# UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP

# ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS - EESC

# PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA HIDRÁULICA E SANEAMENTO – SHS

Araceli Laranjeira Fazzio

# Tratabilidade de lixiviado de aterro sanitário por Reagente de Fenton consorciado com esgoto sanitário em biofiltro aerado submerso

# VERSÃO CORRIGIDA

São Carlos - SP

2014

Araceli Laranjeira Fazzio

# Tratabilidade de lixiviado de aterro sanitário por Reagente de Fenton consorciado com esgoto sanitário em biofiltro aerado submerso

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências: Engenharia Hidráulica e Saneamento.

Orientador: Prof. Luiz Antônio Daniel

São Carlos - SP

2014

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Fazzio, Araceli Laranjeira Tratabilidade de lixiviado de aterro sanitário por Reagente de Fenton consorciado com esgoto sanitário em biofiltro aerado submerso / Araceli Laranjeira Fazzio; orientador Luiz Antônio Daniel. São Carlos, 2014.
Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação e Área de Concentração em Hidráulica e Saneamento --Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2014.
1. Lixiviado. 2. Reagente de Fenton. 3. Biofiltros aerados submersos. I. Título.

#### FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Bacharela ARACELI LARANJEIRA FAZZIO.

Título da dissertação: "Estudo da tratabilidade de lixiviado de aterro sanitário pré-tratado por reagente de fenton e consorciado com esgoto sanitário em biofiltro aerado submerso".

Data da defesa: 15/04/2014

#### Comissão Julgadora:

#### Resultado:

Prof. Dr. Luiz Antonio Daniel (Orientador) (Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

APROVADA

APROVADA

Prof. Dr. Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza (Instituto de Química de São Carlos/IQSC)

APROVADA

Prof. Dr. Edson Aparecido Abdul Nour (Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP)

Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento: Profa. Associada **Maria Bernadete A. Varesche Silva** 

Presidente da Comissão de Pós-Graduação: Prof. Titular **Denis Vinicius Coury** 

Dedico este trabalho à minha vó Elza Amorim Laranjeira Ferro. Mulher forte, modelo de vida e a quem amo infinitamente.

# AGRADECIMENTOS

Agradeço à paciência e compreensão dos meus parentes, familiares e amigos de Alagoas, aos quais tive de me afastar em decorrência do mestrado.

À Escola de Engenharia de São Carlos, pela oportunidade de realização do curso de mestrado.

À aceitação do professor Jurandyr Povinelli, como sua orientanda, e ao professor Luiz Daniel, por me aceitar no meio do mestrado, por todos os conselhos, ajuda e compreensão.

À todas as pessoas que agora posso chamar de amigos: a equipe do LATAR, do Laboratório de Saneamento, que facilitaram o meu trabalho, contribuíram para a viabilização do mesmo, e tornaram meus dias muito mais agradáveis.

Ao Alcino, pois sem ele certamente eu não conseguiria montar e operar os reatores utilizados nessa pesquisa.

Aos amigos que fiz durante essa jornada, que se tornaram praticamente uma família: Nathe, Gabi, Ju, Jairo, Paulo, Tácyo, Andressa, Laís, Gabriel, Karen...entre tantos outros que mesmo não nos vendo com frequência, guardo um enorme carinho.

Ao pessoal da secretaria do PPG-SHS, por serem tão solícitos.

Meu muito obrigado.

#### RESUMO

FAZZIO, A. L. Tratabilidade de lixiviado de aterro sanitário por reagente de Fenton consorciado com esgoto sanitário em biofiltro aerado submerso. 2014. 76 p Dissertação (mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

A disposição ambientalmente adequada dos resíduos sólidos em aterros sanitários requer atenção ao tratamento do lixiviado gerado, que atualmente representa um desafio aos engenheiros, técnicos e pesquisadores da área. Esse trabalho avalia a tratabilidade do lixiviado pelo processo oxidativo avançado Reagente de Fenton, seguido por tratamento consorciado com esgoto sanitário em biofiltro aerado submerso. Os ensaios com Reagente de Fenton foram realizados em escala de bancada, com tempo de duração de 70 min por batelada; constatou-se que a razão mássica mais eficiente em termos de remoção de DQO do lixiviado bruto foi de 2:1 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:Fe II). Os resultados mostraram que esse tratamento reduziu, em média, 62% da DQO do lixiviado bruto. Entretanto, houve acréscimo do teor de sólidos no efluente e formação de lodo. Quanto ao tratamento consorciado com esgoto sanitário, foram utilizados dois biofiltros aerados submersos - reator controle (R1) e reator R2, que recebia 2% de lixiviado tratado por reagente de Fenton - com vazões de 330 mL/h e 450 mL/h, respectivamente, ambos com tempo de detenção hidráulica de 12 h. No período monitorado e considerando as eficiências médias de remoção de DQO de 75% e 70% e de DBO de 95% e 88% nos reatores R1 e R2, respectivamente, não foi possível concluir se houve tratamento do lixiviado ou apenas diluição. Entretanto, foi observado que a adição de lixiviado comprometeu a eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de COD, no biofiltro R2.

Palavras-chave: Lixiviado, reagente de Fenton, biofiltros aerados submersos.

#### ABSTRACT

FAZZIO, A. L. Treatability of landfill leachate by Fenton's reagent combined with submerged aerated bioreactor. 2014. 76 p. Dissertation (master) – Engineering School of São Carlos, University of São Paulo, São Carlos, 2014.

The environmentally sound disposal of solid waste in landfills requires attention to the treatment of the leachate generated, which currently represents a challenge to the engineers, technicians and researchers. This research assesses the treatability of leachate by advanced oxidation process fenton's reagent, followed by combined treatment with sewage submerged aerated biofilters. Assays with Fenton's reagent were performed in a bench scale, with a duration of 70 min per batch, it was found that the most efficient weight ratio in terms of COD removal of crude leachate was 2:1 (H2O2:Fe II). Results shows that treatment decreased on average 62% of the COD of the crude leachate. However, there was an increase of solids in the effluent and sludge formation. As for combination with sewage treatment, two submerged aerated biofilters were used control reactor (R1) and R2 reactor, which received 2% of treated leachate by Fenton's reagent - with flows of 330 mL / h and 450 mL / h, respectively, both with a hydraulic retention time of 12 h. In the monitored period and considering the average COD removal efficiencies of 75% and 70% of BOD and 95% and 88% in the reactors R1 and R2, respectively, it was not possible to conclude whether there was treatment of leachate or just dilution. However, it was observed that the addition of leachate compromised the efficiency of removal of organic material in the form of COD in the biofilter R2.

Keywords: leachate, Fenton's reagent, submerged aerated bioreactors.

