



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**COMPARAÇÃO E AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA
DO POA FENTON E FOTO-FENTON, NO
TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO
SANITÁRIO CONJUGADO AO PROCESSO DE
MICROFILTRAÇÃO PARA SEPARAÇÃO DO LODO**

Marco Antônio Herculano dos Santos

**Belo Horizonte-MG
Agosto de 2014**



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**COMPARAÇÃO E AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA
DO POA FENTON E FOTO-FENTON, NO
TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO
SANITÁRIO COJUGADO AO PROCESSO DE
MICROFILTRAÇÃO PARA SEPARAÇÃO DO LODO**

Marco Antônio Herculano dos Santos

Monografia apresentada ao Curso de Química Tecnológica do CEFET-MG como parte das exigências da disciplina Trabalho de Conclusão de Curso II (TCC II).

Orientador: Prof^a. Dr^a Luzia Sergina de França Neta

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Luzia Sergina de França Neta (orientadora)

Prof^a. M^a. Patrícia Sueli de Rezende

Prof^a. Dr^a Patrícia Procópio Pontes

Monografia aprovada em 08 de Agosto de 2014

**Belo Horizonte-MG
Agosto de 2014**

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela vida, à minha mãe Irene, tias Sandra e Patrícia e avó Maria da Luz pela criação com honradez e disciplina na minha formação como pessoa e moldagem do meu caráter juntamente aos meus irmãos Luiz Guilherme e Ana Luiza. Agradeço aos amigos presentes na minha jornada durante a graduação, em especial Marco Aurélio, Brenda Albuquerque, Hebert Vinícius, Amanda, Hortência, Andreza Silva Ramos e Cristiane Andrade, pessoas realmente admiráveis, que mantereí para sempre no meu vínculo social, por terem sido tão marcantes na minha vida. À professora Luzia, que com muita paciência e prontidão, me orientou no trabalho final, e finalmente ao corpo docente da instituição CEFET-MG, por toda ajuda concebida a fim de garantir a mim mais um grande passo dado profissionalmente, devido ao reconhecimento que compete à entidade ao longo de mais de cem anos de serviços prestados à sociedade, oferecendo educação de excelência aos seus graduandos. Obrigado a todos.

LISTA DE ABREVIATURAS

ABRELPE – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais

AF – Ácidos Fúlvicos

AGV – Ácidos Graxos Voláteis

AH – Ácidos Húmicos

ASCE - American Society of Civil Engineers

BSA – Soro Albumina Bovina do inglês, *Bovine Serum Albumin*

CI – Carbono Inorgânico

COPASA – Companhia de Saneamento de Minas Gerais

COD – Carbono Orgânico Dissolvido

COT – Carbono Orgânico Total

CT – Carbono Total

CTRS – Central de Tratamento de Resíduos Sólidos

DBO₅ – Demanda Bioquímica de Oxigênio após cinco dias de incubação

DESA – Departamento de Engenharia Sanitária Ambiental - UFMG

DQO – Demanda Química de Oxigênio

ED – Eletrodialise

ETE – Estação de Tratamento de Esgoto

HU – Humina (de ácidos húmicos)

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e estatística

MF – Microfiltração

MG – Minas Gerais

NF – Nanofiltração

OI – Osmose Inversa

PG – Permeação de Gases

PNRS – Política Nacional de Resíduos Sólidos

POA – Processo Oxidativo Avançado

PSM – Processo de Separação por Membranas

PV – Pervaporação

PVC – Policloreto de Vinila

RSU – Resíduos Sólidos Urbanos

SH – Substâncias Húmicas

UF – Ultrafiltração

UV – Ultravioleta

LISTA DE FIGURAS E FLUXOGRAMAS

Figura 1: Representação esquemática de funcionamento de um aterro sanitário convencional. Fonte: www.rc.unesp.br	6
Figura 2: Destino final dos resíduos coletados pelos municípios brasileiros em 2012. Fonte: ABRELPE, 2012	7
Figura 3: Esquema do processo de formação do lixiviado em aterro sanitário. Adaptado de Amaral (2007).	9
Figura 4: corte transversal esquemático dos diferentes tipos de morfologia de membranas sintéticas. Adaptado de (HABERT <i>et al.</i> , 2006).....	15
Figura 5: Conjunto de membranas de fibra oca de microfiltração. Adaptado de Pam Membranas (2014).	16
Figura 6: Gráfico representativo do fluxo permeado em função da variação de pressão, condição ideal (água) e real (com soluto). Adaptado de (FRANÇA NETA, 2009).....	18
Figura 7: Correntes de alimentação em um sistema de MF. Filtração (a) frontal e (b) tangencial. Adaptado de Habert <i>et al.</i> , 2006.....	19
Figura 8: Tipos de incrustação. Adaptado de (HABERT <i>et al.</i> , 2006)	19
Figura 9: Caracterização dos ácidos húmicos e fúlvicos. Fonte: (MORAVIA, 2010).....	23
Figura 10: Estruturas dimensionais propostas para (a) ácidos fúlvicos e (b) ácidos húmicos. Fonte: (MORAVIA, 2010)	24
Figura 11: Rota de trabalho adotada para o tratamento do lixiviado.	26
Figura 12: Tanque de equalização do aterro sanitário da BR-040.	27
Figura 13: Representação esquemática das montagens para o tratamento de lixiviado por processo de (a) Fenton e (b) Foto-Fenton.....	30
Figura 14: Rota de separação por membranas do efluente pós POA	31
Figura 15: Esquema de montagem do tanque de permeação com membrana submersa de microfiltração.	32
Figura 16: Cor final do efluente após o tratamento de Fenton e Foto-Fenton.	35
Figura 17: Eficiência de remoção de DQO após o processo de Fenton e Foto-Fenton.	36

Figura 18: Concentração de Nitrogênio amoniacal (N-NH ₃) pós-tratamento por fenton e Foto-Fenton.	37
Figura 19: Concentração de Fósforo total pós-tratamento por Fenton e Foto-Fenton.	37
Figura 20: Concentração de Cloretos pós-tratamento por Fenton e Foto-Fenton.	38
Figura 21: Concentração de Substâncias Húmicas (a) e Carbono Orgânico Total (b) após o tratamento por Fenton e Foto-Fenton.....	40
Figura 22: Gráficos de permeabilidade obtidos com água ultrafiltrada para (a) módulo de membranas M1 e (b) módulo de membranas M2.	41
Figura 23: Permeabilidade com o lixiviado L1 pós Fenton e Foto-Fenton com o módulo de membranas M1.	42
Figura 24: Permeabilidade obtida com o lixiviado L2 pós Fenton e pós Foto-Fenton com o módulo de membranas M1.....	43
Figura 25: Permeabilidade obtida com o lixiviado L3 pós Fenton e pós Foto-Fenton com o módulo de membranas M2.....	44
Figura 26: Permeabilidade obtida com o lixiviado L4 pós Fenton e pós Foto-Fenton com o módulo de membranas M2.....	44
Figura 27: Monitoramento do fluxo de permeado em função do tempo do lixiviado L1 pós Fenton e Foto-Fenton utilizando os módulos 1 e 2 respectivamente.	46
Figura 28: 2º Monitoramento do fluxo permeado em função do tempo do lixiviado L1 pós fenton e foto-Fenton utilizando os módulos 1 e 2 respectivamente.	47

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1: Classificação dos PSM quanto à força motriz (SCOTT, 1995 <i>apud</i> FRANÇA NETA, 2009).....	15
Tabela2: Proporção descrita por Moravia (2010) para realização do POA Fenton e Foto-Fenton	30
Tabela 3: Parâmetros convencionais para caracterização do lixiviado bruto	33
Tabela 4: Caracterização por parâmetros convencionais das amostras de lixiviado pós Fenton geradas	34
Tabela 5: Dados de caracterização das amostras de lixiviado pós Foto-Fenton geradas	34
Tabela 6: Resultados dos parâmetros complementares obtidos para o lixiviado bruto	39
Tabela 7: Parâmetros complementares obtidos pós Fenton e Foto-Fenton das amostras analisadas	39
Tabela 8: Dados de fluxo crítico médio para as membranas 1 e 2 com o lixiviado L1	45

RESUMO

COMPARAÇÃO E AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO POA FENTON E FOTO-FENTON, NO TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO COJUGADO AO PROCESSO DE MICROFILTRAÇÃO PARA SEPARAÇÃO DO LODO

SANTOS, M.A.H.

FRANÇA NETA, L.S.

Palavras-chave: Processos oxidativos avançados, processo de separação por membranas, lixiviado, tratamento de efluentes.

Uma alternativa atrativa para o tratamento de lixiviado proveniente de aterros sanitários são os processos oxidativos avançados empregando o reagente de Fenton e mais recentemente o Foto-Fenton utilizando a luz UV. No entanto, a aplicação dos dois processos é limitada pela geração de lodo no processo. Esse lodo possui elevada concentração de ferro, o que torna necessária sua separação do efluente tratado. O lodo gerado é de difícil separação por processos convencionais como decantação e coagulação/flotação. Com isso, tornou-se promissora a inclusão do processo de separação por membranas (PSM), na separação do lodo gerado. Tal processo diminui gastos com reagentes como na coagulação, o que reduz o tempo de operação como na sedimentação, já que a sedimentação do lodo formado é lenta. Diante do exposto, o objetivo do presente estudo é analisar e comparar a eficiência dos métodos de oxidação avançada (POA) Fenton e Foto-Fenton na remoção de matéria orgânica, nitrogênio e compostos recalcitrantes, além de comparar as características do lodo gerado a partir de parâmetros operacionais como determinação da permeabilidade hidráulica e fluxo crítico das membranas de microfiltração durante a separação do lodo. O método Foto-Fenton apresentou maior eficiência na remoção de matéria orgânica e cor. O processo de microfiltração foi eficiente na separação do lodo gerado, com melhores resultados observados no efluente tratado pelo Foto-Fenton indicativos de uma tendência a melhores respostas aos parâmetros operacionais analisados.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	5
3. REVISÃO DA LITERATURA	6
3.1 Aterros sanitários	6
3.2 O lixiviado de aterro sanitário	7
3.3 Processos Oxidativos Avançados (POA)	10
3.3.1 Processo Fenton	11
3.3.2 Processo Foto-Fenton	12
3.4 Processos de Separação por Membranas	14
3.5 Caracterização do efluente	20
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
4.1 – Amostragem	26
4.2 – Caracterização do efluente.....	27
4.2.1 Parâmetros convencionais	28
4.2.2 Parâmetros complementares	28
4.3 Tratamento do efluente.....	30
4.4 Processo de separação por microfiltração e nanofiltração	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1 Caracterização das amostras geradas	33
5.1.1 Parâmetros convencionais	33
5.1.2 Parâmetros Complementares	38
5.2 Aplicação do processo de Microfiltração e Nanofiltração.....	41
5.2.1 determinação da permeabilidade hidráulica da membrana.....	41
5.2.2 Avaliação dos parâmetros operacionais.....	45
6. CONCLUSÃO.....	48
7. REFERÊNCIAS.....	50

1. INTRODUÇÃO

Segundo a pesquisa nacional de saneamento básico, realizada pelo IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, em vigência a partir de 2013, o Brasil produz diariamente cerca de 180 mil toneladas de resíduos sólidos por dia. Quase a totalidade desses recursos está disposta no solo em forma de aterros sanitários, aterros controlados e lixões. O destino correto dos resíduos gerados pela sociedade e pela indústria atual vem sendo uma preocupação muito visada pelos órgãos ambientalistas no mundo inteiro. A implantação de aterros sanitários nos municípios, para posterior extinção dos antigos “lixões” e aterros controlados que ainda imperam em municípios de pequeno porte no Brasil, é uma das medidas que vem sendo tomadas pelos governantes para atender este apelo ambiental, como a implantação da PNRS 2010 (Política Nacional de Resíduos Sólidos), que visa regularizar a disposição ambientalmente adequada de resíduos sólidos no país, com medidas regulamentares do Governo Federal, em parceria com Estados, Distrito Federal, Municípios ou particulares.

O aterro sanitário, segundo a ASCE (*American Society of Civil Engineers*) é um método de disposição do resíduo sólido no solo, sem prejudicar o meio ambiente e provocar doenças ou riscos para a segurança e a saúde pública, empregando princípios de Engenharia para confinar o lixo na menor área possível e reduzir ao mínimo seu volume. O lixo deve ser coberto com uma camada de terra ao término de cada jornada ou a intervalos mais frequentes, quando for necessário (AMARAL, 2007).

Amaral (2007) afirma que os aterros sanitários podem ser entendidos como verdadeiros reatores biológicos heterogêneos, tendo como principais componentes de entrada e alimentação os resíduos e a água, e como principais elementos de saída o lixiviado e o biogás. Assim, mesmo o aterro sanitário sendo uma das maneiras mais seguras de dispor os resíduos, tais poluentes gerados na sua decomposição podem causar alguns problemas ambientais, e devem ser coletados e tratados antes de serem dispostos no meio, sem trazer prejuízo ao solo, ar, águas subterrâneas e superficiais.

O lixiviado de aterro sanitário é constituído basicamente de uma mistura de substâncias orgânicas e inorgânicas, compostos em solução e em estado coloidal e diversas espécies de microrganismos. Macroscopicamente

apresenta-se como um líquido viscoso e mal cheiroso, geralmente de cor muito escura (GOMES *et al.*, 2009).

A produção de lixiviado é inevitável, pois não é possível o controle total sobre todas as fontes de umidade que interagem com o resíduo sólido promovendo a percolação no mesmo durante a decomposição (GOMES *et al.*, 2009). A geração de lixiviados constitui-se na principal preocupação quanto à degradação ambiental de áreas localizadas próximas ao local de disposição final dos resíduos sólidos urbanos (RSU), uma vez que o tratamento desses efluentes tem se mostrado um grande desafio devido a sua complexidade no que diz respeito a sua composição.

Neste contexto, Renou *et al.* (2008), apresentam como alternativas de tratamento do lixiviado os três grandes grupos: (I) transferência do lixiviado para uma unidade de tratamento de esgoto doméstico, (II) tratamento biológico por meio dos processos aeróbio e anaeróbio e, (III) processos físico-químicos como a oxidação química, adsorção, e precipitação química.

Segundo Renou *et al.* (2008), os processos biológicos têm se apresentado muito eficientes na remoção das frações de nitrogênio e matéria orgânica presentes nos lixiviados com elevadas relações de DBO/DQO, geralmente maiores que 0,5, ou seja, com uma biodegradabilidade mais elevada, levando em conta que esta razão representa a matéria orgânica biodegradável em relação à matéria recalcitrante, ou de difícil degradação do efluente. Com isso, este processo não tem sido muito efetivo para o tratamento dos lixiviados com elevadas concentrações de materiais recalcitrantes, presença de ácidos húmicos e fúlvicos, logo nesses casos, recomendam-se os processos físico-químicos e/ou oxidativos.

O POA (Processo Oxidativo Avançado) é uma forma de oxidação avançada de matéria orgânica presente no resíduo a ser tratado, por meio de uma reação em cadeia, utilizando peróxido de hidrogênio e sulfato ferroso no processo gerando o radical HO[·] além de ferro sólido na forma de hidróxido, como uma espécie de lodo. Ao POA, podem-se combinar outras formas de oxidação como Ozônio e luz ultravioleta (UV), pois, a reação de

oxidação por radical é muito energética e complexa, variando com as condições do meio em que se está fazendo a reação (RENOU *et al.*,2008).

Devido à complexidade do lixiviado, geralmente é necessário a junção de dois ou mais processos de tratamento, pois a maioria das estações para tratamento de lixiviados não conseguem remoções eficientes somente com um processo, seja ele físico-químico ou biológico (RENOU *et al.*,2008).

Trabalhos como o de Vilar *et al.* (2011) utilizam o tratamento de lixiviado de aterro sanitário combinando Foto-Fenton solar com reator biológico de biomassa imobilizada para a redução de matéria orgânica. Tais combinações então, podem se tornar uma forma de aumentar a eficiência de remoção de compostos pelo POA, no processo de tratamento de efluentes.

