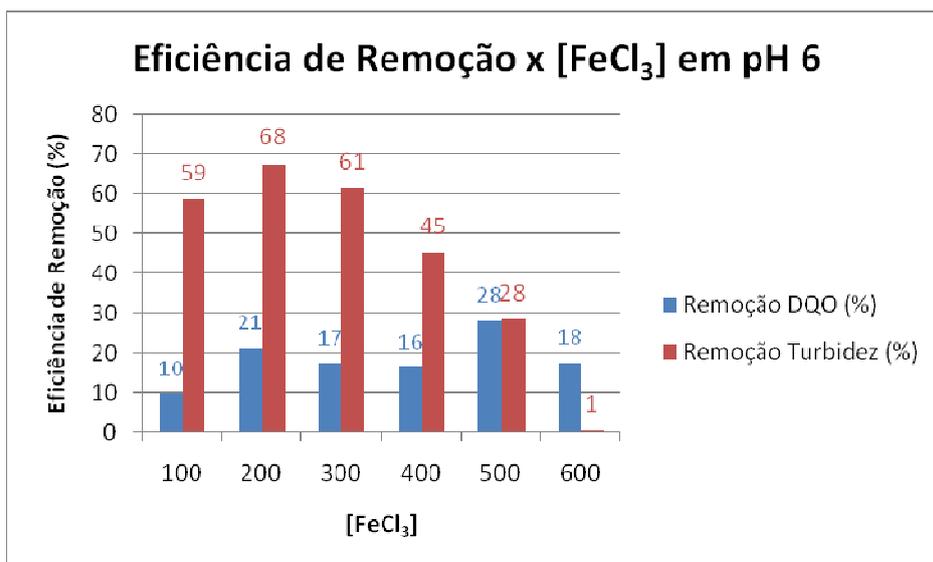


Figura 9: Resultados de DQO e turbidez nos ensaios de coagulação/floculação variando a concentração de cloreto férrico em pH 6.

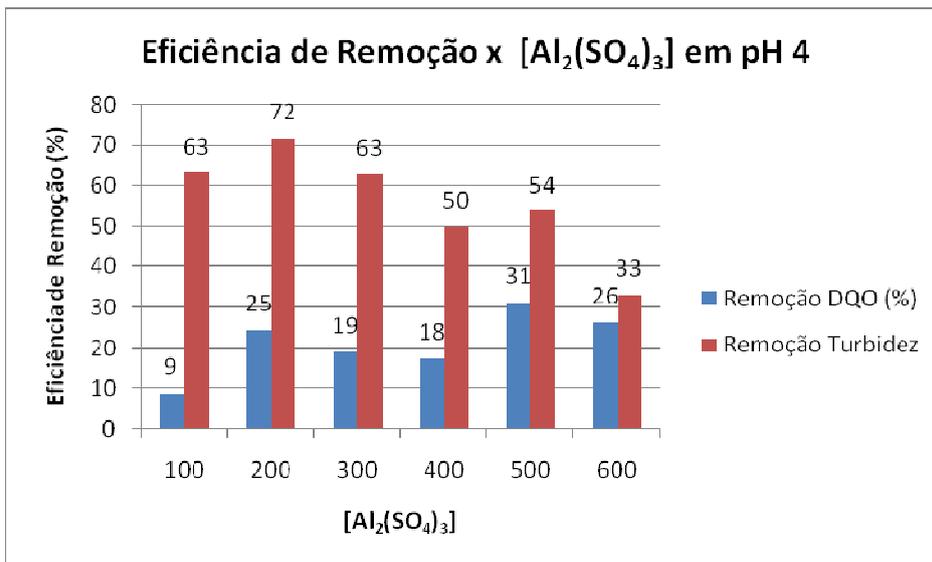


Figura 10: Resultados de DQO e turbidez nos ensaios de coagulação/floculação variando a concentração de sulfato de alumínio em pH 4.

De posse do pH ótimo e da concentração ideal de cada coagulante, a última etapa desse processo é a otimização das concentrações dos polieletrólitos.