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma ilustrativo das etapas a serem desenvolvidas durante a pes	quisa 19
Figura 2 – Aterro sanitário de São Carlos. Fonte: FERREIRA (2010).	20
Figura 3 – Fluxograma das instalações do aterro sanitário de São Carlos. F	onte:
MONTEIRO (2012)	20
Figura 4 – Caixa de passagem onde o lixiviado foi coletado e armazenamento	o em
bombona de plástico. Fonte: a autora.	20
Figura 5 – Agitador mecânico. (1) Tambor de 100 L; (2) Registro de saíd	a do
sobrenadante; (3) Registro de saída do lodo. Fonte: ALBUQUERQUE (2012)	21
Figura 6 – (a) visão frontal do reator UV; (b) visão lateral; (c) visão frontal do r	eator
UV aberto; (d) visão do refletor com lâmpadas UV acesas; (1) agitadores magnét	ticos;
(2) lâmpadas UV. Fonte: MONTEIRO (2012)	22
Figura 7 - Unidade utilizada para batelada com Reagente de Fenton	23
Figura 8 - Ponto de viragem: (A) Solução com amostra de lixiviado efluente aos F	POAs
Reagente de Fenton e foto-Fenton; (A) Branco e solução de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	28
Figura 9 – Biofiltros aerados submersos - R1 (controle) e R2 (Es	sgoto
sanitário+lixiviado). (1) bomba peristáltica – recalque de lixiviado a 9,0 mL/h	ı; (2)
Bombas de recalque de esgoto sanitário – R1 330 mL/h, R2 450 mL/h; (3) Reserva	utório
de lixiviado pré-tratado por Reagente de Fenton; (4) efluente de R1; (5) efluente de	e R2;
(6) medidor de vazão de ar.	32
Figura 10 – Curva de calibração de Fe <sup>2+</sup> .	36
Figura 11– Relação entre concentração de Fe <sup>2+</sup> e DQO	39
Figura 12 - Relação entre concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e DQO	40
Figura 13 – Eficiências de remoção de DQO solúvel pelos tratamentos estudados	42
Figura 14 – Lixiviado pré-tratado por Reagente de Fenton, com pH ajustado a 7, aj	pós 4
horas de sedimentação	44
Figura 15 – Resultados de DQO do lixiviado bruto e após reagente de Fenton	46
Figura 16 - Resultados de COD do lixiviado bruto e após Reagente de Fenton	47
Figura 17 - Resultados de DBO do lixiviado bruto e após Reagente de Fenton	47
Figura 18 - Resultados de NTK do lixiviado bruto e após Reagente de Fenton	48
Figura 19 - Resultados de concentração de nitrogênio amoniacal do lixiviado bra	uto e
após Reagente de Fenton	48
Figura 20 - Resultados da concentração de cloretos do lixiviado bruto e após o Reas	gente
de Fenton	49
Figura 21 - Resultado da condutividade elétrica do lixiviado bruto e após Reagen	te de
Fenton	49
Figura 22 - Cor aparente do lixiviado bruto e após reagente de Fenton	50
Figura 23 - Cor verdadeira, lixiviado bruto e após Reagente de Fenton	50
Figura 24 - DQO do esgoto afluente e efluente dos reatores R1 e R2	51
Figura 25 - DBO do esgoto afluente e efluente dos reatores R1 e R2	53
Figura 26 - COD do esgoto afluente e efluente aos reatores R1 e R2	54
Figura 27 - NTK do esgoto afluente e efluente dos reatores R1 e R2	57

Figura 28 - Nitrogênio amoniacal do esgoto afluente e efluente dos reatores R1 e F	82.57
Figura 29 - nitrito dos efluentes de R1 e R2	57
Figura 30 – Resultados de nitrato dos efluentes de R1 e R2.	57
Figura 31 - Fosfato total do esgoto afluente e efluente dos reatores R1 e R2	58
Figura 32 - Concentração de cloretos do esgoto afluente e efluente dos reatores R	1 e R2
	59
Figura 33 - Cor aparente, esgoto afluente e efluente dos reatores R1 e R2	60
Figura 34 - Cor verdadeira do esgoto afluente e efluente dos reatores R1 e R2	61

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tratamento por Reagente de Fenton aplicado ao lixiviado bruto 24
Tabela 2 - Tratamento por foto-Fenton aplicado ao lixiviado bruto
Tabela 3 - Tratamento por Reagente de Fenton aplicado ao lixiviado pré-tratado por air
stripping
Tabela 4 - Preparação das soluções para análise da interferência do íon ferroso no teste
de DQO
Tabela 5 - Variáveis analisadas durante o monitoramento dos experimentos, de acordo
com procedimentos descritos em APHA (2005) 30
Tabela 6 – características dos biofiltros
Tabela 7 - Variáveis e frequência de análises - tratamento biológico, seguindo os
procedimentos descritos em APHA (2005)
Tabela 8 – Caracterização inicial do lixiviado coletado
Tabela 9 - Resultado da dose e intensidade de radiação emitida pelas lâmpadas UV 36
Tabela 10 - Resultado da análise de interferência do íon ferroso na determinação de
DQO
Tabela 11 - Resultado da análise de interferência da concentração de peróxido de
hidrogênio na determinação de DQO
Tabela 12 – Eficiência de remoção de DQO para cada tratamento proposto 41
Tabela 13 - Caracterização do lixiviado bruto e pré-tratado por reagente de Fenton 46
Tabela 14 - DQO Afluente e efluente ao sistema e eficiências de remoção 51
Tabela 15 – DBO afluente e efluente ao sistema e eficiências de remoção 52
Tabela 16 - COD afluente e efluente aos biofiltros R1 e R2, e eficiência de remoção. 54
Tabela 17 - Eficiência média de remoção de nitrogênio dos biofiltros aerados
submersos
Tabela 18 - Consumo de alcalinidade nos biofiltros
Tabela 19 - Concentração de cloretos nos afluentes a R1 e R2, e efluentes, e eficiências
de remoção
Tabela 20 - Cor, série de sólidos e condutividade nos afluentes e efluentes aos biofiltros
R1 e R2

# LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

АРНА	American Public Health Association		
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente		
COD	Carbono orgânico dissolvido		
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio		
DQO	Demanda química de oxigênio		
EESC	Escola de Engenharia de São Carlos		
ES	Esgoto sanitário		
ЕТЕ	Estação de Tratamento de Esgoto		
LATAR	Laboratório de Tratamento Avançado e Reuso de Águas		
N-NO <sub>2</sub>	Nitrito		
N-NO <sub>3</sub>	Nitrato		
N- NH <sub>4</sub>	Amônia		
NTK	Nitrogênio Total Kjeldahl		
OD	Oxigênio Dissolvido		
РОА	Processos oxidativos avançados		
PROSAB	Programa de Pesquisa em Saneamento Básico		
SDF	Sólidos Dissolvidos Fixos		
SDV	Sólidos Dissolvidos Voláteis		
SSF	Sólidos Suspensos Fixos		
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis		
STF	Sólidos Totais Fixos		
STV	Sólidos Totais Voláteis		
TDH	Tempo de Detenção Hidráulica		

# Sumário

1	Introdução7				
2	Objetivos				
2.1	Objetivo geral				
2.2	Objeti	vos específicos	3		
3	Revisão	Bibliográfica	)		
3.1	Tratar	nento consorciado com esgoto sanitário10	)		
3.2	Biofil	tros aerados submersos	3		
3.3	Tratar	nento por alcalinização e air stripping15	5		
3.4	Proces	ssos Oxidativos Avançados $1\epsilon$	5		
	3.4.1	Reagente de Fenton	7		
	3.4.2	Foto-Fenton	3		
4	Material	e métodos	)		
4.1	Coleta	a e caracterização do lixiviado19	)		
	4.1.1	Lixiviado	)		
4.2	1ª fase	e: Ensaios de tratabilidade do lixiviado por processos oxidativos	1		
	4.2.1	Lixiviado pré-tratado por alcalinização e air stripping 21	1		
	4.2.2	Unidades experimentais	1		
	4.2.3	Procedimentos experimentais	3		
	4.2.4	Seleção do experimento mais eficiente	5		
	4.2.5	Procedimentos analíticos	5		
4.3	2ª fase	e: Tratamento biológico do lixiviado consorciado com esgoto sanitário 30	)		
	4.3.1	Esgoto Sanitário	)		
	4.3.2	Inoculação e adaptação da biomassa 31	1		
	4.3.3	Unidade experimental	1		
	4.3.4 combina	Caracterização do esgoto sanitário afluente e efluente ao tratamento do com esgoto sanitário em biofiltro aerado submerso	о 3		
5	Resultad	los e discussão 34	4		
5.1	Consi	derações iniciais	4		
5.2	Coleta	a e caracterização do lixiviado	5		