Entretanto, a aplicação do POA é limitada pela geração de lodo de óxidos e hidróxidos férricos insolúveis em grande quantidade no processo, tornando necessária sua separação do efluente tratado. Convencionalmente, utiliza-se uma etapa de neutralização/precipitação para a separação do lodo gerado, na qual se exigem tempos elevados, superior a 2 horas, em função da baixa taxa de sedimentação desse lodo, incrementando significativamente o tempo do tratamento (MORAVIA, 2010).

A conjugação do POA com o processo de separação por membranas (PSM) apresenta vantagens consideráveis, porque o PSM é um processo de aplicação de barreiras seletivas à passagem de soluto, que se utiliza somente da força motriz necessária para gerar um diferencial de pressão, e permear o solvente através dos poros da membrana. A etapa de decantação utilizada na separação do lodo pode ser eliminada com o uso do processo de microfiltração (MF), diminuindo drasticamente o tempo da etapa de separação do lodo do efluente tratado. Esta associação também permite uma maior eficiência de remoção de poluentes, por oferecer tratamento complementar visando ao enquadramento do efluente segundo os padrões da legislação vigente.

A nanofiltração (NF), também muito utilizada no tratamento de efluentes, possui características importantes para a obtenção de um permeado de qualidade, pois seu tamanho de poro, segundo Eriksson *et al.*

(2005) permite a seleção de moléculas orgânicas e ânions bivalentes como sulfatos. Com isso, para um tratamento pós microfiltração e ante osmose inversa, é um tipo de membrana muito útil, por seu tamanho de poro. Nos dias atuais, vem sendo utilizada na indústria, na concentração de sucos, além de ser muito eficiente no tratamento de água do mar, promovendo sua dessalinização para uso industrial.

O POA também poderá atuar na redução da incrustação da membrana de microfiltração, uma vez que, durante a reação de oxidação, ocorre coagulação das partículas coloidais, o que pode reduzir a penetração dessas partículas no interior dos poros da membrana, aumentando-se assim o fluxo sustentável por meio de modificações das características do material depositado (CHIU & JAMES, 2006 *apud* MORAVIA, 2010).

A polarização de concentração e a incrustação na superfície das membranas, tem sido fatores limitantes para a aplicação dos PSM. Esse fenômeno condiciona o declínio do fluxo permeado com o tempo. Diante do exposto, o objetivo do presente trabalho foi avaliar as diferentes condições de tratamento do lixiviado de aterro sanitário, analisando a eficiência de remoção de matéria orgânica biodegradável, nitrogênio amoniacal e compostos recalcitrantes, das amostras geradas após micro e nanofiltração, e observar o comportamento das membranas de microfiltração para separação do lodo gerado após os tratamentos.

2. OBJETIVOS

Este estudo tem como objetivo investigar a eficiência do uso do processo oxidativo avançado (POA) Fenton, e do POA conjugado ao UV (Foto-Fenton) no tratamento de lixiviado de aterro sanitário.

Como objetivo específico deste estudo pretende-se:

- Efetuar a caracterização físico-química convencional dos lixiviados tratados obtido nas duas técnicas propostas;
- Comparar a eficiência de remoção de matéria orgânica e compostos nitrogenados, mediante caracterização do efluente tratado por POA e posterior separação por membranas de micro e nanofiltração;
- Avaliar o uso da luz ultravioleta associada ao processo oxidativo para aumento da granulação da suspensão presente no efluente pós POA (lodo formado), seu comportamento frente ao Processo de microfiltração;
- Avaliar a maximização da remoção de matéria orgânica, além de compostos nitrogenados e recalcitrantes utilizando a luz UV quando comparado ao POA convencional.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Aterros sanitários

Os aterros sanitários, segundo Amaral (2007), funcionam como reatores biológicos, tendo como alimentação os resíduos sólidos e a água advinda das chuvas, e como saída o lixiviado além do gás metano. A Figura 1 representa de forma esquemática o sistema de aterros sanitários que normalmente são utilizados.

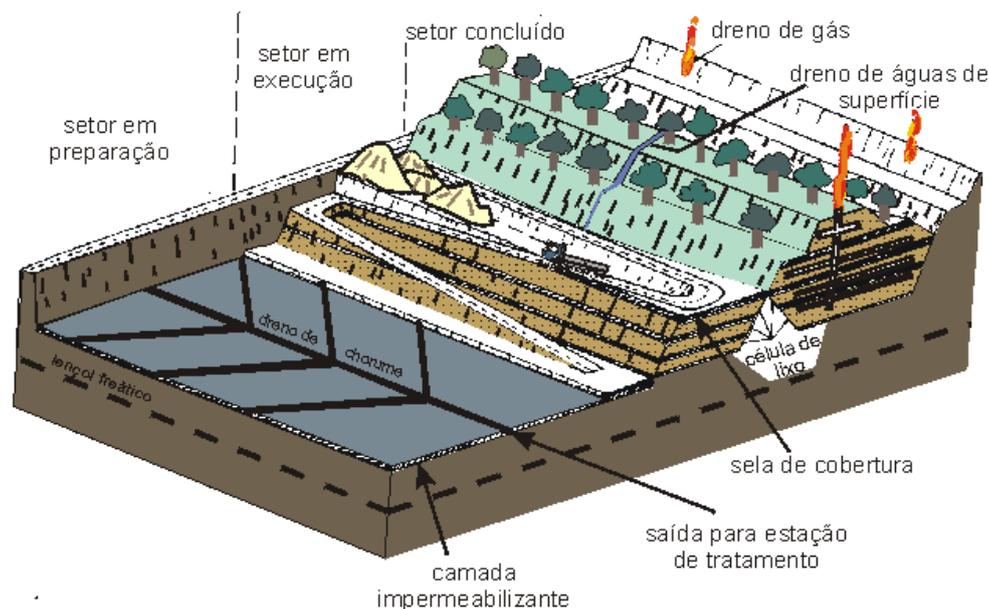


Figura 1: Representação esquemática de funcionamento de um aterro sanitário convencional. Fonte: www.rc.unesp.br

O aterro sanitário funciona como uma forma barata de disposição de resíduo sólido, que não agride o meio ambiente (lençol freático e ar) por ser isolado do meio externo, devido a sua impermeabilização e controle por meio de princípios de engenharia, não prejudicando a segurança e a saúde pública, segundo a ASCE. O resíduo sólido deve ser coberto com uma camada de terra ao término de cada jornada ou a intervalos mais frequentes, quando for necessário.

No Brasil, segundo a Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais – ABRELPE, em seu levantamento no ano de

2012, como observado na Figura 2, que cita a destinação percentual dos resíduos gerados para os devidos fins, 45,1% dos municípios brasileiros não possuem solução adequada (disposição em aterro controlado ou a céu aberto) para seus resíduos, e somente 21,7% utilizam aterros sanitários (ABRELPE, 2012).

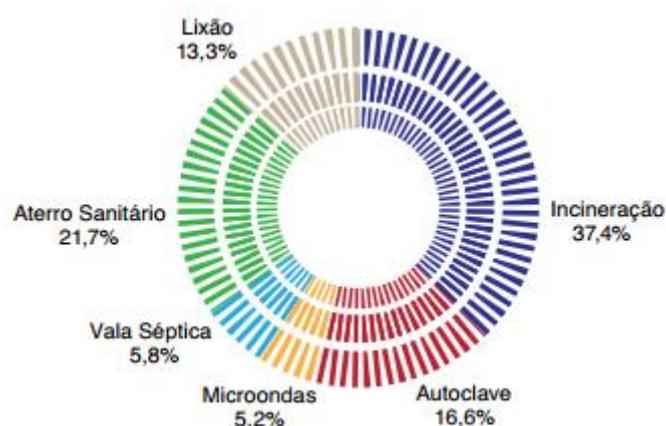


Figura 2: Destino final dos resíduos coletados pelos municípios brasileiros em 2012.
Fonte: ABRELPE, 2012

A política de destinação correta dos resíduos sólidos tem sido muito disseminada no mundo devido a sua eficiência e relativo baixo custo. Porém, no Brasil o processo de regularização dos aterros para dar fim aos depósitos de lixo chamados de lixões ainda é muito atrasado, lixões estes que representam um grande problema de saúde pública no país (MORAVIA, 2010), porém de acordo com a PNRS 2010 agora é um compromisso também dos municípios.

Ainda que o aterro sanitário seja considerado uma das maneiras mais seguras de se dispor os resíduos, alguns problemas ambientais podem ser observados, tais como a geração de lixiviado e de biogás, que são resíduos que surgem deste tratamento e que necessitam ser coletados e tratados de forma adequada para que não sejam dispostos no meio ambiente trazendo prejuízo ao solo, ar, águas subterrâneas e superficiais (ABRELPE, 2012).

3.2 O lixiviado de aterro sanitário

Os lixiviados de aterro sanitário são considerados como águas residuárias complexas por apresentarem elevadas concentrações de matéria

orgânica medida indiretamente por meio da Demanda Química de Oxigênio (DQO), compostos halogenados, sais inorgânicos, nitrogênio na forma amoniacal, cor e odor característicos (RENOU *et al.* 2008).

No que diz respeito à sua constituição, o lixiviado é considerado uma mistura de várias substâncias, tanto orgânicas quanto inorgânicas, material recalcitrante e diversos microrganismos. Com valores de DQO acima de 4.000 mg.L⁻¹, o lixiviado apresenta elevada carga de matéria orgânica e toxicidade, devido a presença, além dos microrganismos, de metais pesados e gases tóxicos, como a amônia. (GOMES *et al.*, 2009).

Logo, os lixiviados possuem basicamente quatro grupos de poluentes: material orgânico dissolvido (ácidos graxos voláteis e compostos orgânicos mais refratários como ácidos húmicos e fúlvicos), macro componentes inorgânicos (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, NH⁴⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, HCO³⁻), além de metais tóxicos (Cd²⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺) e compostos orgânicos originários de resíduos domésticos e químicos presentes em baixas concentrações (hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, pesticidas etc.) (AMARAL, 2007)

O processo de decomposição de resíduos sólidos em aterros dá-se em três fases: a primeira denomina-se fase aeróbica feita por microrganismos patogênicos e ocorre o consumo da matéria orgânica inicial, seguida pela fase acidogênica, onde ocorre a formação de NH₃ e por último, a fase metanogênica que é a mais avançada na célula de aterramento, gerando o gás metano como produto. Na Figura 3 é apresentado um esquema das fases de decomposição do resíduo em aterros sanitários. As reações bioquímicas que ocorrem no interior da massa de lixo em decomposição modificam as substâncias, tornando-as mais ou menos suscetíveis ao arraste pelo líquido que percola pelo resíduo. Dessa forma, a composição do lixiviado se altera, dependendo bastante da fase em que se encontra o processo (AMARAL, 2007).

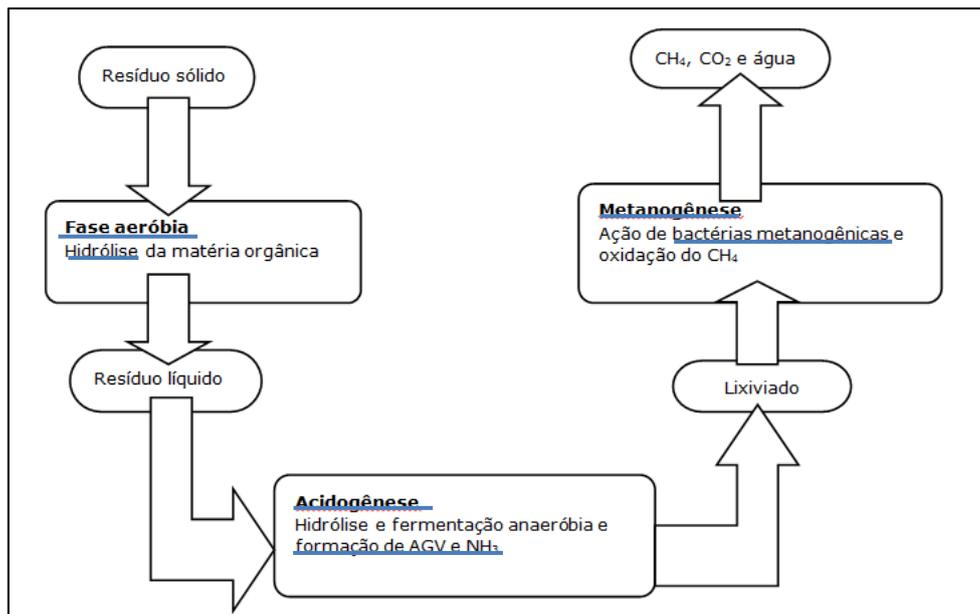


Figura 3: Esquema do processo de formação do lixiviado em aterro sanitário. Adaptado de Amaral (2007).

As fases descritas acima podem ocorrer simultaneamente, devido ao aterramento de resíduos novos em uma célula em atividade há mais tempo. Durante a vida ativa de um aterro, a geração de lixiviado é influenciada por uma série de fatores, que geram as características do lixiviado dos quais se podem citar fatores climatológicos e correlatos: regime de chuvas e precipitação pluviométrica anual, escoamento superficial, infiltração, evapotranspiração e temperatura, fatores relativos ao resíduo sólido como composição, densidade e teor de umidade inicial além de fatores relativos ao tipo de disposição, como características de permeabilidade, idade e profundidade do aterro (MORAVIA, 2010).

O lixiviado possui um índice de corrosão acentuado além de pH em torno de 8,3 com uma cor escura característica. Segundo Renou *et al.* (2008), aterros sanitários antigos (acima de 10 anos) possuem baixa DBO₅ que é a matéria orgânica biodegradável em cinco dias de incubação, indicando baixa biodegradabilidade, bem como o alto peso molecular de moléculas orgânicas recalcitrantes e alta concentração de nitrogênio amoniacal (NH₃-N), o que torna difícil a utilização do tratamento biológico convencional para esse tipo de efluente.

Para possível redução dos compostos recalcitrantes, melhorando a biodegradabilidade no lixiviado, que é uma matriz muito complexa, foram

introduzidos os processos de oxidação avançada, utilizando a combinação de fortes oxidantes como Ozônio, Peróxido de Hidrogênio, irradiação UV, Ultrassom, além de feixe de elétrons, catálise com Fe^{2+} e fotocatalise com TiO_2 , para produzir os radicais hidroxila (OH^*) que são umas das mais promissoras opções de tratamento de lixiviado que podem ser melhoradas sendo combinadas com as energias oxidantes acima citadas (VILAR *et al.*, 2011).

É demonstrado segundo Vilar *et al.*, (2011) que a reação de Foto-Fenton solar é mais eficiente no tratamento de lixiviado que o tratamento com TiO_2 , já que a taxa de reação é bem mais alta, porém uma quantidade de ferro bem maior é necessária para realizar o tratamento. A vantagem do processo Foto-Fenton é a maior sensibilidade da luz que vai a 580 nm quando comparado a fotocatalise com TiO_2 .

3.3 Processos Oxidativos Avançados (POA)

Diante de efluentes complexos, como é o caso dos lixiviados de aterro sanitário, foram desenvolvidas novas formas de tratamento para remoção dos poluentes ali presentes. Entre elas se destacam os processos oxidativos avançados que apresentaram excelentes resultados na remediação de espécies químicas recalcitrantes (MORAVIA, 2010).

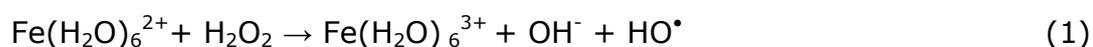
Os POA's são promissores para remoção de poluentes refratários de efluentes se comparados com os processos convencionais, especialmente os processos biológicos, que tem dificuldade na remoção de material recalcitrante, e não são suficientes para atender as exigências normativas de teores destes parâmetros no efluente tratado. Os POA's são processos físico-químicos de tratamento que são capazes de produzir mudanças significativas na estrutura do poluente devido à formação do radical hidroxila (OH^*) no processo. Este radical possui propriedades específicas que o torna apto para reagir com compostos orgânicos e promover a sua completa mineralização em CO_2 , água e ácidos minerais, como os ácidos sulfúrico, clorídrico e nítrico, e não ocorrer a simples substituição (MORAVIA, 2010).