De acordo com as Figuras 11 e 12 podemos concluir que tanto para o cloreto férrico quanto para o sulfato de alumínio a concentração ideal dos dois polieletrólitos é de 5 mg/L.

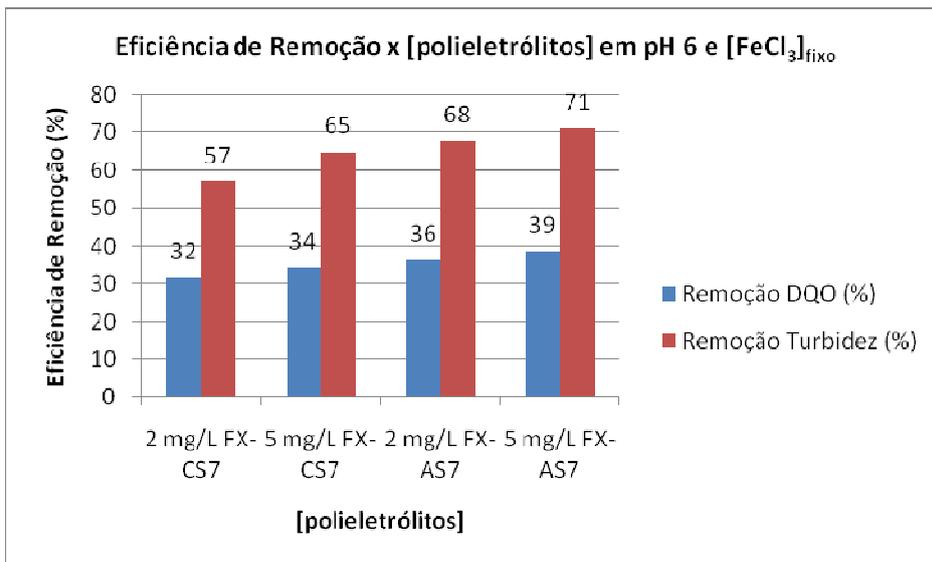


Figura 11: Resultados de DQO e turbidez nos ensaios de coagulação/floculação variando a concentração de FX-CS7 e FX-AS7, nas condições ótimas de pH (6) e concentração de cloreto férrico (500 mg/L).

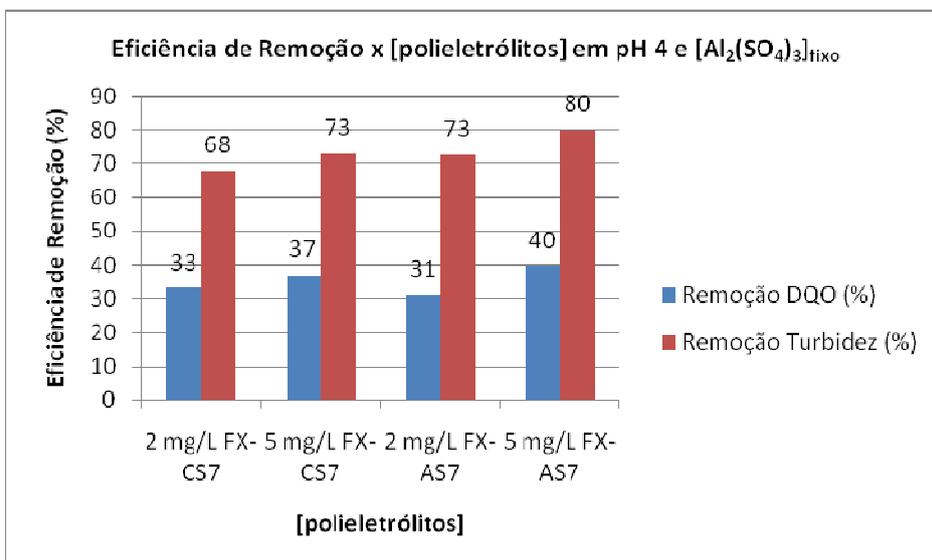


Figura 12: Resultados de DQO e turbidez nos ensaios de coagulação/floculação variando a concentração de FX-CS7 e FX-AS7, nas condições ótimas de pH (4) e concentração de sulfato de alumínio (500mg/L).