5.3 oxic	1 <sup>a</sup> fas lativos	e – Resultados dos ensaios de tratabilidade do lixiviado com processos
	5.3.1 reais de 1	Intensidade da radiação UV em comprimento de onda 254 nm e doses radiação UV
	5.3.2 lixiviado eficiente	Ensaios de avaliação dos POAs foto-Fenton e reagente de Fenton, com o bruto e pré-tratado por " <i>air strippping</i> " e seleção do tratamento mais 40
5.4	2ª fase	e – Tratamento biológico do lixiviado consorciado com esgoto sanitário . 44
	5.4.1	Pré-tratamento do lixiviado por reagente de Fenton
	5.4.2	Monitoramento dos biofiltros aerados submersos 50
6	Conclus	ões 61
7	Recome	ndações 63
8	Referênc	cias 64

# 1 INTRODUÇÃO

O aterro sanitário é a opção dominante para disposição final de resíduos sólidos no Brasil, uma vez que a Política Nacional de Resíduos Sólidos, instituída pela lei 12305/2010 e regulamentada pelo decreto 7404/2010, define como disposição final ambientalmente adequada a "distribuição ordenada de rejeitos em aterros, observando normas operacionais específicas de modo a evitar danos ou riscos à saúde pública e à segurança e a minimizar os impactos ambientais adversos". Esta mesma lei proíbe a disposição final dos resíduos sólidos *in natura* a céu aberto (lixões) e estabelece que os municípios têm até agosto de 2014 para eliminar os lixões e implantar o uso de aterros sanitários.

Segundo a norma ABNT NBR 8419/1992 (ABNT, 1992), aterro sanitário é uma técnica de disposição de resíduos sólidos urbanos no solo sem causar danos à saúde pública e à sua segurança, minimizando os impactos ambientais. Este método utiliza princípios de engenharia para confinar os resíduos sólidos à menor área possível e reduzi-los ao menor volume permissível, cobrindo-os com uma camada de terra na conclusão de cada jornada de trabalho, ou a intervalos menores, se for necessário. Os aterros devem contar com impermeabilização do solo, sistemas de coleta de líquidos (lixiviado e águas pluviais) e de gás.

Um dos maiores problemas ambientais relacionados à disposição de resíduos em aterros sanitários é a grande quantidade de lixiviado, líquido gerado devido à percolação da água da chuva na camada de cobertura e interior das células de aterramento, aos processos bioquímicos de degradação dos resíduos, e à própria umidade dos mesmos.

O lixiviado apresenta uma composição complexa, que depende das características do resíduo aterrado, idade do aterro e condições climáticas (RENOU *et al.*, 2008), e pode ser caracterizado como uma solução de quatro grupos de contaminantes: matéria orgânica dissolvida (incluindo compostos recalcitrantes), compostos inorgânicos, metais pesados e compostos xenobióticos, como bifenilas policloradas (PCBs) e dioxinas (VILAR *et al.*, 2011).

A grande complexidade do lixiviado torna o seu tratamento um grande problema. Lixiviados novos têm uma relação DBO/DQO alta e são mais fáceis de tratar que os lixiviados de idade média e velhos, uma vez que estes contêm uma fração de compostos orgânicos recalcitrantes para os tratamentos biológicos, representados principalmente pelas substâncias húmicas, que reduzem a razão DBO/DQO (CASSANO *et al.*, 2011). Diversos estudos têm sido desenvolvidos buscando tecnologias adequadas para o tratamento desse resíduo. Nesse contexto, o uso de processos oxidativos avançados, como o Reagente de Fenton, integrados com processos biológicos aparece como alternativa promissora no tratamento do lixiviado.

O pré-tratamento de lixiviado por processos oxidativos avançados (POA) tem como objetivo aumentar a biodegradabilidade desse efluente. De acordo com Lopez *et al.* (2004), entre os POA, o Reagente de Fenton sobressai como o mais vantajoso, uma vez que o processo é tecnologicamente simples, não há nenhuma limitação de transferência de massa e tanto o ferro quanto o peróxido de hidrogênio são de custos competitivos a outros produtos químicos e não tóxicos; entretanto, esse processo requer pH menor que 4, sendo necessária a modificação dessa variável, bem como há preocupação com o tratamento e disposição do lodo gerado (PIGNATELLO *et al.*, 2006).

# **2 OBJETIVOS**

### 2.1 Objetivo geral

O trabalho teve como objetivo avaliar a tratabilidade do lixiviado do aterro sanitário do município de São Carlos, pelo processo de Reagente de Fenton seguido por tratamento consorciado com esgoto sanitário em biofiltros aerados submersos

### 2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a melhor dosagem de íon ferroso no tratamento por foto-Fenton e reagente de Fenton e avaliar o efeito desses tratamentos sobre a biodegradabilidade do lixiviado;
- Verificar a influência do pré-tratamento do lixiviado por alcalinização e "*air* stripping" no tratamento por Reagente de Fenton;
- Avaliar qual o POA mais eficiente na remoção de DQO, entre o Reagente de Fenton e o foto-Fenton;

 Estudar a remoção da matéria orgânica do lixiviado pelo tratamento proposto: POA seguido por tratamento consorciado com esgoto sanitário em biofiltros aerados submersos.

# 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Diversos estudos têm sido desenvolvidos buscando tecnologias adequadas para o tratamento do lixiviado. Os tratamentos convencionais incluem: (a) tratamento combinado com esgoto sanitário, (b) tratamentos biológicos – processos aeróbios e anaeróbios e (c) métodos físico-químicos – oxidação química, adsorção, precipitação química, coagulação/floculação, sedimentação/flotação e *air stripping* (LEMA *et al.*, 1988; RENOU *et al.*, 2008).

A grande quantidade de compostos recalcitrantes e/ou tóxicos presentes em lixiviados acaba por comprometer a estabilidade e eficiência dos sistemas biológicos de tratamento de águas residuárias. Logo, apesar de mais barato, o tratamento biológico apenas não é eficiente no tratamento desse efluente.

De acordo com Keenan *et al.* (1984), a maioria dos lixiviados não são tratados adequadamente utilizando apenas um processo convencional de tratamento, seja físicoquímico ou biológico; são necessárias combinações de pelo menos dois processos de tratamento. Os autores estudaram o tratamento de lixiviado pelo processo de lodos ativados, e constataram que a limitação de fósforo e a toxicidade da amônia inibiram a atividade biológica; o tratamento só foi eficiente quando o lixiviado foi pré-tratado por *air stripping* e adicionado ácido fosfórico até adaptação da biomassa.

Para que o uso do tratamento biológico seja viável, é necessário aumentar previamente a biodegradabilidade do lixiviado, combinando-o com outros processos. Uma alternativa promissora para o tratamento de efluentes recalcitrantes é o uso de processos oxidativos avançados (POA) como pré-tratamento para converter compostos inicialmente recalcitrantes em intermediários mais facilmente biodegradáveis, seguidos por processos biológicos que irão promover a oxidação biológica desses compostos (SARRIA *et al.*, 2004; LIN e KIANG, 2003).