3.3.1 Processo Fenton

A utilização do peróxido foi muito promissora no desenvolvimento de novas técnicas de tratamento de efluentes, porém, somente o peróxido não é tão eficiente, devido a sua decomposição e índice de reação reduzida com materiais recalcitrantes. Sais de Ferro, uso do ozônio e da luz UV podem ativar o H_2O_2 , formando os radicais hidroxila que possuem alto poder oxidante e pouca seletividade. O processo de oxidação que envolve a ativação do H_2O_2 pelos sais de ferro, refere-se ao reagente de Fenton (MORAVIA, 2010).

A descoberta do reagente Fenton, por H. J. H. Fenton ocorreu no fim do século 19, observando que a oxidação do ácido tartárico pelo peróxido de hidrogênio era catalisada na presença de íons ferrosos. Entretanto, somente na década de 60, a utilização desse processo para destruição de compostos orgânicos foi aplicada (BIDGA, 1995).

A reação (1) mostra de forma simplificada o mecanismo de reação de Fenton com formação do radical hidroxila, altamente reativo:



A Reação (1) é conhecida como a reação de Fenton, embora muitas outras reações ocorram no sistema. Outras reações secundárias que ocorrem em misturas de ferro e peróxido de hidrogênio em meio aquoso são representadas conforme as Reações 5 a 8:



A Reação (2) constitui o início de um processo conhecido como Fenton Modificado, e contribui indiretamente para a formação de radicais hidroperoxila no sistema. As Reações (3) e (4) indicam a regeneração do complexo de Fe^{2+} no ciclo catalítico, o que dá sustentabilidade ao processo.

Enquanto houver peróxido de hidrogênio disponível no sistema, as espécies complexadas de ferro continuamente oscilam entre Fe^{2+} e Fe^{3+} , a menos que reações adicionais resultem na formação de óxidos e hidróxidos insolúveis de ferro. A Reação (5) representa o sequestro de radicais hidroxila por parte do peróxido de hidrogênio, geralmente quando este se apresenta em concentrações excessivas, o chamado peróxido residual, que causa efeito inibitório na degradação dos poluentes. Vale ressaltar também que outro efeito causado pelo peróxido residual no meio reacional é o favorecimento das reações de auto decomposição deste reagente em oxigênio e água (BIDGA, 1995).

3.3.2 Processo Foto-Fenton

O Fenton convencional é conhecido desde o final do século 19, porém apenas recentemente, após a descoberta da ação da luz UV na reação, a agora então, chamada de Foto-Fenton, teve seu reconhecimento como uma poderosa ferramenta no tratamento de efluentes aquosos contendo poluentes não biodegradáveis. A reação Foto-Fenton consiste, primeiramente, na decomposição de peróxido de hidrogênio em meio ácido na presença de íons ferrosos, levando à formação de radicais hidroxila, e a incidência de luz UV, faz com que os íons Fe^{3+} sofram fotólise (equação (9)), reduzindo-se ao número de oxidação inicial, reagindo novamente com o H_2O_2 , promovendo uma contínua fonte de radicais hidroxila (Vilar *et al.*, 2011).

Na ausência de luz, o íon Fe^{3+} produzido é reduzido para Fe^{2+} conforme a equação (2). Este é um fator limitante da cinética global do processo Fenton. É provável que a redução dos complexos de Fe^{3+} sejam os responsáveis pela interrupção do processo de mineralização, uma vez que estes complexos, estáveis na ausência de energia (no caso o UV-vis), dificultam a regeneração do Fe^{2+} . Assim, a reação Fenton se estabiliza após a conversão de Fe^{2+} a Fe^{3+} . Moravia *et al.* (2011) citam que os radicais $\cdot\text{OH}$ podem ser consumidos conforme as equações (6), (7) e (8), onde RH representa uma molécula orgânica qualquer.





Radicais hidroperoxila (HO_2^\bullet), não são considerados importantes na reação por serem pouco reativos, se comparados aos radicais $^\bullet\text{OH}$ (MORAES *et al.*, 2004). Um ponto importante a ser considerado é a quantidade ótima de H_2O_2 requerida para obter a melhor eficiência do tratamento, já que o peróxido residual pode consumir o $^\bullet\text{OH}$, competindo com os compostos orgânicos e diminuindo a eficiência do tratamento. Por outro lado, na reação Foto-Fenton, a fotorredução se processa muito rapidamente, permitindo o reciclo do Fe^{2+} , aumentando a eficiência e a velocidade de degradação dos poluentes orgânicos significativamente (CUNHA *et al.*, 2007). A reação de fotorredução do Fe^{3+} para Fe^{2+} ocorre segundo a Equação (9).



Esta equação pode ser representada considerando que os complexos de Fe^{3+} agem com a fotorredução, regenerando os complexos de Fe^{2+} e o radical $^\bullet\text{OH}$, como mostram as Equações (10) e (11). Estas reações favorecem a manutenção da concentração de íons Fe^{2+} em solução, produzindo mais radicais $^\bullet\text{OH}$ que o processo Fenton ou o processo UV/peróxido. Segundo Moravia, (2010), a faixa de pH ótimo de operação tem efeito significativo na taxa reacional, pois com um pH mais elevado, os íons ferrosos podem precipitar na forma de hidróxidos ou óxidos de Ferro insolúveis. Em contrapartida, o pH muito baixo torna a concentração das espécies fotoativas relativamente baixa, reduzindo também o potencial oxidante. A faixa ótima de pH da reação Foto-Fenton, assim como o da reação de Fenton está em torno de 2,8 e 3,5.

3.4 Processos de Separação por Membranas

Os processos de separação por membranas (PSM) são caracterizados por decompor a alimentação em duas correntes mediante uso de uma membrana seletiva. As correntes são denominadas de permeado, que se dá pelo composto que permeia à membrana, e a do concentrado, que é o composto que permanece retido na superfície da membrana (HABERT *et al.*, 2006).

Os PSM possuem relativo baixo consumo de energia, redução do número de etapas em um processamento, maior eficiência na separação e alta qualidade do produto final, que pode ser o concentrado, que fica retido na superfície da membrana, ou o permeado, que é o que passa pelos poros de membrana (LIN *et al.*, 2006).

Estes processos são utilizados nos mais diversos setores de atividades industriais, e dentre suas várias aplicações, destacam-se filtração de partículas de tamanho micrométrico a partir de líquidos e gases por microfiltração (MF) e ultrafiltração (UF) geralmente em indústrias de bebidas, separação de líquidos miscíveis por pervaporação (PV) na indústria do etanol, na separação de mistura de gases por permeação de gás (PG) como purificação de nitrogênio ou oxigênio, no transporte seletivo de moléculas iônicas por eletrodialise (ED) na remoção de nitrato, nitrito e flúor de águas subterrâneas para abastecimento público e também na remoção completa de todo material suspenso e dissolvido a partir da água ou outros solventes por osmose inversa (OI) (FRANÇA NETA, 2009).

Quando se refere à morfologia, as membranas dos PSM podem ser divididas em densas e porosas (Figura 4). Densas quando o transporte de efluente envolve um estágio de dissolução e difusão através do material que a constitui, e porosa quando o transporte ocorre de forma contínua por seus poros como é o caso da microfiltração, em que é utilizada a membrana do tipo porosa assimétrica. Além disso, podem ser definidas como simétricas quando apresentam as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura, e assimétricas quando apresentam uma região superior muito fina, aproximadamente 1µm chamada de pele ou *toplayer* suportada por uma superfície porosa que oferece menor resistência a passagem de permeado. Quando ambas as estruturas são formadas do mesmo material

são chamadas de integrais, caso sejam de materiais diferentes são chamadas de compostas (HABERT *et al.*, 2006).

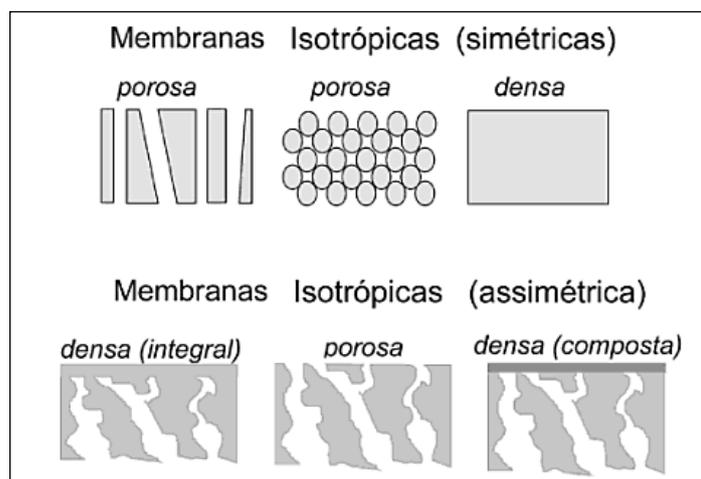


Figura 4: corte transversal esquemático dos diferentes tipos de morfologia de membranas sintéticas. Adaptado de (HABERT *et al.*, 2006)

A força motriz é um fator essencial para que haja o transporte de solvente por uma membrana. De acordo com as características da membrana, como tamanho de poro por exemplo, a força motriz pode variar como pressão, pressão de vapor, gradiente de concentração e até um potencial elétrico como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1: Classificação dos PSM quanto à força motriz (SCOTT, 1995 *apud* FRANÇA NETA, 2009).

Processos	Força motriz	Tamanho de poro	Aplicações
Microfiltração	pressão (0,1 - 2 bar)	0,1 - 10 μm	Esterilização, clarificação
Ultrafiltração	pressão (1 - 7 bar)	1 - 100 nm	Concentração de macromoléculas
Nanofiltração	pressão (5 - 20 bar)	2 nm	Separação de compostos orgânicos e sais
Osmose Inversa	pressão (10 - 100 bar)	< 2 nm	Dessalinização de águas
Pervaporação	Pressão de vapor	Não porosa	Separação de misturas de líquidos voláteis
Permeação de gases	Pressão de gradiente de concentração	< 1 μm	Separação de misturas de gases
Eletrodialise	Potencial elétrico	Não porosa	Separação de íons

A microfiltração é um processo seletivo com membranas porosas que possuem poros em torno de 0,1 a 10 μm de diâmetro. É capaz de permear água, sais minerais, moléculas com tamanho médio e macromoléculas, e reter em sua superfície suspensões, colóides e células. Além da indústria alimentícia, a microfiltração é utilizada em grau de testes, na biotecnologia e na indústria biométrica.

A pressão de operação de uma membrana de microfiltração gira em torno de 0,5 e 2,0 bar, e o fluxo volumétrico de permeado que passa pelos poros da membrana é diretamente proporcional à diferença de pressão aplicada (Habert *et al.*, 2006).

As membranas de microfiltração possuem formato plano ou tubular (Figura 5), e são utilizadas em geral num conjunto de várias fibras fixadas em um módulo, geralmente de PVC, e tem área de permeação definida (PAM MEMBRANAS, 2014).



Figura 5: Conjunto de membranas de fibra oca de microfiltração. Adaptado de Pam Membranas (2014).

A membrana de nanofiltração é uma barreira seletiva que possui porosidade mais fina que a de ultrafiltração, porém não tanto quanto a osmose inversa, com diâmetros de poro na ordem de 0,001 μm , ou seja, 1 nm, daí o nome nanofiltração (ERIKSSON *et al.*, 2005).

Segundo Eriksson *et al.*, (2005), membranas de nanofiltração possuem poros que são tão pequenos que podem rejeitar moléculas orgânicas e alguns ânions bivalentes como sulfatos na ordem de 99%, devido ao tamanho de poros. Logo, a rejeição em membranas de nanofiltração é

devido à exclusão por tamanho, porém a concentração de soluto presente na alimentação pode influenciar no fluxo de permeado.

A rejeição ao soluto em membranas de nanofiltração é melhor explicada segundo a equação (12):

$$J_w \cdot c_p = B_{25} \cdot TCBF (c_m - c_p) \quad (12)$$

Onde:

J_w = fluxo permeado

c = concentração do soluto (c_p para permeado e c_m para interface da membrana com a alimentação)

B_{25} = Permeabilidade do soluto através da membrana a 25°C

$TCBF$ = Fator de correção da temperatura para índices de permeabilidade do soluto.

A equação mostra que uma concentração alta do soluto pode gerar uma pressão osmótica no sentido contrário ao do fluxo permeado, reduzindo o fluxo. A temperatura do sistema de filtração deve ser mantida constante, o máximo possível para minimizar o erro da incerteza do fator de temperatura para a permeabilidade do soluto, e garantir a rejeição da espécie desejada (ERIKSSON *et al.*, 2005).

A nanofiltração vem sendo utilizada na indústria alimentícia para a concentração de sucos, leite e açúcares, além de abrandamento, tratamento de água, como por exemplo, a dessulfatação de água do mar para injeção em poços de petróleo, e são operadas convencionalmente, a uma pressão de operação em torno de 5 a 20 bar (PAM MEMBRANAS, 2014).

Durante o processo de separação observa-se que o volume de permeado produzido não é diretamente proporcional a valor de pressão aplicado. Isto se deve à retenção do material particulado, coloides ou solutos na superfície da membrana.

A adição de um soluto, com um aumento da pressão de operação, não causará um aumento de fluxo de permeado, e sim uma aproximação

maior do soluto na região próxima a superfície da membrana, aumentando sua concentração nesta região. Esta concentração se torna expressiva, de modo a gerar um fluxo difusivo em sentido contrário ao convectivo de permeado, e também uma resistência ao escoamento desse solvente, influenciando na velocidade do processo, na concentração da alimentação, e na temperatura da unidade de filtração (Figura 6). A este aumento de concentração de soluto na superfície da membrana, dá-se o nome de polarização de concentração que é um fator limitante do uso dos PSM (FRANÇA NETA, 2009).

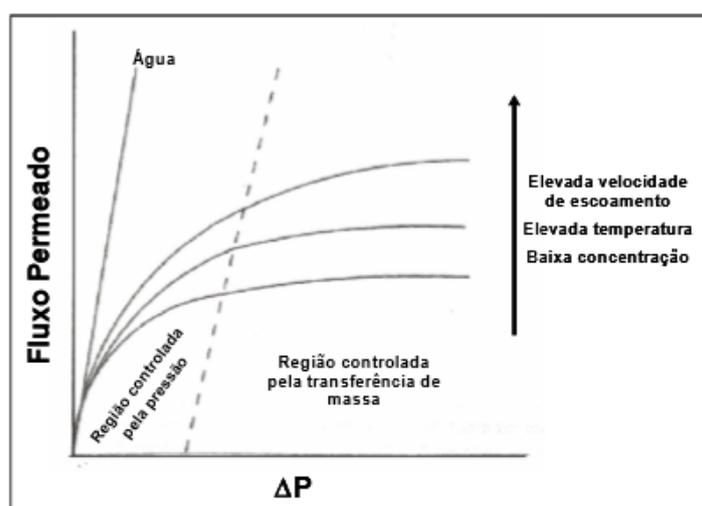


Figura 6: Gráfico representativo do fluxo permeado em função da variação de pressão, condição ideal (água) e real (com soluto). Adaptado de (FRANÇA NETA, 2009).

Outro fator limitante na utilização dos PSM é o fenômeno da incrustação nos poros da membrana, também chamadas de *fouling*, que reduzem o potencial de fluxo permeado obstruindo os poros da membrana, aumentando o tempo de operação. A formação de incrustações é ligada à formação da polarização de concentração, que é a aproximação do soluto à superfície da membrana gerando um aumento da concentração do soluto na região próxima à superfície da membrana, resultando em uma maior resistência à passagem de solvente. Tais fenômenos independem do tipo de corrente de alimentação adotada (Figura 7). Tanto a corrente perpendicular (a), observada nos módulos que operam submersos no tanque de alimentação, quanto a corrente paralela (b) que é vista nos módulos

pressurizados com realimentação, sofrem este fenômeno, que é inerente ao PSM (HABERT *et al.*, 2006).

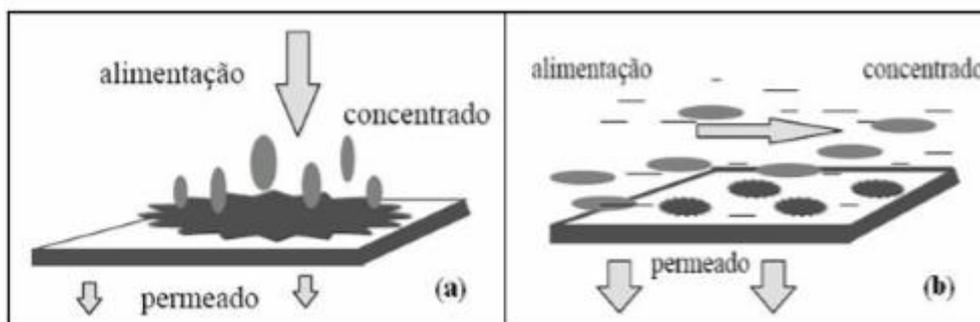


Figura 7: Correntes de alimentação em um sistema de MF. Filtração (a) frontal e (b) tangencial. Adaptado de Habert *et al.*, 2006.