Podemos verificar que para o caso da otimização do pH, há uma diferença significativa da melhor eficiência de remoção da DQO para a segunda melhor (26% para 18%, no caso do cloreto férrico e 28% para 15%, no caso do sulfato de alumínio). O inconveniente desse processo em escalas maiores do que a trabalhada em laboratório é que para o uso do sulfato de alumínio o ideal é levar o pH a 4, o que é difícil com o lixiviado bruto, sendo necessário o uso de ácido sulfúrico P.A.. Em torno do pH *in natura* do lixiviado, as eficiências de remoção da DQO não ultrapassam 15%. Além disso, ainda há o problema de se ter que retornar o pH para valores próximos do neutro no momento do descarte, de acordo com a legislação. O cloreto férrico leva vantagem nesse aspecto, já que alcança uma eficiência de remoção próxima da obtida com o sulfato de alumínio em pH 6.

Na busca da concentração ótima de cada coagulante, podemos observar que a melhor eficiência de remoção da matéria orgânica ocorreu na concentração de 500 mg/L, embora essa condição não fosse a melhor em termos de remoção da turbidez. Em escalas maiores seria aceitável o uso da concentração de 200 mg/L, visto que para esta condição a eficiência de remoção da DQO não é tão distante (28% em 500 mg/L contra 21% em 200 mg/L, para cloreto férrico e 31% em 500 mg/L contra 25% em 200 mg/L, para sulfato de alumínio).

Nos testes com os polieletrólitos, não houve uma diferença grande entre as eficiências de remoção da DQO. A concentração ideal de FX-CS7 e FX-AS7 foi de 5 mg/L, tanto para o cloreto férrico, quanto para o sulfato ferroso. Em uma escala maior de tratamento, as concentrações de 2 mg/L poderiam ser utilizadas em uma primeira análise. Entretanto a diferença de remoção entre não usar o polieletrólito e usá-lo em concentrações de 2 mg/L não é grande, mas se comparado ao uso de concentrações de 5 mg/L, a diferença torna-se mais significativa (39% usando 5 mg/L de FX-AS7 e 28% sem polieletrólito para o cloreto férrico e 40% usando 5 mg/L de FX-AS7 e 31% sem polieletrólito para o sulfato de alumínio). Novas repetições dos ensaios permitem fazer comparações estatísticas, num próximo estudo.

Para uma análise mais detalhada é importante levar-se em conta o custo de tais reagentes (para simplificar os cálculos, não foram calculados os custos com H_2SO_4 e NaOH).

- Custo FeCl_3 : R\$ 850,00/ton (Química Cataguases, 2006)
- Custo $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$: R\$ 480,00/ton (Química Cataguases, 2006)
- Custo Polieletrólitos: R\$ 2000,00/ton (estimativa)

Levando-se em conta as concentrações utilizadas (500 mg/L dos coagulantes e 5 mg/L de polieletrólito):

- Custo FeCl_3 : R\$ 0,425/ m^3
- Custo $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$: R\$ 0,24/ m^3
- Custo Polieletrólitos: R\$ 0,010/ m^3

Podemos observar que além de o cloreto férrico alcançar sua remoção ótima em pH mais próximo do neutro, ele não é muito mais caro que o sulfato de alumínio. O consumo de ácido sulfúrico concentrado e de hidróxido de sódio é maior na utilização de sulfato de alumínio, aumentando seu custo e dificultando o processo. Os polieletrólitos também são uma opção viável na concentração de 5 mg/L, aumentando a eficiência de remoção da DQO sem aumentar significativamente o custo total.