#### 3.1 Tratamento consorciado com esgoto sanitário

Essa é uma das alternativas utilizadas em diversos países com vistas à redução dos custos operacionais dos aterros, e já vem sendo utilizada no Brasil, em São Paulo (SP), Porto Alegre (RS), Rio de Janeiro (RJ) e em Juiz de Fora (MG) (FERREIRA *et al.*, 2007; BOCCHIGLIERI, 2005; FACCHIN *et al.*, 2000).

No Brasil o tratamento de lixiviado de aterro sanitário consorciado com esgoto sanitário é uma tendência, uma vez que a Resolução CONAMA 430/2011, que dispõe sobre os padrões de lançamento de efluentes, não exige o atendimento ao limite de nitrogênio amoniacal para ETE que recebem lixiviados, mantendo-se a restrição de 20 mg/L de nitrogênio amoniacal para estações que tratem somente lixiviado.

Para a viabilização desse tipo de tratamento, é fundamental avaliar se as estações de tratamento de esgoto (ETE) têm condições de receber o lixiviado, uma vez que a presença do lixiviado pode afetar a eficiência do tratamento na ETE.

Boyle e Ham (1974) e Lema *et al.* (1988) constataram que lixiviados com DQO igual a 10.000 mg/L podem ser tratados até um volume de 5% de lixiviado para o total de esgoto sanitário, em um sistema de lodos ativados com aeração prolongada, sem causar prejuízos ao processo. Os mesmos autores ainda citam problemas relacionados ao excesso de lixiviado lançado para tratamento combinado, como a inibição do processo biológico e eliminação da possibilidade do uso do lodo como fertilizante devido às altas concentrações de metais.

Trabelsi *et al* (2013) avaliaram o tratamento do lixiviado consorciado com esgoto sanitário em reatores de lodos ativados de bateladas seqüenciais, seguidos por coagulação-floculação com solução contendo 1% de sulfato de alumínio e cloreto férrico. Os autores analisaram o tratamento com TDH de 4 a 16h, com as proporções de lixiviado: 10, 20, 30 e 50%. O melhor resultado obtido pelos autores foi com lixiviado na proporção de 10%, TDH de 4h: 99% de remoção de DQO e 85% de remoção de nitrogênio amoniacal.

Albuquerque (2012) estudou o tratamento consorciado de lixiviado com esgoto sanitário e constatou que os melhores resultados foram obtidos quando o lixiviado era pré-tratado por alcalinização e *air stripping*. Pesquisas vêm sendo realizadas tentando aperfeiçoar a

razão volumétrica de lixiviado que pode ser lançada na estação de tratamento de esgoto sem causar prejuízos ao processo como mostrado no Quadro 1.

# Quadro 1 - Uso de tratamento combinado de lixiviado com esgoto sanitário

Características do processo	Pré-tratamento do lixiviado	Tempo de detenção (dias)	Razão volumétrica (%)	Eficiência de remoção	Referência	
				97% (DBO)		
			0	92% (DQO)	ALBUQUERQUE (2012)	
				65% (COD)		
			0,2	97% (DBO)		
				87% (DQO)		
Lixiviado pré-tratado + esgoto sanitário	Alcalinização e <i>air</i>	2		70% (COD)		
bruto $\rightarrow$ lodos ativados (batelada)	stripping	2		97% (DBO)		
			2	82% (DQO)		
				60% (COD)		
			5	95% (DBO)		
				69% (DQO)		
				54% (COD)		
			0	63% (DQO)		
	-	1	0	78% (COT)	- TURETTA, L., 2011	
			2,5	57% DQO		
Efluente anaeróbio de ETE + lixiviado bruto				77% COT		
→ lodos ativados		1	10	27% (DQO)		
				18% (COT)		
			20	29% (DQO)		
				18% (COT)		
			10	72% (DQO)	OFOEN -	
L1x1v1ado + esgoto sanitario $\rightarrow$ lodos	-	1	1 12,5	12,5	61% (DQO)	CAKIROGUU 2011
ativados			20	16% (DQO)	Ç <sup>1</sup> IXIKOOLO, 2011	
Lixiviado + esgoto sanitário → reator UASB	-	0,33	5	70% (DQO)	TORRES (2009)	

De maneira geral, o aumento do volume de lixiviado causou efeitos adversos no tratamento combinado, conforme constatado por Albuquerque (2012), Turetta (2011) e Çeçen e Çakiroglu (2011). Estes últimos autores atribuíram a inibição do processo de lodos ativados às altas cargas de nitrogênio amoniacal total (NAT) presentes no lixiviado.

Ferraz (2014) também avaliou o tratamento do lixiviado com esgoto sanitário em sistemas aeróbios (lodos ativados e biofiltro aerado submerso) e verificou se a remoção da matéria orgânica do lixiviado seria devida à biodegradação ou à simples diluição no esgoto sanitário. Para tanto, a autora propôs um método tentativo "equivalente em ácido húmico" (Eq.AH), que consistiu no uso de medidas de carbono orgânico dissolvido para soluções padrão de ácido húmico.

Na primeira etapa de sua pesquisa, a autora realizou ensaios com reatores de lodos ativados (10L) operados em batelada, avaliando as remoções de matéria orgânica e nitrogênio para diferentes misturas de lixiviado e esgoto sanitário brutos e pré-tratados, com proporções volumétricas de lixiviado de 0, 0,2, 2 e 5%, chegando a conclusão de que o tratamento mais eficiente para a mistura de esgoto sanitário e lixiviado foi utilizando-se lixiviado pré-tratado por *air stripping* na proporção volumétrica de 2%. A autora então avaliou essa condição em reatores piloto de lodos ativados (95L) e biofiltro aerado submerso (178L), alimentados com fluxo contínuo e com TDH de 24h. Foi constatado que o reator de lodos ativados removeu 59% do COD e a eficiência de nitrificação foi de 60%. Quanto ao biofiltro, a autora constatou que este removeu 83% do COD e que a eficiência de nitrificação foi de 77%. Através da utilização do método proposto Eq.AH, a autora verificou que a remoção da matéria orgânica do lixiviado pré-tratado se deu por biodegradação parcial com o esgoto sanitário, resultado também confirmado por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier.

#### 3.2 Biofiltros aerados submersos

Os biofiltros aerados submersos são tanques preenchidos com algum suporte poroso, pelo qual o esgoto e o ar fluem. Esses reatores são constituídos por meio suporte, biofilme e líquido. A biomassa se desenvolve aderida ao material utilizado como meio suporte e a matéria orgânica e/ou nitrogênio amoniacal removida do líquido que passa belo biofilme é oxidada, sendo o oxigênio fornecido ao sistema por aeração difusa (METCALF & EDDY, 2003).

Os biofiltros aerados submersos (BAS) podem ser operados com fluxo ascendente ou descendente, e, segundo Chernicharo (2001), o fluxo hidráulico de ar e líquido é o que determina as principais características operacionais de um BAS, influenciando diretamente na retenção de sólidos suspensos, na transferência de gás, nos gastos energéticos, entre outros. Nesse estudo optou-se por utilizar um BAS com fluxo de ar e líquido ascendentes.

Entre as principais vantagens dos processos de tratamento por biomassa aderida em relação aos processos de biomassa suspensa estão: a maior capacidade de retenção de sólidos em suspensão, dispensando o uso de decantador secundário, e menores requisitos de área (METCALF & EDDY, 2003).

Reatores biológicos com biomassa aderida vêm sendo utilizados no tratamento de lixiviado com resultados satisfatórios, conforme estudos apresentados a seguir. A vantagem adicional desses processos é a maior resistência à agentes tóxicos em relação aos sistemas de biomassa suspensa.