As incrustações podem ocorrer na membrana de formas distintas: na superfície da membrana, sendo revertidas por processos físico-químicos como lavagem ou o uso de complexantes em geral, e no interior dos poros, que representa um processo irreversível, que reduzirá de forma permanente o fluxo permeado em relação ao inicial, representando um dano à vida útil da membrana (Figura 8). Como estratégias de manutenção do fluxo inicial, e redução das incrustações, podem-se citar lavagens periódicas, aeração entre as fibras do módulo, desenvolvimento de novos módulos, e estudo da pressão crítica de operação (HABERT *et al.*, 2006).

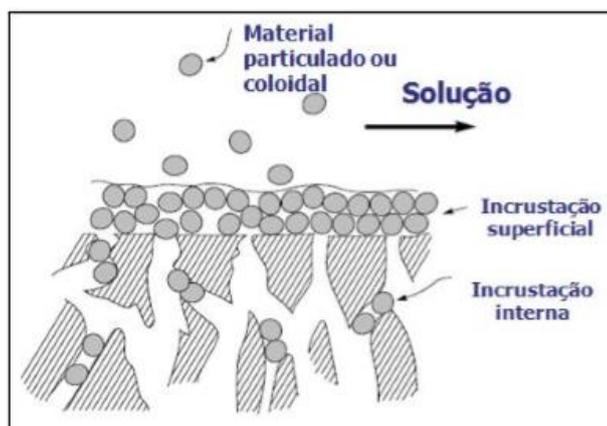


Figura 8: Tipos de incrustação. Adaptado de (HABERT *et al.*, 2006)

Apesar das limitações inerentes como a polarização de concentração e a formação de incrustação, os PSM podem ser utilizados no tratamento de efluentes, por serem baseados somente na permeabilidade seletiva de soluto, retendo componentes específicos que são diretamente ligados a poluentes presentes no efluente, e demandariam uma maior mão de obra, tempo e gastos para a sua remoção. No caso do lixiviado, tal processo combinado ao POA, que promove a oxidação total ou parcial dos poluentes ali presentes, se torna uma forma vantajosa, mesmo com as limitações impostas pelos fenômenos de resistência à passagem de solvente pelos poros da membrana, de se obter um efluente tratado de qualidade, porque o tratamento por Fenton e Foto-Fenton gera um lodo coloidal de difícil sedimentação, e com os PSM a separação desse sobrenadante se torna menos trabalhosa (MORAVIA *et al.*, (2011).

3.5 Caracterização do efluente

A caracterização de efluentes biológicos em geral pode ser realizada de duas formas: a determinação de parâmetros coletivos específicos, que são encontrados padronizados na literatura como pH, DQO, condutividade, cor, N-NH₃ (nitrogênio amoniacal), fósforo e cloretos, e não-específicos como substâncias húmicas e COT (Carbono Orgânico Total) que entende-se como métodos encontrados na literatura que não são padronizados e fornecem informações específicas sobre o efluente (GOMES *et al.*, 2009).

O pH, que é um valor anti-logarítmico da concentração de íons H₃O⁺ no meio, indica o nível de acidez presente. O meio pode ser tanto básico, quanto ácido ou alcalino, que haverá uma concentração de íons hidrônio no meio, que representará seu respectivo pH. O pH pode ser medido qualitativa ou quantitativamente dependendo da necessidade da análise. Como por exemplo, numa análise de *stripping*, onde a amônia é retirada do lixiviado, pode-se medir o pH com uma fita qualitativa que vai somente conferir a presença do gás se desprendendo da solução mudando de cor, já no POA, o pH deve ser ajustado de forma a dar o pH ideal da solução, nesse caso, utiliza-se um pHmetro para definir quantitativamente o pH ótimo da solução. Na biodegradação do lixiviado, os microrganismos que participam

do processo têm seu desenvolvimento relacionado diretamente com o pH. O desenvolvimento de bactérias metanogênicas (fase avançada de atuação do aterro) ocorre em faixas de pH entre 6,6 e 7,3, é a fase onde o metano é gerado (GOMES *et al.*, 2009).

A DQO representa a quantidade de oxigênio necessária para neutralizar quimicamente, por meio de um agente oxidante, no caso deste trabalho, o peróxido de hidrogênio a matéria orgânica presente no efluente (GOMES *et al.*, 2009). A relação DBO/DQO indica o nível de idade da célula de aterramento. Aterros novos possuem relação DBO/DQO relativamente alta, na ordem de 0,4-0,5, valores semelhantes aos característicos de efluentes sanitários, enquanto que em aterros antigos esta relação é menor do que 0,1. Este fato pode ser explicado pela fração considerável da DQO corresponder a ácidos graxos voláteis (AGV) que se degradam com o tempo.

A condutividade elétrica é a capacidade que o efluente possui de conduzir corrente elétrica. Este parâmetro está relacionado com a presença de íons dissolvidos no mesmo, que são partículas carregadas eletricamente. Quanto maior for a quantidade de íons dissolvidos, maior será a condutividade elétrica medida. No sistema internacional de unidades a condutividade é dada em $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-2}$ (mili Siemens por centímetro quadrado (GOMES *et al.*, 2009).

A cor resulta da existência, no efluente, de substâncias dissolvidas em solução; pode ser causada pelo ferro ou manganês entre outros metais, pela decomposição da matéria orgânica (principalmente vegetais) presença também de substâncias húmicas no caso de lixiviados (GOMES *et al.*, 2009).

O Nitrogênio pode estar presente em efluentes sob várias formas: molecular, amônia, nitrito, nitrato. O nitrito e o nitrato, na água, podem causar a metemoglobinemia. A forma amoniacal, mais presente nos lixiviados chegando a concentrações de até 1000 mg.L^{-1} é tóxica à biota; são causas do aumento do nitrogênio no lixiviado em aterros sanitários: resíduos domésticos e industriais, fertilizantes, excrementos de animais entre outros contaminantes (GOMES *et al.*, 2009).

O fósforo encontra-se no lixiviado nas formas de ortofosfato, polifosfato e fósforo orgânico; é essencial para o crescimento de algas, mas, em excesso como é o caso do lixiviado, causa a eutrofização; suas principais fontes são: dissolução de compostos do solo; decomposição da matéria orgânica, rejeitos domésticos e industriais, fertilizantes, detergentes e excrementos de animais (GOMES *et al.*, 2009).

Os cloretos (Cl^-), geralmente, provêm da dissolução de minerais, podem, também, advir dos esgotos domésticos ou industriais. Em altas concentrações, conferem propriedades laxativas. Geralmente não constituem em um problema de toxicidade para os microrganismos responsáveis pela degradação biológica. Isto porque, a toxicidade por sais está associada ao cátion e não ao ânion do sal. Adicionalmente, os íons cloretos podem provocar efeito antagônico ao se combinar com cátions metálicos, como prata, mercúrio e chumbo, formando complexos estáveis e reduzindo, assim, a concentração desses metais na forma solúvel e, conseqüentemente, os riscos de toxicidade no efluente (MORAVIA, 2010).

O lixiviado de aterro sanitário apresenta-se como um sistema complexo por sofrer vários fatores em sua formação, tanto físicos quanto químicos e biológicos. Os componentes ali presentes fazem parte de dois grandes grupos: As substâncias não húmicas e as substâncias húmicas. As substâncias não húmicas são compostos à base de carbono com características definidas como carboidratos, lipídeos e proteínas. As substâncias húmicas por sua vez, são de característica polimérica, e provêm da matéria orgânica oxidada e polimerizada com grupos funcionais distintos e características indefinidas. As substâncias húmicas então podem ser definidas como uma espécie polimérica amorfa, com vários grupos fenólicos hidroxilas e carbonilas presentes em sua estrutura, com elevada massa molar e coloração que pode ir de amarelo até o preto passando pelo marrom. (MORAVIA, 2010)

As substâncias húmicas são divididas em dois grupos: ácidos fúlvicos (AF) (Figura 10 (a)), que após solubilização em álcali, se torna solúvel em qualquer valor de pH, com coloração mais clara, ácidos húmicos (AH) (Figura 10 (b)) de coloração escura, insolúvel em $\text{pH} < 2$, e solúvel em pH alcalino, e huminas (HU), que são insolúveis em qualquer pH. As SH são

classificadas então, com base no coeficiente de solubilidade em determinado pH, ou seja sempre de forma operacional. Estas três classificações são as principais até hoje estudadas, para componentes húmicos. (MORAVIA, 2010).

Com base na sua estrutura e na Figura 9, as frações de SH são diferenciadas pela massa molar e grupos funcionais presentes. Os AF são de menor massa molar possuidores de maior numero de grupos funcionais contendo oxigênio como carbolia, hidroxila e carboxila que as outras duas frações. Os AH e HU não possuem muita diferença estrutural, porém a HU, que possuem baixa solubilidade, pode conferi-la à adsorção, ou até ligação a grupos inorgânicos do solo (MORAVIA, 2010).

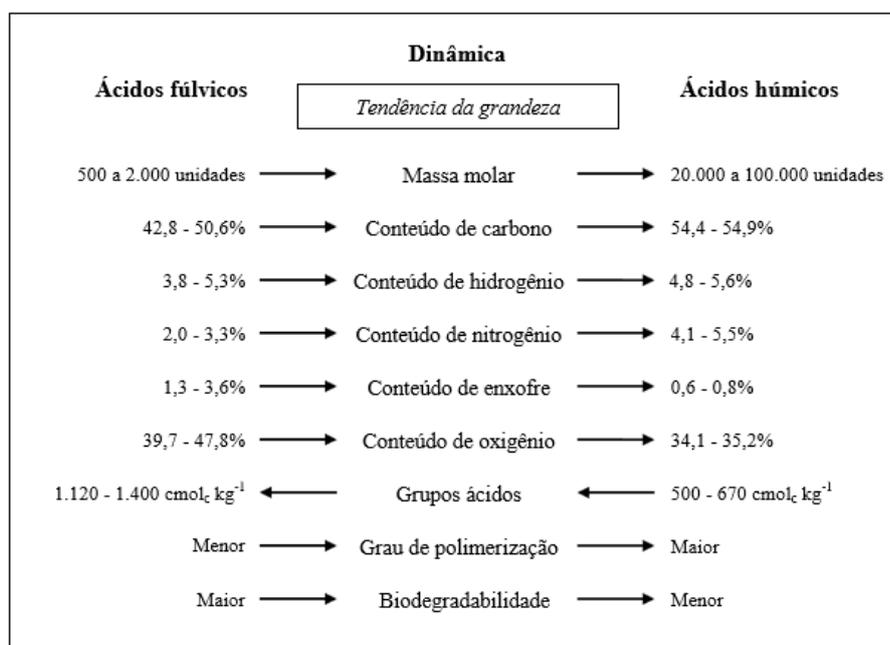


Figura 9: Caracterização dos ácidos húmicos e fúlvicos. Fonte: (MORAVIA, 2010)

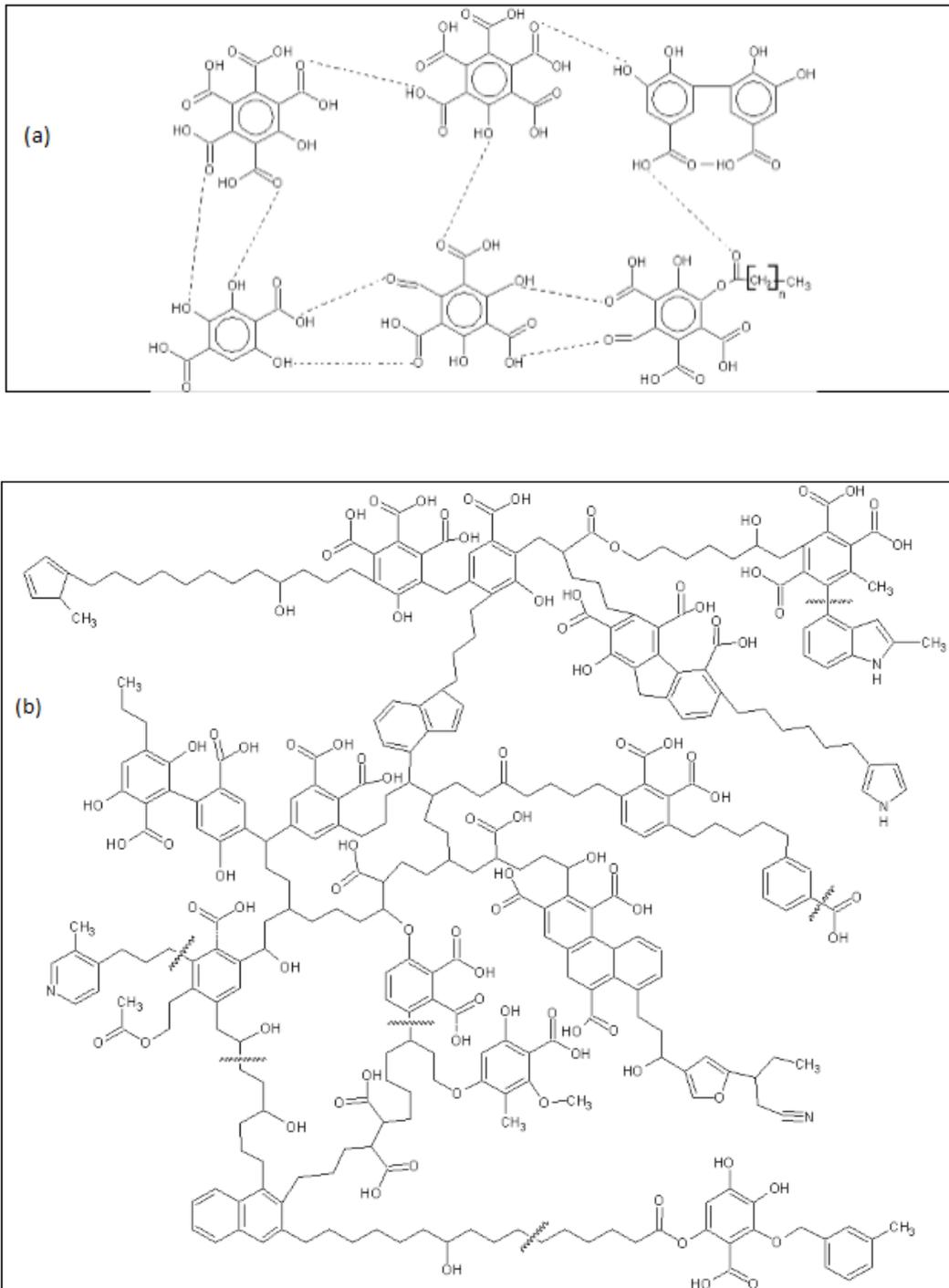


Figura 10: Estruturas dimensionais propostas para (a) ácidos fúlvicos e (b) ácidos húmicos. Fonte: (MORAVIA, 2010)

A recalcitrância do lixiviado pode ser conferida à baixa biodegradabilidade dos compostos húmicos por possuírem estruturas complexas, diferentes de açúcares e proteínas, por exemplo, que são facilmente degradados por microrganismos. Quanto mais antigo o aterro, maior o tempo de polimerização das frações por aromatização dos AH, e conseqüentemente, maior a complexidade da estrutura. A resistência à

degradação microbiana dos materiais húmicos, além dos motivos acima citados pode ser, em grande parte, devido à complexação dos materiais húmicos com compostos metálicos e/ou argilo-orgânicos formando estruturas muito estáveis (MORAVIA, 2010).

A recalitrância da matéria orgânica e a cor adquirida nos lixiviados de aterro sanitário tornam a quantificação de substâncias húmicas uma importante etapa de caracterização para a escolha do método mais adequado de tratamento de lixiviados.