4.2 – REATIVO DE FENTON

O reagente de Fenton foi utilizado visando oxidar a matéria orgânica presente no lixiviado. Um dos objetivos desse trabalho é a comparação entre dois tipos de tratamentos

testados: o convencional tratamento primário que consiste na coagulação, floculação e decantação ou sedimentação (físico-químico) e o tratamento oxidativo através do reagente de Fenton (processo oxidativo avançado). Os resultados do reagente de Fenton estão apresentados nas Figuras 13 e 14. Também se pode verificar que maiores eficiências de remoção foram obtidas com excesso de H_2O_2 (Figura 13), indicando que a reação de degradação da matéria orgânica vai depender da quantidade de H_2O_2 no meio reacional.

De acordo com a Figura 14 podemos concluir que uma melhor eficiência da remoção da matéria orgânica foi obtida em 120 minutos de reação, no entanto em 30 minutos de reação a remoção da DQO alcançou níveis acima de 70%.

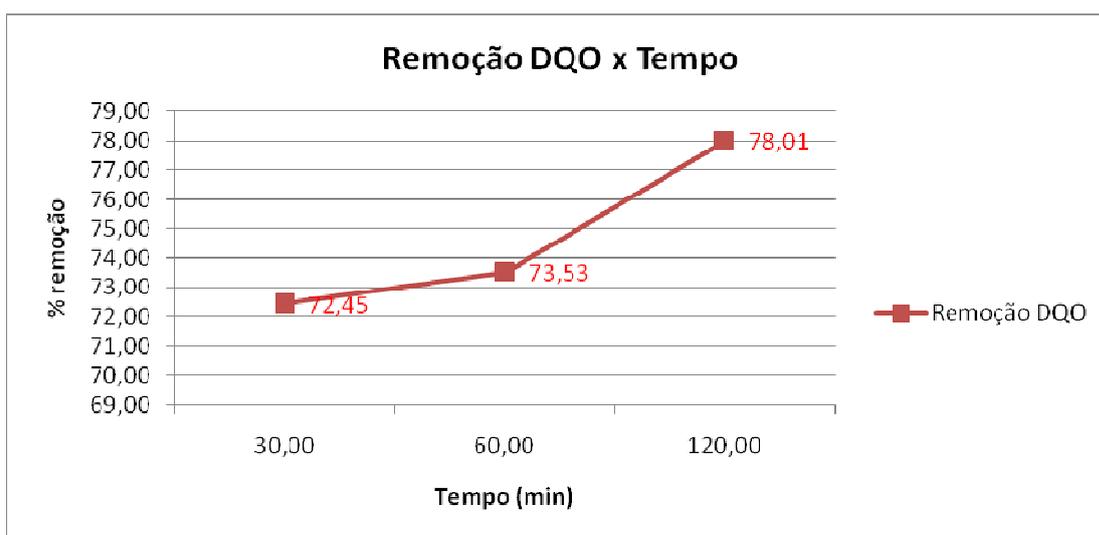


Figura 13: eficiência da remoção de matéria orgânica em função do tempo ($[H_2O_2] = 20,1$ g/L e $[Fe^{2+}] = 4,02$ g/L).

Não foram obtidas remoções significativas quando a concentração inicial de H_2O_2 foi de 6,7 g/L, como pode ser observado na Figura 14. Neste caso apenas 37,81 % de DQO

pôde ser removida em 120 minutos de reação, que corresponde a um valor bem menor do que o obtido quando a concentração inicial de H_2O_2 foi de 20,1 mg/L (eficiência de 78,01%).