Stephenson et al (2004) avaliaram o tratamento de lixiviado (DQO = 765 mg/L e nitrogênio amoniacal = 568 mg/L) utilizando um biofiltro aerado submerso preenchido com areia (diâmetro 1,5 a 2 mm). No período inicial de operação, sem controle de pH (pH no reator = 9,2), apenas 33% da amônia foi removida, por volatilização, não por nitrificação. Num segundo momento, o pH no reator foi reduzido a 7,2, quando se obteve remoção de 99% da amônia, acompanhada por 92% de conversão a nitrito.

Galvez et al (2009) estudaram o tratamento de lixiviado utilizando o biofiltro aerado submerso. Os testes foram realizados em quatro biofiltros aerados idênticos, uma triplicata e um controle, e os reatores consistiram em cilindros de 600 mL recheados com brita, operados com TDH de 16h, carga orgânica volumétrica de 23,51 kgDQo/m<sup>3</sup>.d e temperatura variando de 20 a 40°C. No reator controle foram adicionadas alíquotas de clorofórmio e do antibiótico Gentamicin, para inativar a biomassa e analisar a eficiência de remoção de DQO do lixiviado não atribuídas a processos biológicos. Os resultados encontrados pelos autores mostraram que os microorganismos se tornaram resistentes à adição de clorofórmio e do antibiótico Gentamicin, reforçando

a alta resistência do biofilme à antibióticos e agentes tóxicos, e sua alta capacidade de adaptação à condições adversas. Em relação aos reatores em triplicata, os autores constataram que as eficiências de remoção de DQO e DBO aumentaram com a temperatura, atingindo a melhor condição à 40°C, 35% de remoção de DQO e 74% de remoção de DBO.

Outro exemplo do uso de biofiltro aerado submerso no tratamento de lixiviado foi o realizado por Ferraz (2014), já mencionado, onde a autora obteve melhores resultados utilizando o biofiltro aerado submerso, 83% de remoção de COD, contra 59% de remoção de COD utilizando lodos ativados.

#### 3.3 Tratamento por alcalinização e air stripping

No tratamento de lixiviado, os processos físico-químicos são utilizados como prétratamento, pós-tratamento e tratamento de poluentes específicos (*stripping* da amônia).

Os lixiviados de aterros de resíduos municipais geralmente contêm elevadas concentrações de amônia (oriunda da degradação da matéria orgânica), substância que mais contribui para o caráter poluente desse efluente. Souto (2009) pesquisou sobre a caracterização do lixiviado de aterro sanitário, e encontrou valores de N-Amoniacal variando de 0,07 a 2000 mg/L (fase acida de degradação da matéria orgânica nas células dos aterros) e 0,03 a 3000 mg/L (fase metanogênica).

O arraste de gás (gás *stripping*) envolve a transferência do gás da fase líquida para fase gasosa. A transferência é realizada pelo contato do líquido que contem o gás que será arrastado, com o ar que não contém o gás inicialmente (METCALF e EDDY, 2003).

Fatores importantes que devem ser considerados na análise de arraste de gás incluem: as características do composto a ser arrastado; a análise do balanço de massa na torre de arraste e as características físicas e dimensões da torre (METCALF e EDDY, 2003).

O arraste da amônia presente nos efluentes requer que a amônia esteja presente como um gás (forma livre –  $NH_3$ ). A amônia existe em solução tanto na forma iônica ( $NH_4^+$ ) como na forma livre, segundo o equilíbrio da reação (R-1)(METCALF e EDDY, 2003):

$$NH_4^+ \leftrightarrow NH_3 + H^+$$
 R-1

Em pH acima de 11 praticamente toda amônia está na sua forma livre e pode ser removida por *air stripping*.

A elevação do pH geralmente é conseguida pela adição de hidróxido de cálcio, Ca(OH)<sub>2</sub>. O pH elevado na saída do sistema pode ser prejudicial a uma possível etapa biológica a jusante. A adição de produtos químicos para diminuição do pH encarece o processo (METCALF e EDDY, 2003).

A aplicação de dosagens muito elevadas de hidróxido de cálcio para forçar o aumento do pH pode não ser a melhor alternativa. Souto (2009) mostrou que uma vez rompido o tamponamento da amônia, que ocorre em pH em torno de 9, o aumento do pH é muito rápido. Logo, deve-se ter um controle de dosagem para evitar o desperdiçio de cal, evitando maiores gastos.

Souto (2009) utilizou o processo de *air stripping* para remoção da amônia do lixiviado por meio de duas torres preenchidas com anéis de polietileno, analisando experimentos com e sem aeração. Os resultados mostraram que as torres aeradas permitiram a remoção praticamente total do nitrogênio amoniacal, independentemente de se fazer ou não alcalinização prévia do lixiviado. Porém, o ajuste de pH interferiu na velocidade dessa remoção: para um volume de lixiviado de 12 L e sem ajuste de pH, observou-se a remoção praticamente completa do nitrogênio amoniacal em 7 dias; com o pH ajustado para 12, 10 L de lixiviado foram tratados com a mesma vazão de ar (3600 L/h), e o mesmo resultado foi obtido em apenas 2,5 dias.

#### 3.4 Processos Oxidativos Avançados

Os processos oxidativos avançados (POA) envolvem a geração de radicais hidroxila (OH), que têm alto poder oxidante e baixa seletividade, e são capazes de oxidar grande número de poluentes orgânicos (MORAIS, 2005).

POA vêm sendo utilizados para aumentar a biodegradabilidade de efluentes contendo compostos orgânicos não biodegradáveis e/ou tóxicos aos microrganismos (KARRER *et al.*, 1997; YU *et al.*, 1998). O uso desses processos, apesar de eficientes na completa mineralização dos poluentes, implica custos elevados se forem aplicados como única etapa de tratamento.

De acordo com Lee *et al.* (2001), a combinação de processos biológicos com processos oxidativos avançados têm as seguintes vantagens:

- O pré-tratamento químico pode proteger os microrganismos da ação de compostos inibitórios e/ou tóxicos;
- Diminuição dos custos relacionados ao processo químico, através de pré ou póstratamento biológico;
- Mineralização de compostos orgânicos, minimizando o custo total.

Monteiro (2012) utilizou os processos oxidativos avançados (POA) foto-Fenton, ozônio e ozônio combinado com peróxido de hidrogênio para estudar o efeito deles na oxidação da matéria orgânica. O autor verificou que as concentrações de Nitrogênio amoniacal total, alcalinidade e sólidos dissolvidos totais se mantiveram elevadas após aplicação dos POAs, indicando necessidade de mais uma etapa de tratamento.

Diversos estudos já foram realizados e verificaram que a combinação de POAs com tratamentos biológicos são alternativas tecnicamente viáveis para degradação de compostos orgânicos de efluentes que contêm compostos orgânicos refratários (CASSANO *et al.*, 2011; MORAIS e ZAMORRA, 2005; VILAR *et al.*, 2011; LIN e KIANG, 2003).

### 3.4.1 Reagente de Fenton

No processo de Fenton, o peróxido de hidrogênio é adicionado ao efluente na presença de sais de ferro, gerando espécies que são capazes de oxidar compostos orgânicos ou inorgânicos presentes. Se comparado a outros oxidantes, o peróxido de hidrogênio é barato, seguro e fácil de manusear, enquanto que o ferro é abundante e também barato, o que torna esse um POA economicamente viável para o tratamento de águas residuárias que contenham compostos não biodegradáveis (PIGNATELO, 2006).