A matéria orgânica presente no lixiviado é um parâmetro muito importante a ser quantificado, pois representa grande parte dos componentes presentes no efluente. A medição instrumental do COT informa diretamente o material presente no efluente, por meio da quantificação de carbono liberado na análise em forma de CO₂. Este método reduz significativamente o tempo de análise, se comparado a DQO e DBO, além de medir quantitativamente, todo material orgânico presente na amostra, por não ser independente do estado de oxidação da mesma e não sofrer interferência de grupos de átomos ligados à estrutura carbônica, como Nitrogênio, Hidrogênio, Fe(II) e Mn(II) além de sulfetos e cloretos, que interferem nestas análises convencionais, tornando o COT por meio instrumental mais preciso e confiável (MORAVIA, 2010).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os ensaios experimentais para caracterização físico-química do lixiviado, eficiência de remoção de matéria orgânica mediante o uso do POA e separação por membranas de micro e nanofiltração, além da avaliação do uso do processo de separação do lodo via processo de microfiltração foram executados no Laboratório de Resíduos Sólidos do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - DESA da Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG.

O fluxograma da Figura 11, apresenta a sequência dos ensaios experimentais visando a análise comparativa entre os métodos utilizados para tratamento de lixiviado de aterro sanitário.

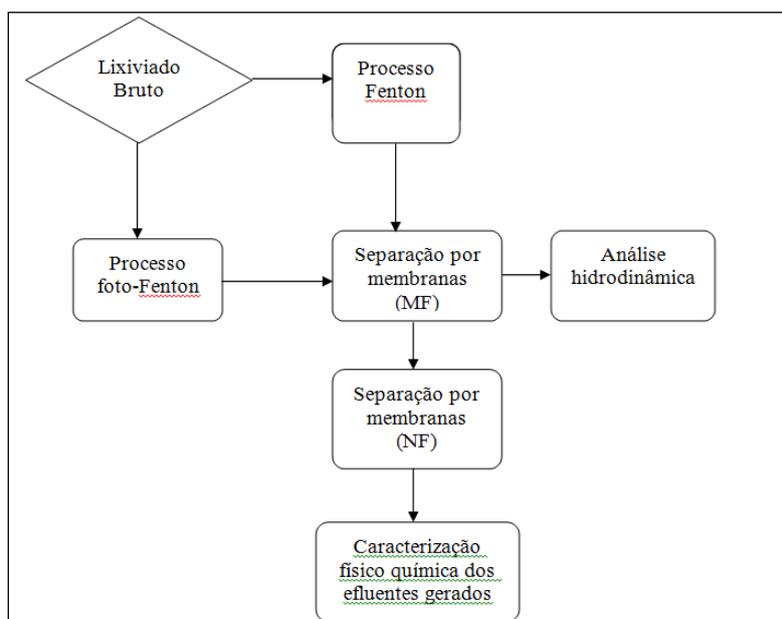


Figura 11: Rota de trabalho adotada para o tratamento do lixiviado.

4.1 – Amostragem

A Central de Tratamento de Resíduos Sólidos da BR-040 - CTRS-BR-040, local do aterro sanitário onde foram coletadas as amostras, ocupa uma área de 144,9 hectares e está situada no km 531 da BR-040, na região Noroeste da cidade de Belo Horizonte - MG - Brasil. O aterro sanitário da CTRS-BR-040 operou durante 33 anos desde que foi implantado em 1975, e teve seu encerramento em 2008, e operava com a capacidade de receber 250 t/dia.

As células de aterramento possuem idades e características distintas, gerando atualmente cerca de 300 m³/dia de lixiviado. O lixiviado gerado é transportado para a estação de tratamento de esgoto do Ribeirão Arrudas da Companhia de Saneamento de Minas Gerais (ETE Arrudas/COPASA) onde é tratado juntamente com o esgoto doméstico através de sistema convencional de lodos ativados.

Para este estudo, foram coletadas quatro amostras de lixiviado na mesma estação (Figura 12) e em diferentes datas de coleta, para diferenciar a composição do efluente de acordo com a sazonalidade, que é um fator importante na composição do lixiviado (Renou *et al.*, 2008).

As amostras L1 e L3 foram coletadas nos meses de Outubro e Janeiro respectivamente, ou seja, num período de maior pluviosidade, e as amostras L2 e L4 coletadas nos meses de Abril e Julho, onde o índice de chuvas é menor, e a pluviosidade influencia diretamente na diluição do efluente gerado na unidade coletora.

As amostras foram coletadas de forma manual (em bombonas com volume de 50 L), diretamente no tanque de equalização do aterro.



Figura 12: Tanque de equalização do aterro sanitário da BR-040.

4.2 – Caracterização do efluente

4.2.1 Parâmetros convencionais

As análises dos parâmetros convencionais DQO, pH, condutividade, cor, nitrogênio amoniacal, cloretos e fósforo foram realizadas em conformidade com as recomendações do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012).

4.2.2 Parâmetros complementares

O teste de carbono orgânico total é considerado um parâmetro complementar devido ao fato de ser encontrado na literatura, mas não é padronizado e fornece informações direcionadas a uma dada propriedade do efluente estudado. Foram adotados, segundo MORAVIA, (2010) os ensaios de Carbono orgânico total e substâncias húmicas.

Os ensaios de COT foram realizados por método instrumental. Foi utilizado o analisador SHIMADZU – modelo TOC-V CNP. Este equipamento determina a quantidade direta de carbono orgânico total (COT), de carbono total (CT) e carbono inorgânico (CI) da amostra. O COT é dado pela subtração das concentrações de CT e CI. O funcionamento do equipamento acontece da seguinte forma: a amostra presente no tubo amostral é carregada por meio de uma seringa até um tubo de combustão, com chama em torno de 680°C, oxidando o material a CO₂ por meio de uma reação catalítica com platina. O carbono inorgânico presente na amostra é obtido reagindo com H₃PO₄ e convertido também a CO₂. O CO₂ gerado é medido por meio de um feixe de luz infravermelha que incide sobre as moléculas, e é quantificado por um receptor que mede a atenuação dos raios incidentes. As concentrações de CT e CI são obtidas através das calibrações prévias.

As substâncias húmicas (SH) foram medidas utilizando o método validado por Frolund *et al.* (1995), e adaptado para lixiviados de aterro sanitário por Moravia (2010). Este método consiste na execução do método de Lowry, com e sem a adição de CuSO₄, onde a interferência da cor no ensaio sem a adição de CuSO₄ é atribuída de forma direta às substâncias húmicas.

A curva de calibração foi elaborada respeitando o método de Lowry para a proteína BSA (Soro Albumina Bovina do inglês, *Bovine Serum Albumin*) e substâncias húmicas, variando-se a concentração de proteínas em 0, 20,

40, 70, 100 e 120 mg.L⁻¹, empregando padrões previamente preparados de ácido húmico comercial marca Sigma-Aldrich 0, 17, 51 e 102 mg.L⁻¹ para substâncias húmicas, efetuando-se as leituras de absorvâncias com e sem a adição de CuSO₄. Para leitura dos padrões feitos, foi utilizado um espectrofotômetro, marca HACH modelo DR 2700. O fator de redução da absorvância dissociada de proteínas a λ=550nm e λ=750nm vem a ser calculado com as equações de (12) a (14) descritas abaixo:

$$Ac/Cu = A_{\text{proteínas}} + A_{\text{substâncias húmicas}} \quad (12)$$

$$As/Cu = F.A_{\text{proteínas}} + A_{\text{substâncias húmicas}} \quad (13)$$

Onde:

F = Fator de redução de absorvância.

A_{proteínas} = Absorvância dissociada para proteínas

A_{substâncias húmicas} = Absorvância dissociada para substâncias húmicas

Para [substâncias húmicas] = 0 → A_{substâncias húmicas} = 0

Assim:

Ac/Cu = A_{proteínas} e As/Cu = F.A_{proteínas} → As/Cu = F. Ac/Cu →

$$F = As/Cu / Ac/Cu \quad (14)$$

Em seguida, calculou-se a absorvância média dissociada de substâncias húmicas para cada padrão diluído de proteína e ácido húmico a partir da equação (15):

$$A_{SH} = 1/(1-F_{\text{determinado}}). As/Cu - (-1.(1-(1/(1-F_{\text{determinado}}))).Ac/Cu \quad (15)$$

Depois de elaboradas as curvas de absorvância de SH x concentração de SH (mg.L⁻¹) para λ=550 nm e λ=750 nm a partir dos dados obtidos com a equação (15), executou-se os procedimentos para leitura do lixiviado validados por Moravia, (2010) e Amaral, (2007), e determinou-se a concentração com base na equação da reta de linearização da curva de

padrões construída, adotando $\lambda=550$ nm para $[SH]>25$ mg .L⁻¹ e $\lambda=750$ nm para $[SH]$ de 5 a 25 mg.L⁻¹.

4.3 Tratamento do efluente

Os efluentes coletados foram tratados utilizando os processos Fenton e Foto-Fenton em acordo com experimentos dos trabalhos de Silva *et al.*, (2006) e Moravia, (2010), respeitando as proporções de reagentes utilizados (Tabela 2), tempo de reação e metodologia exigida pelo tratamento.

Tabela 2: Proporção descrita por Moravia (2010) para realização do POA Fenton e Foto-Fenton.

reagentes	proporção
H ₂ O ₂ 30% V/V	5,7 mL para cada 1g de DQO
FeSO ₄ .7H ₂ O	1 g para cada 5,3 mL de H ₂ O ₂ 30% V/V

Obs: tempo de reação: 30 minutos, em regime de batelada.

A montagem dos reatores utilizados nos processos Fenton e Foto-Fenton são descritas esquematicamente na Figura 13.

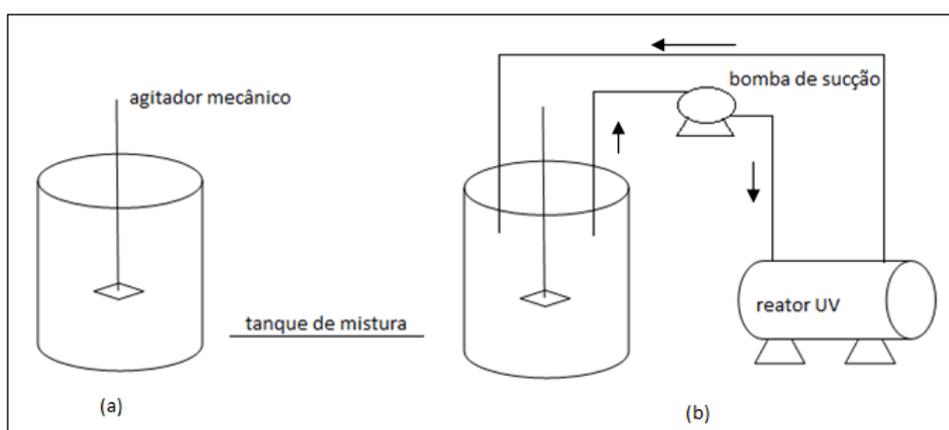


Figura 13: Representação esquemática das montagens para o tratamento de lixiviado por processo de (a) Fenton e (b) Foto-Fenton.

4.4 Processo de separação por microfiltração e nanofiltração

A separação por membranas do lixiviado pós tratamento por POA seguiu recomendações de Moravia *et al.* (2011). A rota escolhida para o

tratamento consistiu em microfiltração e nanofiltração do efluente tratado previamente para posterior caracterização das amostras geradas (Figura 14).

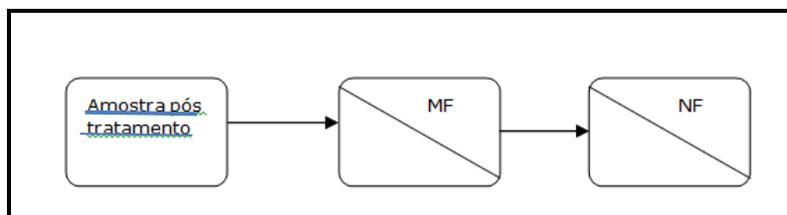


Figura 14: Rota de separação por membranas do efluente pós POA

Apesar de incluir a nanofiltração no processo de separação por membranas, este processo está presente no estudo somente para fins de obter as medidas dos parâmetros das amostras geradas (permeado e concentrado da nanofiltração), e não dos dados operacionais deste processo.

Para caracterização das membranas de microfiltração foram realizados testes de caracterização de permeabilidade hidráulica, fluxo crítico e monitoramento de fluxo permeado, exibido de forma esquemática na Figura 15. A permeabilidade foi obtida variando as pressões (0,20; 0,30; 0,35; 0,40 bar) e obtendo os pontos referentes à reta fluxo de permeado *versus* diferença de pressão, a qual o coeficiente angular desta nos fornece a permeabilidade. A permeabilidade de membrana foi determinada com água microfiltrada e com as diferentes amostras de lixiviado pós POA, para analisar a redução de permeabilidade nos dois casos. A permeabilidade hidráulica das membranas foi determinada após compactação da membrana a uma pressão máxima de operação de 1 bar. Tal procedimento garante a acomodação dos macroporos presentes no interior da membrana de microfiltração, minimizando a variação de fluxo permeado durante o processo de permeação.

Os módulos de permeação foram confeccionados na conformação caso e tubo para operação em modo submerso sem aeração entre as membranas de fibra oca com área de contato de 0,045 m². As membranas de fibra oca de polieterimida foram fornecidas pela PAM Membranas seletivas LTDA.

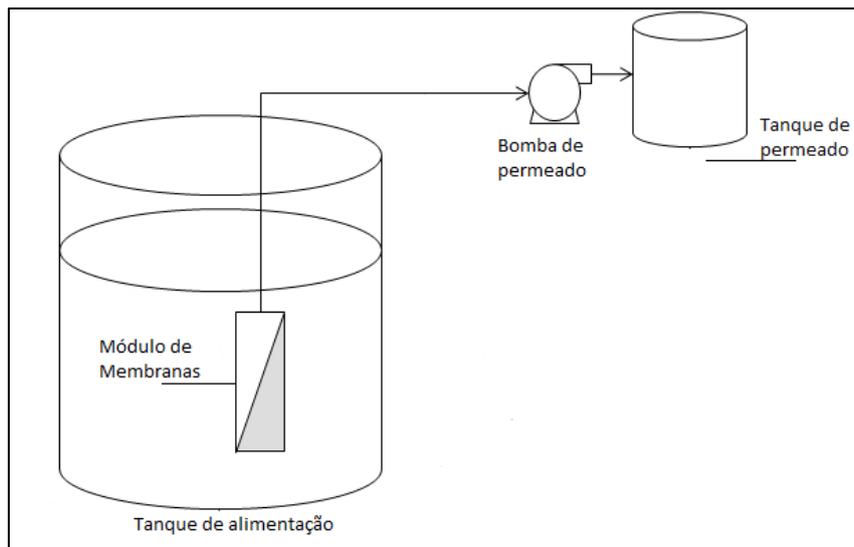


Figura 15: Esquema de montagem do tanque de permeação com membrana submersa de microfiltração.

Em seguida, foi determinado o fluxo crítico, que é a máxima pressão que se pode aplicar a um efluente a ser separado pela membrana, sem que haja queda constante do fluxo permeado. O fluxo permeado foi monitorado ao longo da operação, e mostra a formação da barreira de concentração e possíveis incrustações na membrana, que por sua vez reduzem o fluxo permeado durante a operação. O procedimento consiste em monitorar o fluxo de permeado ao longo do processo de filtração, e observar o seu decaimento durante uma maior faixa de tempo de operação no efluente tratado pós POA Fenton e Foto-Fenton. Um segundo monitoramento, após lavagem da membrana (solução de ácido cítrico com pH=3 em 20 minutos de ultrassom), foi feito para observar uma provável redução da permeabilidade, que é indicada pela redução do fluxo médio por incrustações. Em conformidade com Habert *et al.*, (2006).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das amostras geradas

5.1.1 Parâmetros convencionais

A caracterização das amostras geradas após tratamento com Fenton e Foto-Fenton, e posterior micro e nanofiltração visa comparar físico-quimicamente os efeitos dos métodos utilizados, em relação à qualidade do efluente tratado. Na Tabela 3, são mostrados os resultados médios obtidos quanto à caracterização físico-química por parâmetros convencionais para o lixiviado bruto e seus respectivos desvios.