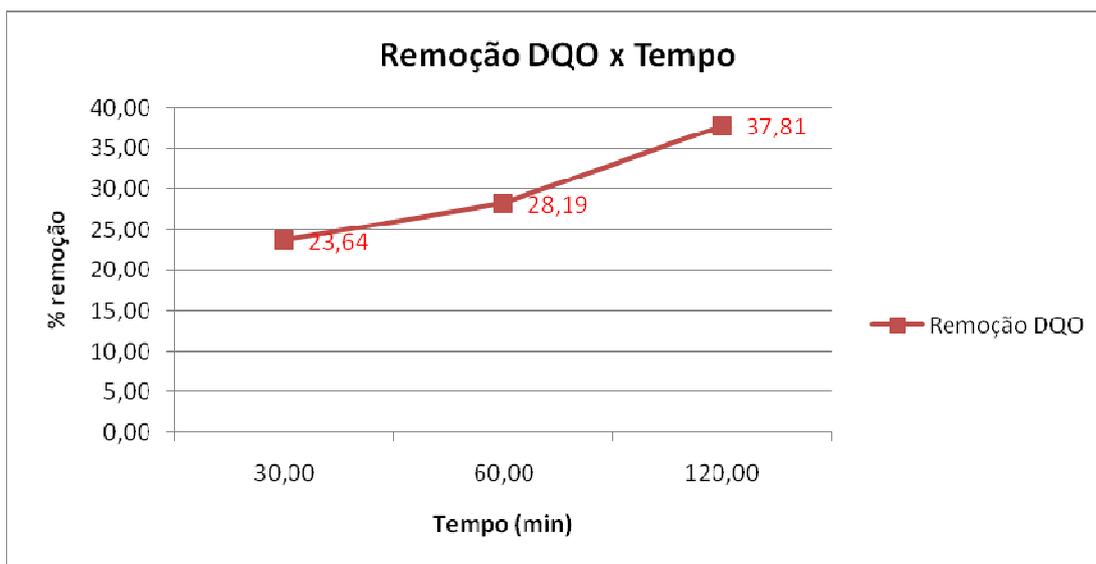


Figura 14: eficiência da remoção de matéria orgânica em função do tempo ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 7,02$ g/L e $[\text{Fe}^{2+}] = 1,34$ g/L).

Foram realizadas análises dos custos dos reagentes utilizados no processo Fenton. Vale ressaltar que foram omitidos os custos com H_2SO_4 e NaOH para simplificar os cálculos e a discussão.

- Custo H_2O_2 : U\$\$ 1000,00/ton (estimativa) ou R\$ 1788,30/ton (conversão em 15/09/2008).
- Custo FeSO_4 : R\$ 425,00/ton (estimativa).

Levando-se em consideração as concentrações utilizadas dos reagentes (H_2O_2 : 20,1 g/L e 6,7 g/L; FeSO_4 : 4,02 g/L e 1,34 g/L):

- Custo H_2O_2 : R\$ 35,94/m³ (20,1 g/L) e R\$ 11,98/m³ (6,7 g/L).
- Custo FeSO_4 : R\$ 1,71/m³ (4,02 g/L) e R\$ 0,57/m³ (1,34 g/L).

Podemos perceber que, embora a eficiência de remoção da DQO seja alta, os custos são muito elevados quando se utiliza uma concentração de reagentes maior. Tal gasto torna o processo inviável em maiores escalas. Ao se utilizar uma concentração menor, os custos continuam elevados e ainda tem a agravante da eficiência de remoção da DQO não ser tão alta quanto à anterior e ser comparável ao tratamento por coagulação e floculação, que é bem mais barato. Outro problema do processo é a grande produção de lodo e as variações bruscas de pH (ácido para ocorrer a reação e alcalino para neutralizá-la).

5 - CONCLUSÃO

Com o termino deste trabalho chegamos à conclusão de que o lixiviado produzido no Aterro Metropolitano de Gramacho contém alta concentração de material orgânico, tanto na forma dissolvida, quanto em suspensão coloidal. A matéria orgânica presente é recalcitrante e de baixa biodegradabilidade. A DQO do lixiviado esta na ordem de 3302 mg/L.

Através deste estudo e dos resultados experimentais confirmou-se que o tratamento primário através de coagulantes químicos (cloreto férrico e sulfato de alumínio) apresentou remoções efetivas da parte do material orgânico (26% para FeCl_3 e 28% para $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$). O cloreto férrico leva a vantagem, em relação ao sulfato de alumínio, por não haver a necessidade de se trabalhar em pH tão ácido (pH 6 para FeCl_3 e pH 4 para $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$). Nas concentrações utilizadas (5 mg/L), os polieletrólitos não apresentam uma elevação significativa no custo total (R\$ 0,01/m³) e aumentam a eficiência do processo (em torno de 39%).