No sistema de Fenton, a reação entre um sal ferroso e peróxido de hidrogênio, em meio ácido, leva à formação de radicais hidroxila, conforme mostrado na Reação (R-2):

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe(OH)^{2+} + OH$$
 R-2

Na ausência de um substrato, o radical hidroxila pode oxidar outro íon Fe(II), conforme Reação (R-3):

$$Fe^{2+} OH \rightarrow Fe^{3+} + OH^{-}$$
 R-3

A otimização da dosagem de peróxido de hidrogênio e a determinação da concentração de íons ferrosos são fundamentais para cada tipo de efluente (MORAIS, 2005). O pH também é um dos fatores mais importantes na performance do processo de Fenton no tratamento de águas residuárias, uma vez que este influencia o controle da atividade do oxidante e do substrato, a especiação do ferro e a estabilidade do peróxido de hidrogênio (PIGNATELLO, 2006). Hermosilla *et al.*, (2009) estudaram o efeito do pH no tratamento de lixiviado pelo reagente de Fenton, e constataram que a variação de pH afetou a remoção de DQO. Os autores estabeleceram um pH ótimo de 2,5.

#### 3.4.2 Foto-Fenton

A irradiação do reagente de Fenton provoca a redução dos íons  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$ , possibilitando a geração de mais um mol de radical hidroxila, conforme reação (R-4) (MORAIS, 2005):

$$Fe^{3+} + H_2O_2 + hv (UV \text{ ou visivel}) \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + OH$$
 R-4

Essa reação de fotorredução de íons férricos é chamada de reação de foto-Fenton. A produção de mais radical hidroxila eleva a eficiência do reagente de Fenton.

Estudos vêm sendo realizados utilizando POAs como reagente de Fenton, eletro-Fenton e foto-Fenton para aumentar a biodegradabilidade de lixiviados de aterro sanitário (DENG e ENGLEHARDT, 2006; UMAR *et al.*, 2010; PRIMO *et al.*, 2008), mostrando que esses processos são eficientes e têm custos menores em relação à outros processos oxidativos avançados.

Resultados de estudos utilizando foto-Fenton como tratamento de lixiviado indicaram melhores eficiências de tratamento na presença de lâmpadas UV em relação ao tratamento sem radiação UV, nas mesmas condições. Kim *et al.* (1997) constataram um aumento de 35 e 50% na remoção de COT pela aplicação de 80 e 160 kW/m<sup>3</sup> de

radiação UV, respectivamente, quando tratando lixiviado utilizando reagente de Fenton com concentrações de aproximadamente 72mM de  $[H_2O_2]$  e 1,2 mM de  $[Fe^{2+}]$ .

Hermosilla *et al.* (2009) constataram que, para a mesma remoção de aproximadamente 70% de DQO do lixiviado do aterro sanitário Colmenar Viejo (Madri, Espanha), o uso do foto-Fenton consumiu 32 vezes menos ferro e produziu 25 vezes menos volume de lodo em relação ao tratamento de Fenton convencional (Reagente de Fenton).

# 4 MATERIAL E MÉTODOS

Na Figura 1 estão representadas as etapas de desenvolvimento da pesquisa.



ES: esgoto sanitário

#### Figura 1 - Fluxograma ilustrativo das etapas a serem desenvolvidas durante a pesquisa

### 4.1 Coleta e caracterização do lixiviado

#### 4.1.1 Lixiviado

O lixiviado utilizado neste estudo foi coletado no aterro sanitário da cidade de São Carlos – SP (Figura 2), junto a caixa de passagem 3, conforme representado nas Figuras 3 e 4. Foram coletados aproximadamente 160L de lixiviado. Após a coleta, o lixiviado bruto foi transportado para o Laboratório de Tratamento Avançado e Reuso de Águas (LATAR), onde foi mantido em refrigeração em câmara fria a 4º C.



Figura 2 – Aterro sanitário de São Carlos. Fonte: FERREIRA (2010).



(coleta do lixiviado)

Figura 3 – Fluxograma das instalações do aterro sanitário de São Carlos. Fonte: MONTEIRO (2012)



Figura 4 – Caixa de passagem onde o lixiviado foi coletado e armazenamento em bombona de plástico. Fonte: a autora.

### 4.2 1<sup>a</sup> fase: Ensaios de tratabilidade do lixiviado por processos oxidativos

### 4.2.1 Lixiviado pré-tratado por alcalinização e air stripping

Cerca de 60L de lixiviado bruto foram alcalinizados com cal comercial: o lixiviado foi colocado em um agitador mecânico, onde a cal foi adicionada até que o lixiviado atingisse pH 12. O monitoramento do pH e a adição de cal foram realizados em intervalos de uma hora, totalizando 6 horas de agitação. Após o processo, é esperada a remoção de nitrogênio amoniacal total (NAT) e de cor.



Figura 5 – Agitador mecânico. (1) Tambor de 100 L; (2) Registro de saída do sobrenadante; (3) Registro de saída do lodo. Fonte: ALBUQUERQUE (2012).

Após alcalinização, restaram aproximadamente 40L de lixiviado (20L foram descartados, junto com os sólidos sedimentados) que foram transportados para um tambor plástico, onde se manteve aeração por 48 h. A aeração foi provida por pequenas bombas de aquário.

## 4.2.2 Unidades experimentais

#### 4.2.2.1 Descrição da unidade utilizada para os ensaios com foto-Fenton

Para os ensaios de foto-Fenton foi utilizado o reator com lâmpadas ultravioletas (UV) do LATAR da EESC/USP (Figura 8). Ele é constituído por uma base de aço inoxidável com as seguintes dimensões: 40,2 cm de largura; 22,8 cm de comprimento e 10 cm de profundidade. Há um refletor de alumínio sobre esta base com 44,4 cm de comprimento, 39,6 cm de largura e 10 cm de altura. Este refletor é equipado com seis lâmpadas com potência nominal de 15 W cada, espaçadas uniformemente e com baixa pressão de vapor de mercúrio. As lâmpadas não entram em contato direto com o

líquido, sendo, portanto, um reator de lâmpadas emersas. O reator foi apoiado em quatro agitadores magnéticos.



Figura 6 – (a) visão frontal do reator UV; (b) visão lateral; (c) visão frontal do reator UV aberto; (d) visão do refletor com lâmpadas UV acesas; (1) agitadores magnéticos; (2) lâmpadas UV. Fonte: MONTEIRO (2012).

# 4.2.2.2 Unidade utilizada para os ensaios com Reagente de Fenton

Para a realização dos experimentos com Reagente de Fenton, foi utilizado um béquer de 4,5 L revestido com papel alumínio (Figura 7). A agitação do sistema foi realizada por agitador magnético. Todos os ensaios foram realizados no LATAR.



Figura 7 - Unidade utilizada para batelada com Reagente de Fenton

### 4.2.3 Procedimentos experimentais

Neste estudo foram realizados os processos oxidativos avançados: Reagente de Fenton e foto-Fenton, com o lixiviado bruto e pré-tratado por air stripping. Após a seleção do tratamento mais eficiente, foi então feita a combinação do tratamento com esgoto sanitário em biofiltros aerados submersos.

Antes de iniciar os experimentos, foi necessário medir a intensidade de radiação das lâmpadas UV em comprimento de onda 254 nm, no reator utilizado para os ensaios com foto-Fenton. A metodologia foi a mesma utilizada por Tinoco (2011), que consiste na construção da curva de calibração de  $Fe^{2^+}$  e ensaio actinométrico. A curva de calibração de  $Fe^{2^+}$  obtida foi também utilizada para determinação da concentração de íon ferroso no lixiviado efluente aos tratamentos por foto-Fenton e Reagente de Fenton. Esse procedimento está detalhado na seção de Procedimentos Analíticos.