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos pós Fenton e a Tabela 5, os mesmos parâmetros obtidos para o Foto-Fenton. Os ensaios foram realizados em triplicata em acordo com Moravia (2010).

Tabela 3: Parâmetros convencionais para caracterização do lixiviado bruto.

LIXIVIADO BRUTO (PARÂMETROS CONVENCIONAIS)							
Amostras	Cor (mg.L ⁻¹)	DQO (mg.L ⁻¹)	N-NH ₃ (mg.L ⁻¹)	P Total (mg.L ⁻¹)	Cloretos (mg.L ⁻¹)	Condutividade (mS)	pH
L1	900,4	2741	865	23,19	1684	17,58	8,3
L2	915,59	3647	767	25,76	2135	21,58	8,3
L3	802,9	2500	678	45,87	1446	13,58	7,4
L4	1023,76	3856	689	32,61	1955	23,08	8,4
MÉDIA	910,7	3186,1	749,8	31,9	1804,9	18,9	8,1
DESVIO P.	78,3	576,6	74,9	8,8	262,2	3,7	0,4

Obs: L1 = lixiviado 1, L2 = lixiviado 2, L3 = lixiviado 3, L4 = lixiviado 4

Considerando os desvios padrão mostrados na Tabela 3, em relação aos parâmetros de DQO, Cor, N-NH₃, Cloretos e Fósforo, que são altos, é confirmado que, como afirma Moravia (2010) e Renou *et al.*(2011) o lixiviado de aterro sanitário varia sua concentração de compostos de acordo com o índice pluvial principalmente parâmetros, que variam com a diluição da amostra como Cor, DQO, N-NH₃ e Cloretos.

As amostras L1 e L3 foram coletadas em período de maior pluviosidade, e as amostras L2 e L4 em períodos de menor pluviosidade (ver item 4.1).

Tabela 4: Caracterização por parâmetros convencionais das amostras de lixiviado geradas pós Fenton.

PARÂMETROS CONVENCIONAIS PÓS FENTON							
AMOSTRAS (valores médios)	Cor (mg.L⁻¹)	DQO (mg.L⁻¹)	N-NH3 (mg.L⁻¹)	P Total (mg.L⁻¹)	Cloretos (mg.L⁻¹)	Condutividade (mS)	pH
PMF	385,25	749	338	27,66	1903	19,25	7,4
DESVIO P.	29,5	79,9	155,0	4,5	222,0	6,3	0,5
CMF	3316,42	1095	364	17,75	1754	16,31	7,4
DESVIO P.	330,4	105,9	28,9	2,3	169,2	4,1	0,2
PNF	68,38	170	38	11,17	373	1,68	8,1
DESVIO P.	2,3	81,0	7,3	2,6	65,5	0,5	0,2
CNF	995,16	1050	279	11,86	1824	17,59	8,1
DESVIO P.	82,8	35,8	23,7	4,0	123,8	2,6	0,4

Obs: PMF= permeado da microfiltração, CMF = concentrado da microfiltração, PNF = permeado da nanofiltração e CNF = concentrado da nanofiltração.

Tabela 5: Dados de caracterização das amostras de lixiviado geradas pós Foto-Fenton.

PARÂMETROS CONVENCIONAIS PÓS FOTO-FENTON							
AMOSTRAS (valor médio)	Cor (mg.L⁻¹)	DQO (mg.L⁻¹)	N-NH3 (mg.L⁻¹)	P Total (mg.L⁻¹)	Cloretos (mg.L⁻¹)	Condutividade (mS)	pH
PMF	288,35	528	248	23,82	1663	16,14	7,6
DESVIO P.	121,1	82,9	127,3	7,4	333,7	3,7	0,3
CMF	3147,54	946	337	20,08	1447	16,52	7,4
DESVIO P.	327,9	170,9	23,6	7,7	496,4	5,3	0,4
PNF	46,04	126	22	9,48	294	0,96	8,1
DESVIO P.	19,5	48,9	3,2	1,4	43,9	0,2	0,1
CNF	920,98	972	266	10,96	1795	16,45	8,1
DESVIO P.	93,2	49,3	25,0	3,4	226,4	3,5	0,2

Obs: PMF= permeado da microfiltração, CMF = concentrado da microfiltração, PNF = permeado da nanofiltração e CNF = concentrado da nanofiltração.

Os dados mostram uma redução percentual em torno de 60% no permeado da microfiltração e 90% no permeado da nanofiltração, tanto para as amostras pós Fenton quanto para o pós Foto-Fenton, sendo o Foto-Fenton de eficiência pouco maior, pois segundo Cunha (2007) e Vilar *et al.*, (2011), o Foto-Fenton apresenta em sua reação a fotorredução dos íons Fe^{3+} produzidos na reação regenerando o Fe^{2+} por meio da luz UV, que por sua vez reagem novamente com o peróxido de hidrogênio, e garantem uma maior velocidade de oxidação do material presente no efluente, devido ao fato de serem produzidos mais radicais hidroxila no processo. Este efeito pode ser apresentado na Figura 16.

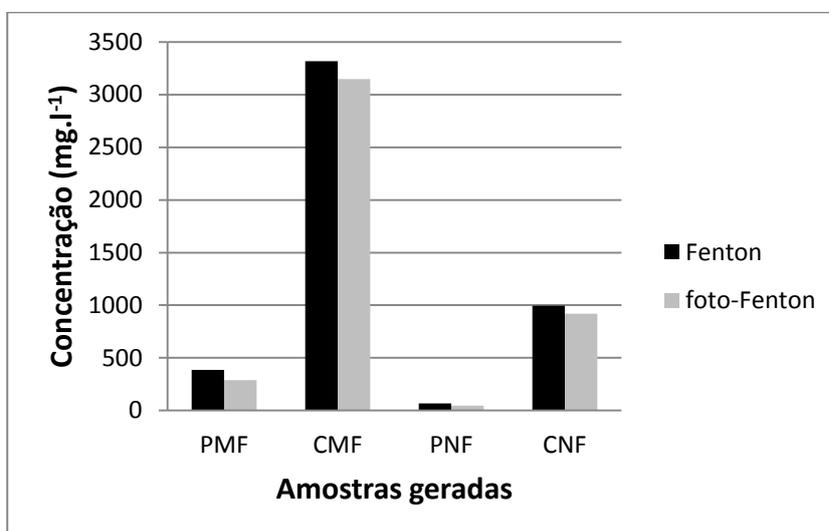


Figura 16: Cor final do efluente após o tratamento de Fenton e Foto-Fenton.

É observado na Figura 16 que a menor concentração de cor nas amostras foram aquelas submetidas ao processo Foto-Fenton quando comparado ao Fenton, mostrando uma efetividade de remoção de material orgânico dissolvido, materiais recalcitrantes, além de poder significar a oxidação de substâncias húmicas, que são inerentes à coloração do lixiviado segundo Moravia, (2010), pois como foi explicado anteriormente, a diferença entre o processo Fenton e o Foto-Fenton, está na luz UV, que aumenta a taxa de oxidação dos compostos presentes no lixiviado.

Em relação à eficiência de remoção de DQO, a diferença percentual entre os dois processos oxidativos avançados pode ser vista na Figura 17.

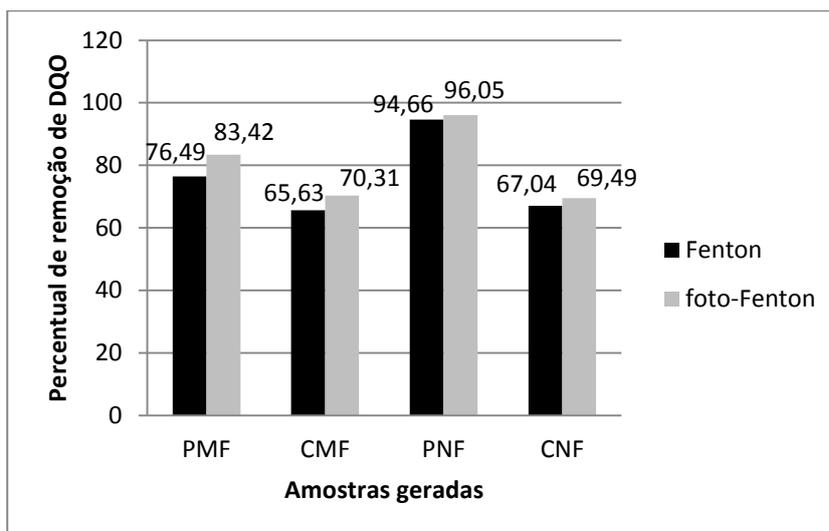


Figura 17: Eficiência de remoção de DQO após o processo de Fenton e Foto-Fenton.

A Figura 17 apresenta uma melhor eficiência de remoção de DQO para o processo Foto-Fenton, que é de fato coerente com a melhor remoção de cor mostrada na Figura 15, já que a cor representa, de acordo com Moravia (2010) em boa parte, a degradação de material orgânico e presença de material recalcitrante na célula do aterro.

A redução da DQO após o tratamento, apesar de ser relativamente baixa (em torno de 65%) mostra que a biodegradabilidade do lixiviado melhorou, porque segundo Moravia (2010), a relação DBO/DQO aumenta após o tratamento do lixiviado, mesmo a DBO não sendo medida no trabalho, devido à ambiguidade dos resultados para o lixiviado. As concentrações pós-tratamento por Fenton e Foto-Fenton das espécies poluentes inorgânicas presentes no lixiviado como nitrogênio amoniacal, fósforo total e cloretos (AMARAL, 2007), também seguem o padrão de remoção descrito por Moravia (2010), e podem ser visualizados nas Figuras 17, 18 e 19 respectivamente.

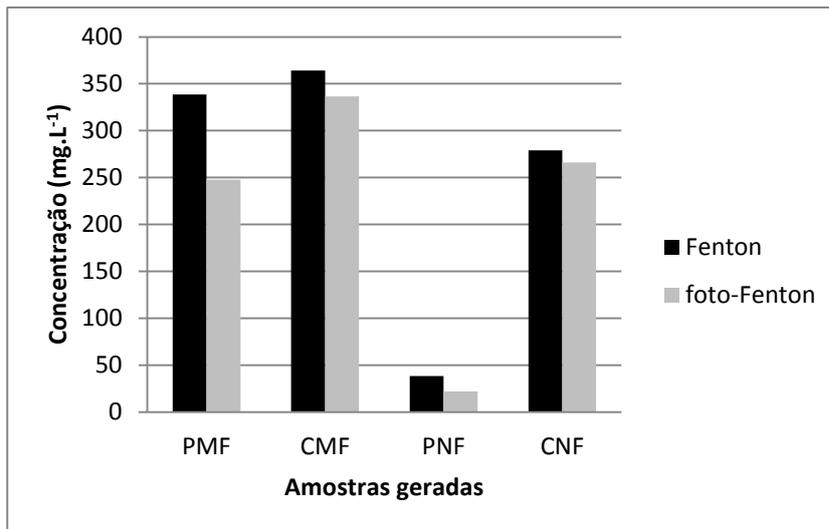


Figura 18: Concentração de Nitrogênio amoniacal (N-NH₃) pós-tratamento por fenton e Foto-Fenton.

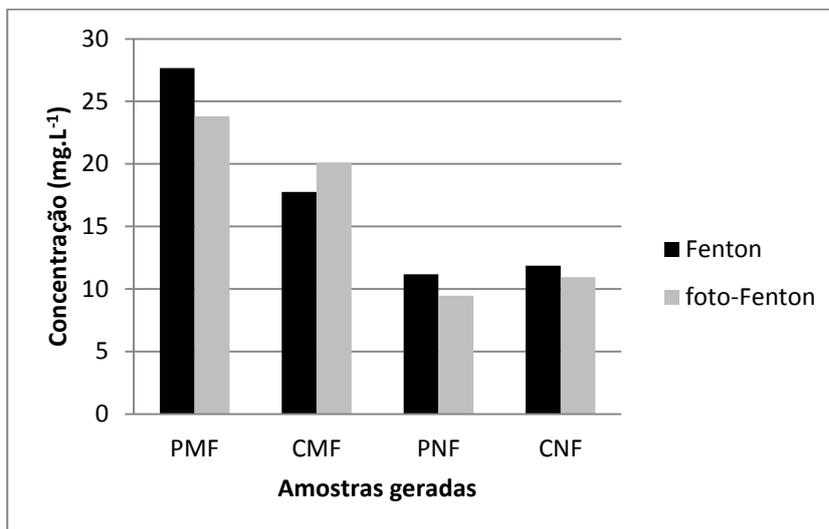


Figura 19: Concentração de Fósforo total pós-tratamento por Fenton e Foto-Fenton.

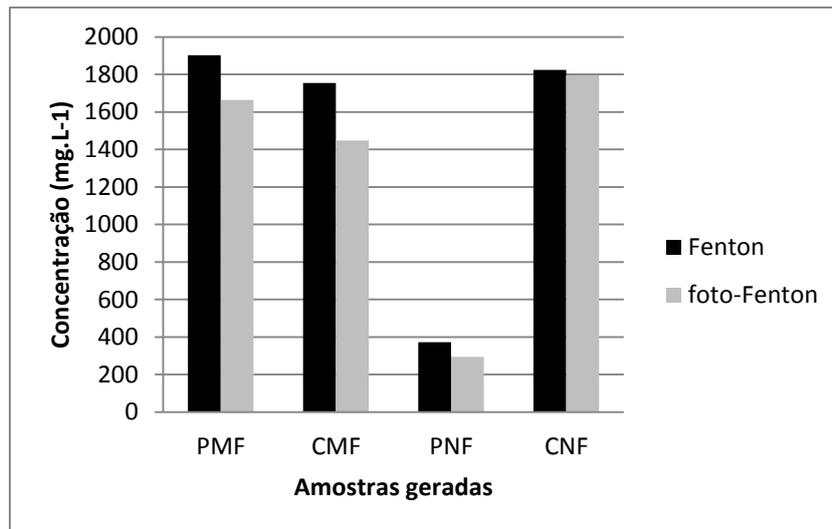


Figura 20: Concentração de Cloretos pós-tratamento por Fenton e Foto-Fenton.

As concentrações de nitrogênio amoniacal, fósforo total e cloretos, mostram a melhor eficiência de remoção via oxidação do método Foto-Fenton, pois estes componentes representam segundo Amaral (2007) macromoléculas inorgânicas presentes como poluentes no lixiviado, e são oxidadas no POA, e como descreve Cunha *et al.* (2007) a oxidação no processo Foto-Fenton é mais dinâmica devido a maior formação de radicais hidroxila. Com isso seriam esperados melhores resultados no processo pós Foto-Fenton, como ocorreu. O nitrogênio amoniacal era o foco do projeto, sendo incluído na caracterização, e não sendo observados o nitrogênio total e os derivados Nitrato (NO_3^-) e Nitrito (NO_2^-)

É observado também uma eficiente remoção (em torno de 90%) após o processo de nanofiltração, mostrando sua eficiência na remoção de ânions como amônia e fosfatos, e relativa remoção de cloretos que são por sua vez monovalentes, e de acordo com Eriksson *et al.*, (2005) a seletividade da membrana de nanofiltração está relacionada a ânions bivalentes e macromoléculas orgânicas.

5.1.2 Parâmetros Complementares

As substâncias húmicas e o carbono orgânico total (COT) concluem, de forma complementar, a eficiência de remoção de material orgânico e compostos recalcitrantes (RENOU *et al.*, 2008) . Os resultados obtidos são

apresentados na Tabela 6 para os dados obtidos com lixiviado bruto, e na Tabela 7, com os dados comparativos de Fenton e do Foto-Fenton.

Tabela 6: Resultados dos parâmetros complementares obtidos para o lixiviado bruto

Lixiviado Bruto (parâmetros específicos)		
Amostras	SH (mg.L⁻¹)	COT (mg.L⁻¹)
L1	998,2	945,5
L2	1000,6	987,8
L3	988,8	1000,5
L4	896,7	1250,8
MÉDIA	971,1	1046,2
DESVIO P.	49,8	138,4

Obs: L1 = lixiviado 1, L2 = lixiviado 2, L3 = lixiviado 3, L4 = lixiviado 4

Pode-se mais uma vez observar valores de desvio padrão altos corroborando com os resultados observados por Renou *et al.* (2008), que descreve que a pluviosidade influencia na diluição do lixiviado no aterro, e conseqüentemente as concentrações de parâmetros complementares são influenciados pela concentração do meio.