A segunda parte do trabalho foi a utilização de reagente de Fenton. Este mostrou ter uma boa eficiência na remoção da matéria orgânica, representado pelo parâmetro DQO (remoções de 78,01% e de 37,81%, para a maior e menor concentração, respectivamente). Esta eficiência já se mostrou satisfatória aos 30 minutos de reação. No entanto os custos para realizar tal operação são elevados, produz muito lodo e tem a necessidade de variar o pH do meio reacional bruscamente. Do ponto de vista econômico a melhor opção para se tratar grandes volumes de lixiviado seria a utilização do cloreto férrico com polieletrólito FX-AS7, já que se mostrou a alternativa com melhor custo-benefício.

Posteriormente, para maiores eficiências de remoção da DQO, poderiam ser testadas novas alternativas de tratamento, como uma combinação entre os dois coagulantes e um tratamento com Fenton após a coagulação/floculação, tendo em vista que tal lixiviado seria menos resistente, pois foi previamente tratado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA, A., *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 19 ed.*,
New York, USA, 1998.

APHA, AWWA, WPCF., *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*. New York: 18th ed., 1992.

BILA, D. M., “*Aplicação de processos combinados no tratamento de Lixiviado*”, Tese de Mestrado, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2000.

BIGDA, R. J., “Consider fenton chemistry for wastewater treatment”,
Chemical Engineering progress, 91 (12), pp 62-66, 1995.

FORGIE, D., “*Selection of the Most Appropriate Leachate Treatment Methods. Part 1: A Review of Potencial Biological Leachate Treatment Methods. Water Pollution Research in Canada*”. Vol 23, pp 308- 328, 1988.

GIORDANO, G., FERREIRA, J. A., PIRES, J. C. A., RITTER, E., CAMPOS, J. C. e ROSSO, T. C. A., “Tratamento do chorume do Aterro Metropolitano de Gramacho – Rio de Janeiro – Brasil”, *XXVIII Congresso Interamericano de Ingenieria Sanitaria y Ambiental*, Cancun, México, 2002.

HAMADA, J. & ABEICHE, L. H. T., “Ferramenta computacional para estimativa do volume mensal de percolados em aterros sanitários”, *21º Congresso da ABES*, 2001. **HAMADA, JORGE** “*Concepção do sistema de tratamento de Lixiviado para o aterro sanitário de ilhéus-ba*” Artigo técnico maio de 2005.

LEE, D. S., PARK, S. J. e YOON, J. Y., “Molecular weight distribution of humic substances as changed by Fenton’s reagent and determination of rate constant of OH radical-humic substances in metropolitan landfill leachate”, *J. Korean Society of Environmental Engineering*, 18, pp. 999-1008, 1996.

MCBEAN, E. A., ROVERS, F. A. e FARQUHAR, G. J., “Solid waste landfill engineering and design”, *Prentice Hall PTR*, USA, 1995.

NEVES, E. F. A., “*Emprego do reagente de fenton como agente coagulante na remoção de substâncias húmicas de água por meio da flotação por ar dissolvido e filtração*”. Artigo técnico, julho de 2007.

RODRIGUES, F. S. F., “*aplicação da ozonização e do reativo de fenton como pré-tratamento de Lixiviado com os objetivos de redução da toxicidade e do impacto no processo biológico*”. Tese de Mestrado COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2004.

SANTOS FILHO, D. F. dos, “*Clarificação de águas e remoção de alguns elementos indesejáveis*”, Tecnologia de Tratamento de Água, capítulo 3, São Paulo, Nobel S. A., 1981.

SERAFIM, A. C., “*Lixiviado, impactos ambientais e possibilidades de tratamento*”, artigo técnico, agosto de 2003.

TSAI, C. T. et al., “*Eletrolysis of soluble organic matter in leachate from landfills*”, *Water Research*, v. 31, pp 3073-3081, 1997.

TONNI, A. K., “*Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate*” *Journal of Hazardous Materials*, Abril de 2005.