#### 4.2.3.1 Tratamento por reagente de Fenton e foto-Fenton aplicado ao lixiviado bruto

O tratamento por Reagente de Fenton consistiu na combinação do íon ferroso e peróxido de hidrogênio. No tratamento por foto-Fenton, essa combinação de reagentes se deu sob radiação UV. O íon ferroso foi obtido do sulfato ferroso heptahidratado [Fe(SO<sub>4</sub>) .7H2O], da Merck. Foram analisadas as dosagens e razões mássicas adotadas

por Albuquerque (2012), selecionando as mais apropriadas para continuação dos testes, à medida que os resultados eram obtidos.

O procedimento foi conduzido da seguinte forma:

- Ajuste do pH do lixiviado até 3;
- Adição do íon ferroso, catalisador da reação;
- Adição de peróxido de hidrogênio.

Durante a realização dos ensaios com foto-Fenton, Albuquerque (2012) subdividiu as dosagens de íon ferroso e peróxido de hidrogênio em seis intervalos com dosagens iguais. Nessa pesquisa, num primeiro momento, a dosagem dos reagentes foi realizada em uma única dose inicial. Cada batelada foi realizada com 2 L de lixiviado.

Para analisar o tempo de reação, a cada dez minutos uma amostra do lixiviado era coletada para determinação de peróxido de hidrogênio e íon ferroso. Quando o consumo de peróxido de hidrogênio estabilizava, a batelada era então concluída. No caso do tratamento por foto-Fenton, as lâmpadas UV eram desligadas antes do recolhimento das amostras para determinação de peróxido de hidrogênio e íon ferroso e após a coleta das amostras a câmara UV era fechada e as lâmpadas novamente acesas.

Na Tabela 1 está apresentada a programação do primeiro ciclo de bateladas com Reagente de Fenton, aplicado ao lixiviado bruto.

Reagente de Fenton com lixiviado bruto			
Experimento	Razão mássica H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : Fe <sup>2+</sup>	Dose de Fe <sup>2+</sup> (g/L)	Dose de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g/L)
1A	1	2,125	2,125
2A	2	1,063	2,125
3A	4	0,531	2,125
4A	6	0,354	2,125

Tabela 1 – Tratamento por Reagente de Fenton aplicado ao lixiviado bruto

Na Tabela 2 está apresentada a programação dos tratamentos realizados por foto-Fenton aplicados ao lixiviado bruto. Inicialmente foi proposta maior amplitude de experimentos que os apresentados na Tabela 2. Entretanto, à medida que os resultados eram obtidos e comparados com os obtidos pelo tratamento por Reagente de Fenton, concluiu-se que se poderia reduzir o número de bateladas, pois alguns ensaios apresentaram eficiência de

remoção de DQO menor ou igual à do processo Reagente de Fenton. Os ensaios foram conduzidos com intensidade de radiação UV de 3,5 mW/cm<sup>2</sup>, e tempo de contato de 60 min.

Foto-Fenton com lixiviado bruto				
Experimento	Razão mássica H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : Fe <sup>2+</sup>	Dose de Fe <sup>2+</sup> (g/L)	Dose de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> g/L	
1B	1	2,125	2,125	
2B	2	1,063	2,125	
3B	4	0,531	2,125	

Tabela 2 - Tratamento por foto-Fenton aplicado ao lixiviado bruto

# 4.2.3.2 Tratamento por Reagente de Fenton e foto-Fenton aplicado ao lixiviado prétratado por air stripping

Em seus experimentos, Albuquerque (2012) constatou que o pré-tratamento do lixiviado por *"air stripping"* não promoveu incremento na remoção de matéria orgânica no tratamento por foto-Fenton. A partir dessa constatação, foram realizados somente testes pelo tratamento Reagente de Fenton, com o lixiviado pré-tratado por *"air stripping"*, conforme Tabela 3.

Reagente de Fenton com lixiviado pré - tratado por air stripping				
Experimento	Razão mássica H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : Fe <sup>2+</sup>	Dose de Fe <sup>2+</sup> (g/L)	Dose de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> g/L	
1C	1	2,125	2,125	
2C	2	1,063	2,125	

# 4.2.3.3 Tratamento por Reagente de Fenton aplicado ao lixiviado bruto – dosagens sequenciais de $H_2O_2$

Após análise na literatura (US Peroxide, 2013), optou-se por analisar também a dosagem sequencial de peróxido de hidrogênio, em 7 intervalos, realizando o processo da seguinte forma:

- Ajuste do pH do lixiviado até 3;
- Adição do íon ferroso, catalisador da reação;
- Adição de peróxido de hidrogênio, dividido em 7 dosagens aplicadas em intervalos de 10 minutos, com duração total de 70 minutos.

Os ensaios foram realizados com as mesmas dosagens de reagentes apresentados na Tabela 3.

## 4.2.4 Seleção do experimento mais eficiente

Após todos os testes, a seleção do tratamento mais eficiente foi realizada, e então se optou por coletar o sobrenadante efluente ao POA, uma vez que houve formação de lodo, que poderia obstruir a tubulação da bomba peristáltica que recalcava o lixiviado para o filtro biológico submerso.

A partir dos testes iniciais definiu-se o procedimento para o Reagente de Fenton:

- Ajuste de pH do lixiviado a 3;
- Adição de sulfato ferroso heptahidratado;
- Adição de peróxido de hidrogênio em dosagens subdividas, de 0 a 60 minutos (7 dosagens) ao total foram 70 minutos de reação;
- Ajuste do pH a 7, com hidróxido de sódio 10N, após os 70 minutos de reação;
- Decantação por 4 horas em cone Inhoff.

# 4.2.5 Procedimentos analíticos

## 4.2.5.1 Intensidade da radiação ultravioleta

O procedimento para determinação da intensidade de radiação UV emitida pelas lâmpadas UV e determinação das doses reais de radiação UV, utilizado nessa pesquisa, é o mesmo descrito por Daniel e Campos (1993), também utilizado por Tinoco (2011).

A concentração de ferro, a dose e a intensidade da radiação UV foram calculadas, respectivamente, segundo as equações a seguir:

$$C_{Fe^{2+}} = \frac{C_m \times V_{bv}}{Va}$$
$$D = \frac{|Fe^{2+}|_d - |Fe^{2+}|_a}{\varphi Fe} \times 4,719 \times 10^5$$
$$I_m = \frac{D \times L}{t}$$

Onde:  $C_{Fe}^{2^+}$  = concentração de Fe<sup>2+</sup> na solução de ferrioxalato de potássio irradiada com UV (mg/L);

 $C_m$  = concentração de Fe<sup>2+</sup> obtida pela curva de calibração de determionação de Fe<sup>2+</sup> (mg/L);

 $V_{bv}$  = volume do balão volumétrico (mL);

 $V_a$  = volume da alíquota tomada (mL);

D = dose de radiação UV de comprimento de onda de 254 nm (mWs/cm<sup>3</sup>);

 $|Fe^{2^+}|_d = concentração molar de Fe^{2^+} depois da irradiação (mol/L);$ 

 $|\text{Fe}^{2^+}|_a = \text{concentração molar de Fe}^{2^+}$  antes da irradiação (mol/L);

 $\varphi$ Fe = rendimento quântico de produção de Fe<sup>2+</sup> no comprimento de onda de 254 nm (1,26 íon grama/Einstein);

Im = intensidade média de radiação UV incidente na lâmina líquida de espessura L (mW/cm<sup>2</sup>);

L = espessura da lâmina líquida (cm);

t = tempo de exposição (s).