Tabela 7: Parâmetros complementares obtidos pós Fenton e Foto-Fenton das amostras analisadas

Amostras (valor médio)	Parâmetros complementares pós Fenton				Parâmetros complementares pós Foto-Fenton			
	SH (mg.L-1)	DESVIO P.	COT (mg.L-1)	DESVIO P.	SH (mg.L-1)	DESVIO P.	COT (mg.L-1)	DESVIO P.
PMF	350,0	53,9	632,9	64,5	298,4	50,3	548,5	115,4
CMF	1107,5	113,1	1192,1	85,6	947,8	197,1	1102,4	122,4
PNF	70,3	12,6	90,9	15,9	54,8	17,0	73,8	27,3
CNF	1159,4	81,5	1074,7	72,1	1096,1	86,4	1004,3	78,4

Obs: PMF= permeado da microfiltração, CMF = concentrado da microfiltração, PNF = permeado da nanofiltração e CNF = concentrado da nanofiltração.

Com base nos dados obtidos mostra-se uma eficiência de remoção de SH (Figura 21 (a)) e COT (Figura 21 (b)) cerca de 10% maior no Foto-

Fenton se comparada ao Fenton, isto pode ser explicado segundo Moravia (2010), em que é citado o fato de as substâncias húmicas serem diretamente relacionadas a compostos orgânicos que são polimerizados durante o processo de formação do lixiviado e se tornam de difícil biodegradação, além da matéria orgânica, que está diretamente presente no COT. Logo, de acordo com Cunha *et al.* (2007), que relatam que a oxidação de material orgânico ocorre de maneira mais dinâmica no Foto-Fenton em relação ao Fenton, devido a regeneração do Fe^{2+} por fotorredução via UV gerando mais radicais hidroxila, os resultados obtidos seriam de maior eficiência no Foto-Fenton, como foi observado.

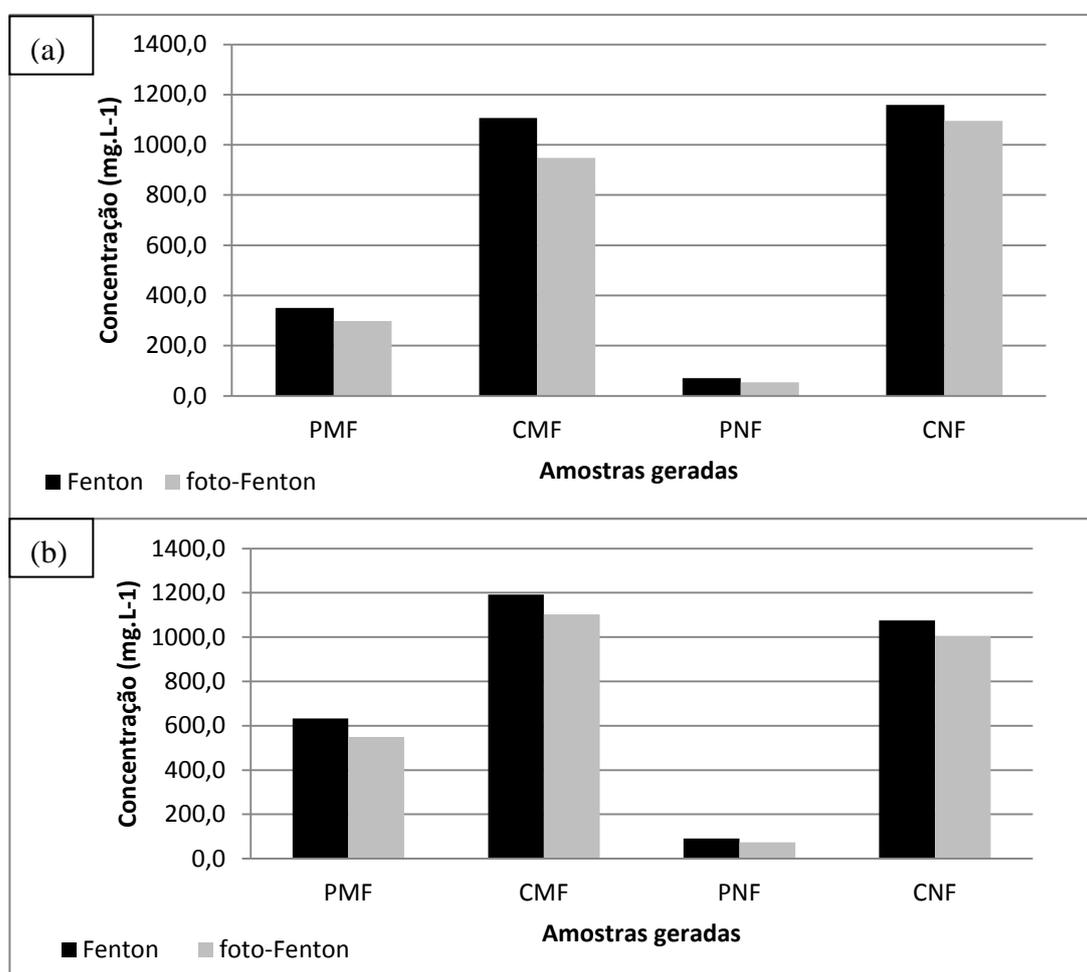


Figura 21: Concentração de Substâncias Húmicas (a) e Carbono Orgânico Total (b) após o tratamento por Fenton e Foto-Fenton.

Nota-se uma semelhança na remoção destes parâmetros, principalmente no permeado da nanofiltração (PNF), onde foi observada uma retenção em torno de 95% dos parâmetros complementares,

reforçando o que cita Eriksson *et al.* (2005), em que membranas de nanofiltração, possuem seletividade em torno de 95% para macromoléculas orgânicas, independente do POA utilizado, devido a proximidade dos valores.

5.2 Aplicação do processo de Microfiltração e Nanofiltração

5.2.1 Determinação da permeabilidade hidráulica da membrana

A permeabilidade hidráulica é obtida a partir do coeficiente angular da reta obtida mediante construção do gráfico de fluxo permeado *versus* diferença de pressão aplicada. O coeficiente angular foi obtido após a compactação para os módulos M1 (Figura 22 (a)) e M2 (Figura 22 (b)) com água ultrafiltrada.

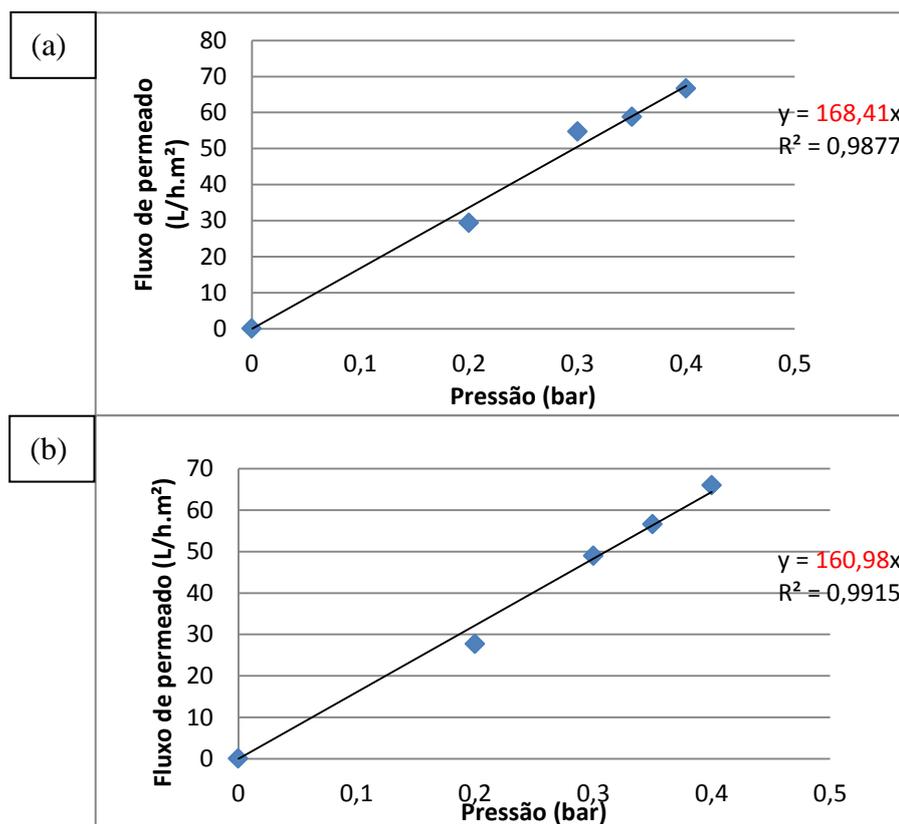


Figura 22: Gráficos de permeabilidade obtidos com água ultrafiltrada para (a) módulo de membranas M1 e (b) módulo de membranas M2.

Considerando que os dois módulos possuem a mesma área de contato (0,045m²), e foram submetidos às mesmas, condições operacionais, a

permeabilidade dos mesmos é considerada coerente por possuírem uma diferença de cerca de 3% no valor absoluto de permeabilidade, que é o coeficiente angular da regressão linear ($168,41 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ para M1 e $160,98 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ para M2) entre eles.

Os módulos foram então divididos para os testes de permeabilidade com lixiviado pós POA na ordem de L1 e L2 para o módulo 1, e L3 e L4 para o módulo 2. Que são mostrados nas Figuras 23, 24, 25 e 26 respectivamente.

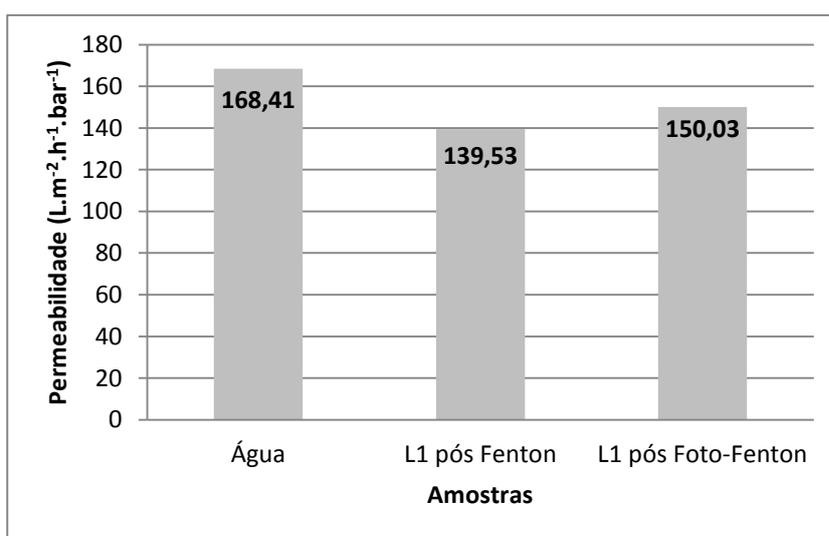


Figura 23: Permeabilidade com o lixiviado L1 pós Fenton e Foto-Fenton com o módulo de membranas M1.

Nota-se na Figura 23, uma queda de permeabilidade de 18,54% quando o lixiviado L1 foi submetido ao processo Fenton e uma queda de 12,41% quando o mesmo lixiviado foi submetido ao processo Foto-Fenton. Observa-se que o POA Fenton, gera um sólido em forma de colóide, proveniente do sulfato ferroso adicionado na reação, que oferece maior resistência à permeação se comparado ao Foto-Fenton, onde foi observada maior permeabilidade. Segundo Moravia (2010), a oxidação pode acarretar a coagulação das partículas coloidais, o que pode reduzir a penetração dessas partículas no interior dos poros da membrana, aumentando-se assim o fluxo sustentável por meio de modificações das características do material depositado. Como a velocidade de oxidação é, segundo Vilar *et al.* (2011), mais rápida e dinâmica com a ação da luz UV, devido à maior formação de radicais hidroxila por fotorredução dos íons Fe^{3+} , poderia se esperar tal

tendência. A Figura 24 mostra os testes de permeabilidade feitos com o lixiviado 2 para o Fenton e o Foto-Fenton respectivamente, podendo confirmar as expectativas acima citadas.

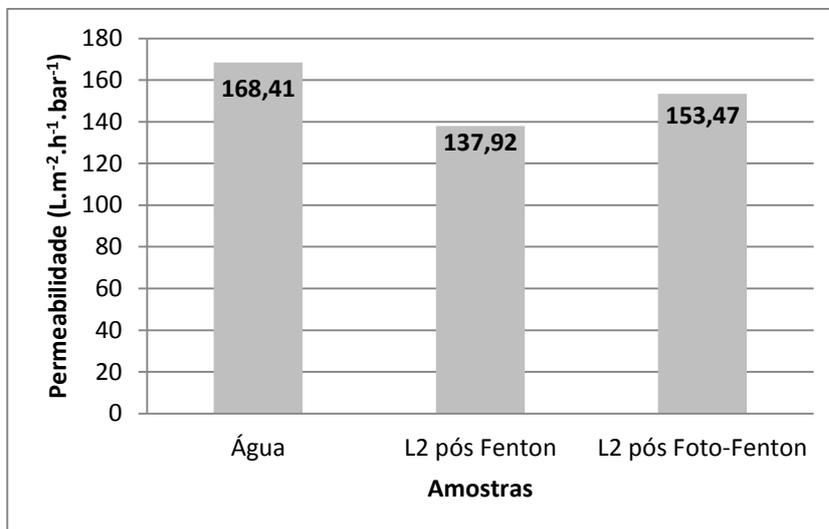


Figura 24: Permeabilidade obtida com o lixiviado L2 pós Fenton e pós Foto-Fenton com o módulo de membranas M1.

As Figuras 23 e 24 apresentam os resultados indicativos de redução de permeabilidade de 19,48% para a amostra tratada com o processo Fenton, e 10,40% no processo Foto-Fenton. Logo, nos testes com o Módulo 1, tanto o L1 quanto o L2 foram de tendência a melhor permeabilidade na microfiltração quando submetidos ao processo Foto-Fenton. As Figuras 25 e 26 mostram o resultados dos testes de permeabilidade do módulo 2 com os lixiviados L3 e L4, comparando da mesma forma os métodos de tratamento.

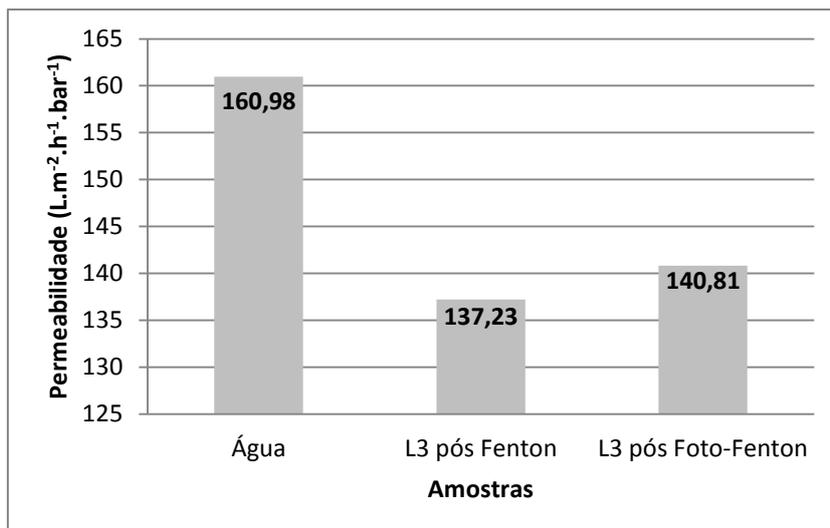


Figura 25: Permeabilidade obtida com o lixiviado L3 pós Fenton e pós Foto-Fenton com o módulo de membranas M2.

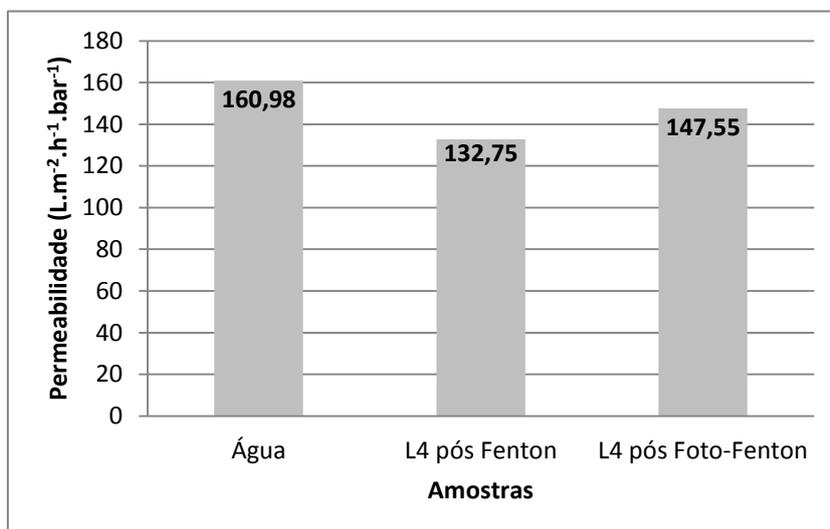


Figura 26: Permeabilidade obtida com o lixiviado L4 pós Fenton e pós Foto-Fenton com o módulo de membranas M2.

O resultado apresentado na Figura 25 mostra uma queda de permeabilidade para o lixiviado L3 de 17,42% para a amostra tratada pelo método Fenton, enquanto é vista uma queda de 15,26% se submetida por processo Foto-Fenton. O mesmo se aplica ao lixiviado L4 (Figura 26) (20,11% de queda de permeabilidade no processo Fenton e 11,21% de queda no processo Foto-Fenton). Tal tendência pode ser atribuída ao fato dos colóides formados no POA em ambos os casos serem coagulados no processo de oxidação. O perfil de permeação foi semelhante ao do módulo de membranas M1. A maior geração de compostos oxidantes no processo

Foto-Fenton pode ter causado esta sutil diferença de permeabilidade nos dados obtidos.

5.2.2 Avaliação dos parâmetros operacionais

A pressão de operação para os testes foi adotada a partir do fluxo crítico (Tabela 8), que segundo Habert *et al.*, (2006) determina a pressão máxima que se pode aplicar a um PSM para que se tenha uma vazão de permeado constante por maior tempo durante a operação de permeação, ou seja, uma pressão que pode ser aplicada a fim de minimizar a formação da polarização de concentração próxima a superfície da membrana.

Tabela 8: Dados de fluxo crítico médio para as membranas 1 e 2 com o lixiviado L1

pressão (bar)	0,1	0,2	0,3	0,45
tempo (minutos)	vazão de permeado (L.h ⁻¹)			
0	1,13	1,15	2,12	2,6
5	1,02	1,14	2,09	2,6
10	1,02	1,13	2,09	2,58
15	1,02	1,13	2,09	2,4
20	1,02	1,13	2,09	2,3
25		1,13		2,25
30				2,2
Desvio P.	0,2	0,8	0,1	0,9

Nota-se que a pressão crítica se encontra em 0,3 bar, a partir desta pressão, o fluxo de permeado começa a decair. Logo, como a permeabilidade dos dois módulos é próxima (item 5.2.1, Figura 21), adotou-se a pressão 0,25 bar como pressão de operação para os dois módulos, pois este valor se encontra abaixo da pressão crítica.

O fluxo permeado (volume de permeado por unidade de tempo e área que passa pelo módulo de membrana) foi monitorado para os módulos 1 e 2 na permeação do lixiviado L1 pós Fenton e Foto-Fenton respectivamente, para fins de observar o decaimento de fluxo do permeado com o tempo (Figura 27).

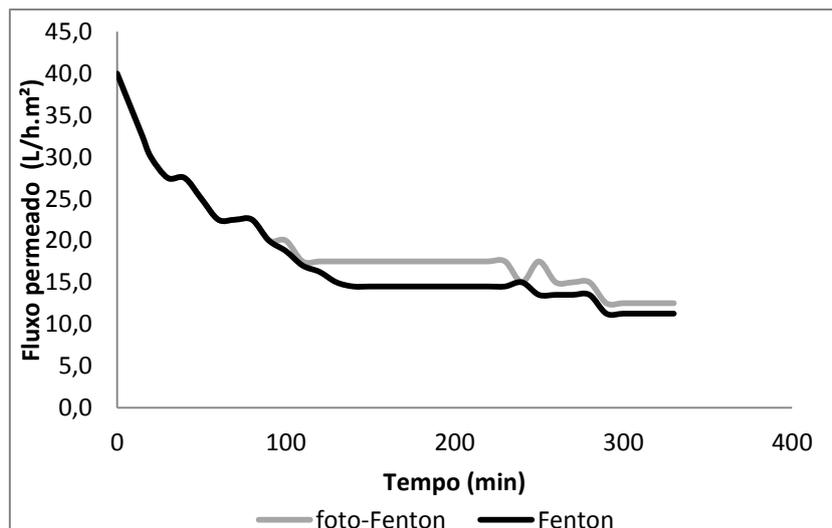


Figura 27: Monitoramento do fluxo de permeado em função do tempo do lixiviado L1 pós Fenton e Foto-Fenton utilizando os módulos 1 e 2 respectivamente.

É observada uma diferença de decaimento de fluxo de permeado muito pequena na Figura 27 se comparamos os processos Fenton e Foto-Fenton graficamente. Analisando a média de fluxos, têm-se um fluxo médio de 20,3 $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ ao longo do processo pós Foto-Fenton, e 18,9 $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ no processo pós Fenton, indicando que, ao observar a operação em um longo período de tempo, não se pôde diferenciar a formação da polarização de concentração para os dois casos, mesmo com valores de permeabilidades diferentes.

Levando em conta que não houve o cisalhamento (aeração entre as fibras do módulo, não houve diferença na formação da torta na superfície da membrana no processo de longa duração.

Um segundo ensaio (Figura 28) foi realizado após lavagem do módulo de membrana, a fim de observar a formação de incrustações irreversíveis, que segundo Habert *et al.* (2006) mesmo após a lavagem química da membrana, persiste nos poros, obstruindo a passagem de solvente e reduzindo o fluxo médio de operação.

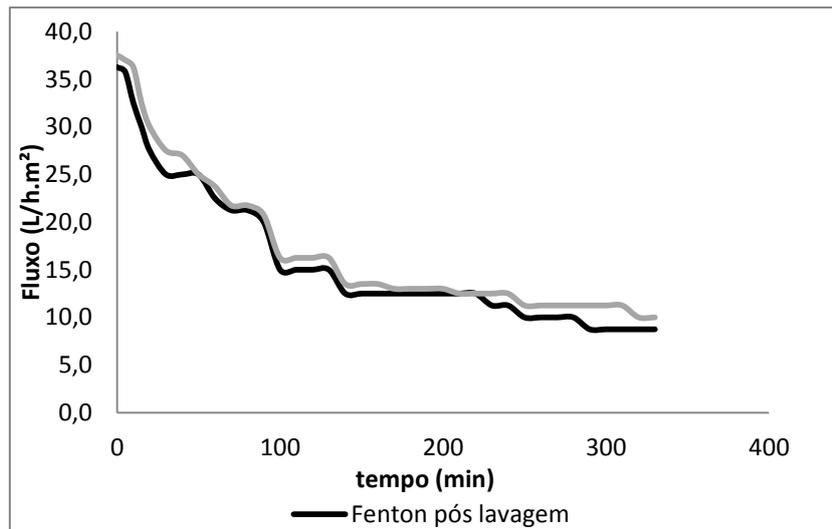


Figura 28: 2º Monitoramento do fluxo permeado em função do tempo do lixiviado L1 pós fenton e foto-Fenton utilizando os módulos 1 e 2 respectivamente.

Na Figura 28, onde se fez o monitoramento da microfiltração após a lavagem dos módulos (a membrana é submetida a 20 minutos no ultrassom em solução pH 3 de ácido cítrico), também se observa uma mínima diferença na queda de rendimento entre o processo Fenton (fluxo médio: $16,7 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) e o processo Foto-Fenton (fluxo médio: $18,0 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$), observando que após a lavagem houve queda de fluxo médio para os dois casos, além do fluxo inicial do processo Fenton ser menor que o Foto-Fenton após a lavagem ($36,3 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ no lixiviado pós Fenton e $37,5 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ no lixiviado pós Foto-Fenton), o que, de certa forma pode sugerir segundo Habert *et al.* (2006) e Moravia *et al.* (2011), a formação de incrustações irreversíveis, pois o ácido cítrico é um complexante forte para o Ferro e a limpeza foi ampliada ao ultrassom, não conseguindo recuperar o fluxo inicial observado no primeiro teste. Logo, a queda de rendimento de um processo para o outro foi de 13% no processo Fenton e 12% no processo Foto-Fenton, mostrando que em um processo analisado em uma maior faixa de tempo, a diferenciação dos dois métodos é muito pequena.

6. CONCLUSÃO

A caracterização do lixiviado após o tratamento por POA nos dois casos (Fenton e Foto-Fenton) foi satisfatória, pois mesmo não havendo uma legislação vigente para o lançamento de lixiviado nos corpos d'água a remoção em torno de 80% do material recalcitrante (DQO e SH) após o processo, pode ser incorporado a estações de tratamento de esgoto, como é feito na atualidade com o lixiviado bruto, porém com uma melhor biodegradabilidade.

Os parâmetros convencionais e complementares seguiram uma faixa coerente de valores condizentes com a literatura, mostrando que o processo Foto-Fenton, em que a foto-redução do Fe^{+3} a Fe^{+2} é considerada como responsável pelo aumento do efeito oxidativo do processo, aumentando a taxa de reação na produção do oxidante radicalar hidroxila, através de espécies intermediárias de Fe, de valência elevada, que são responsáveis pelo ataque direto dos compostos orgânicos.

Os dados relativos ao processo de microfiltração mostram uma melhora na granulação do lodo formado no processo oxidativo do Foto-Fenton, quando comparado ao Fenton, que pôde ser observada na permeabilidade, dos módulos M1 e M2 com os lixiviados pós tratamento uma maior granulação do lodo gerado, obstruindo menos os microporos e melhorando a resistência à passagem de soluto. Isto se confere a oxidação mais dinâmica promovida pelos raios UV no Foto-Fenton, que geram mais radicais hidroxila, provenientes da fotorredução do Fe^{3+} , e de acordo com o mesmo, a oxidação em si promove a coagulação dos colóides, interagindo menos com o interior dos poros da membrana. Porém são cabíveis mais ensaios físico-químicos para investigação das características do lodo proveniente do sulfato ferroso adicionado no processo de oxidação avançada como granulometria para obtenção de mais evidências quanto ao tamanho das partículas, a composição do lodo, além de análises da membrana quanto à sua resistência e composição por pelos métodos convenientes.

A eficiência em torno de 90% de remoção de matéria orgânica e compostos recalcitrantes após o processo de nanofiltração, mostrou como observado na literatura a seletividade da membrana quanto a retenção de

macromoléculas e compostos que conferem toxicidade e recalcitrância ao lixiviado.

O monitoramento de fluxo permeado não foi satisfatório, devido à pouca diferença de decaimento exibida nos gráficos. Uma sugestão para melhora da permeabilidade seria o cisalhamento promovido por aeração entre as fibras, que reduziria a formação excessiva da torta na superfície da membrana, podendo assim diferenciar os métodos de oxidação quanto a diferença da suspensão formada.

O processo Foto-Fenton com adaptações pode ser um meio promissor de tratamento de lixiviados de aterro sanitário, dentre outros tipos de efluentes que são gerados industrialmente, devido a sua maior efetividade de remoção de material orgânico, material recalcitrante, e compostos nitrogenados, no caso do lixiviado.

7. REFERÊNCIAS

ABRELPE. Associação Brasileira de empresas de Limpeza pública e resíduos especiais. Disponível em: <http://www.abrelpe.org.br/>. Acesso em: 12 Jun. 2014

AMARAL, M. C. S. **Caracterização de Lixiviados Empregando Parâmetros coletivos e Identificação de Compostos**. 2007. 211p. Tese (mestrado em saneamento, meio ambiente e recursos hídricos) – UFMG, Belo Horizonte.

APHA; AWWA; WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21th Edition. American Public Health Association, Washington, DC, 2012.

BIDGA, R.J. Consider Fenton's Chemistry for Wastewater Treatment. **Chemical Engineering Progress**, v. 91, n. 12, 1995.

CUNHA, G.M.A.; EVANGELISTA NETO, A.A.; LINS, E.A.M.; LOPES, D.D.; BILA, D.M.; AMARAL, M.C.S.; MORAVIA, W.G. Uso do Processo Foto-Fenton no Tratamento de Águas Produzidas em Campos de Petróleo. **4º PDPETRO**. Campinas SP. Out. 2007.

ERIKSSON, P.; KYBURZ, M.; PERGANDE, W. NF Membrane Characteristics and Evaluation for Sea Water Processing Applications. **Desalination**. V. 184, p. 281-294. 2005.

FRANÇA NETA, L.S. **Análise de Técnicas de Caracterização da Transferência de Massa em Módulos de Microfiltração**. 2009. 138p. Tese (doutorado em engenharia química) – UFRJ, Rio de Janeiro.

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

GOMES L. P.; EVANGELISTA NETO, A. A.; MEDEIROS, G. G. D.; SILVA, D. N.; MOTA, A. L. N.; CHIAVONE FILHO, O. **Resíduos Sólidos**: Estudos de Caracterização e Tratabilidade de Lixiviados de Aterros Sanitários para Condições Brasileiras. 1 ed. Rio de Janeiro. ABES. 2009. 360p. (Livro 3).

HABERT, A.C.; BORGES, C.P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação com Membranas**: Escola Piloto em Engenharia Química. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 2006.

IBGE. **PESQUISA NACIONAL DE SANEAMENTO BÁSICO**. Disponível em: <http://ces.ibge.gov.br/base-dados/metadados/ibge/pesquisa-nacional-de-saneamento-basico> acesso em 19 de mai. de 2014.

LIN D.J.; CHANG CL.; LEE C.K.; CHENG L.P. Fine structure and crystallinity of porous Nylon 66 membranes prepared by phase inversion in the water/formic acid/Nylon 66 system **European Polymer Journal** v 42, 2006. 458p.

MORAES J. E. F.; QUINA F. H.; NASCIMENTO C. A. O.; SILVA D. N.; CHIAVONE-FILHO O. Utilization of Solar Energy in the Photodegradation of Gasoline in Water and of Oil-Field-Produced Water. **Environmental Science and Technology**, Washington, n. 38, p. 3746-3751. 2004.

MORAVIA, W. G. **Avaliação do Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário Através do Processo Oxidativo Avançado Conjugado com Processo de Separação por Membranas**. 2010. 240p. Tese

(doutorado em saneamento, meio ambiente e recursos hídricos) – UFMG, Belo Horizonte.

MORAVIA, W.G.; LANGE, L.C.; AMARAL, M.C.S. Avaliação da Microfiltração para Remoção do Lodo Gerado no Processo Oxidativo Avançado Empregando o Reagente de Fenton no Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário. **ABES**, São Paulo, n. 4, V. 16, p. 379-386. 2011.

Pam-Membranas. **Membranas Seletivas**. Disponível em: http://www.pam-membranas.com.br/index.asp?page_id=50. Acesso em 13 Jul. 2014

RENOU, S. GIVAUDAN, J. G.; POULAIN, S.; DIRASSOUYAN, F.; MOULIN, P. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 3, p. 468-493, 2008.

SCOTT, K. **Handbook of Industrial Membranes**. 1. ed. Oxford: Elsevier Advanced Technology, USA, 1995. 904p.

SILVA, C. E.; LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S.; ARTHUZO, P. P. Aplicação dos Processos Fenton e Foto-Fenton no Tratamento de Percolados de Aterros Sanitários. In: XVI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA. Set. 2006. Universidade Federal de Santa Maria-RS

UNESP. **Formas De Disposição De Resíduos**. Disponível em: <http://www.rc.unesp.br/igce/aplicada/ead/residuos/res13.html>. Acesso em: 19 Jun. de 2014.

VILAR, V.J.P.; ROCHA, E.M.R.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R.A.R. Landfill leachate treatment by solar-driven AOPs. **Solar Energy**. v. 85, n. 1 p. 46-56, 2011.