#### 4.2.5.2 Determinação da concentração de peróxido de hidrogênio

A determinação da concentração de peróxido de hidrogênio foi realizada por titulometria com  $Na_2S_2O_3 0,1N$ .

Foram transferidos 2 mL de solução concentrada a 37% de peróxido de hidrogênio (Synth) para um balão volumétrico de 500 mL. O volume de 10 mL da solução diluída (1:250) era então transferido para um erlenmeyer de 250 mL contendo 90 mL de água destilada e uma gota de ácido sulfúrico concentrado. Em seguida, foram adicionados ao erlenmeyer 5 mL de solução de KI 166 g/L e 15 mL de solução ácida de molibidato de amônio [(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O]. A solução era homogeneizada e deixada em repouso por 10 minutos, no escuro.

Após esse tempo, era feita a titulação com o tiossulfato de sódio 0,1 N. A solução era titulada até o aparecimento da coloração amarelo palha. Em seguida, eram pipetados 2 mL de solução indicadora de amido para ajudar a concluir a titulação. A prova em branco era realizada nas mesmas condições, utilizando 100 mL de água destilada, ao invés de 10 mL de amostra e 90 mL de água destilada (erlenmeyer).

No caso das amostras de lixiviado efluente aos processos oxidativos Reagente de Fenton e foto-Fenton, o ponto de viragem não era obtido pela descoloração total da amostra (Figura 8 (A) - branco), mas sim quando voltava à sua cor original antes da adição dos reagentes KI e molibdato de amônio (Figura 8 (B)), devido à interferência da cor característica do lixiviado tratado por Reagente de Fenton.



Figura 8 - Ponto de viragem: (A) Solução com amostra de lixiviado efluente aos POAs Reagente de Fenton e foto-Fenton; (A) Branco e solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

# 4.2.5.3 Determinação da concentração de íon ferroso

A determinação da concentração de íon ferroso foi realizada conforme descrito por Daniel e Campos (1993). No entanto, para correção do branco, ao invés de utilizar água destilada, foi utilizado o próprio lixiviado, com pH 3, antes da adição de íon ferroso.

4.2.5.4 Análise da interferência do íon ferroso e do peróxido de hidrogênio na determinação da demanda química de oxigênio.

Na determinação de DQO, o método de refluxo fechado com o uso do agente oxidante dicromato de potásssio foi utilizado nessa pesquisa.

Espécies inorgânicas como o íon ferroso são capazes de reduzir o dicromato de potássio e interferir positivamente na determinação da DQO, e segundo o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005) essa interferência pode ser corrigida pelo uso de um coeficiente estequiométrico, a partir de uma concentração inicial conhecida do interferente. No entanto, nada é mencionado a respeito da
interferência do peróxido de hidrogênio. Foi então realizada uma análise da interferência dos residuais de íon ferroso e peróxido de hidrogênio na determinação da DQO do lixiviado após o tratamento por Reagente de Fenton.

Por questões de simplificação, a análise da interferência das espécies  $Fe^{2^+}$  e  $H_2O_2$  foi realizada a partir da comparação de valores teóricos de DQO em amostras preparadas com água destilada e concentrações dos interferentes separadamente, como será detalhado a seguir.

Foram preparadas amostras com concentrações conhecidas desses reagentes, primeiro separadamente, e depois com os reagentes juntos, comparando os resultados obtidos com os teóricos.

Para análise da interferência do peróxido de hidrogênio no teste de DQO, foram preparadas amostras com concentrações conhecidas de peróxido de hidrogênio (de 100 a 2100 mg  $H_2O_2/L$ ), e os resultados obtidos foram comparados com os teóricos, pela relação DQO/  $H_2O_2$ .

Para análise da interferência do íon ferroso no teste de DQO, partiu-se primeiro de uma DQO teórica (100 a 700 mg/L), preparando-se soluções com concentração de íon ferroso que demandassem essa DQO. Essas soluções foram preparadas a partir de uma solução padrão de 8350 mg Fe<sup>2+</sup>/L, conforme Tabela 4. Os resultados obtidos também foram comparados com os teóricos, pela relação DQO/Fe<sup>2+</sup>.

Concentração da Solução Padrão (mg Fe <sup>2+</sup> /L)		8350	V. balão (mL) 100		
Amostra	DQO Teórica	[Fe <sup>2+</sup> ] (mg/L)	V. sol. Padrão (mL)		
1	100	714,3	8,6		
2	200	1428,6	17,1		
3	300	2142,9	25,7		
4	400	2857,1	34,2		
5	500	3571,4	42,8		
6	600	4285,7	51,3		
7	700	5000,0	59,9		

Tabela 4 – Preparação das soluções para análise da interferência do íon ferroso no teste de DQO.

4.2.5.5 Caracterização do lixiviado bruto afluente e efluente aos POAs Reagente de Fenton e foto-Fenton.

Nas bateladas iniciais, a seleção do tratamento mais eficiente foi feita com base na eficiência de remoção de DQO do lixiviado após os tratamentos. As análises foram realizadas de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

Selecionado o melhor tratamento, a caracterização do lixiviado afluente e efluente ao POA foi realizada empregando as variáveis que constam na Tabela 5.

VARIÁVEL	MÉTODO
рН	4500-Н
Condutividade elétrica (µS/cm)	2510-В
Cor aparente (mg Pt/ L)	2120-С
Cor verdadeira (mg Pt/L)	2120-С
Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	2320-В
DQO bruta (mg O <sub>2</sub> /L)	5220-D
DQO solúvel (mg O <sub>2</sub> /L)	5220-D
Carbono orgânico dissolvido (mg C/L)	5310-C
Nitrogênio amoniacal (mg NH <sub>3</sub> /L)	4500-NH <sub>3</sub> -C
Nitrito (mg N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /L)	4110-A
Nitrato (mg N-NO3 <sup>-</sup> /L)	4110-A
Nitrogênio total Kjeldahl (mg N /L)	4500-Norg-B
Cloretos (mg /L)	4500-Cl D
Sólidos totais (mg /L)	2540-В
Sólidos voláteis (mg/L)	2540-Е
Sólidos totais fixos (mg /L)	2540-Е

Tabela 5 – Variáveis analisadas durante o monitoramento dos experimentos, de acordo com procedimentos descritos em APHA (2005).

## 4.3 2ª fase: Tratamento biológico do lixiviado consorciado com esgoto sanitário

#### 4.3.1 Esgoto Sanitário

O esgoto sanitário utilizado nos experimentos foi proveniente da rede coletora pública da região residencial próxima à Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP).

#### 4.3.2 Inoculação e adaptação da biomassa

Os reatores aerados submersos foram inoculados com lodo aeróbio proveniente do sistema de lodos ativados utilizado em pesquisas no Departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC-USP, que utiliza esgoto sanitário do campus da USP São Carlos.

### 4.3.3 Unidade experimental

## 4.3.3.1 Biofiltro aerado submerso

O sistema é composto por dois biofiltros aerados submersos, preenchidos com eletroduto flexível de PVC, diâmetro de 2 cm picado em anéis de aproximadamente 3 cm de comprimento. Na Figura 9 estão representados todos os componentes do sistema.

O reator controle recebia apenas esgoto sanitário, chamado R1. O reator 2 (R2) recebia esgoto sanitário e lixiviado, na proporção de 2% de lixiviado (volume/volume). Na Tabela 6 encontram-se as características e as variáveis operacionais adotadas.

Características dos reatores							
	R1	R2					
Diâmetro (m)	0,05	0,06					
Área da seção transversal m <sup>2</sup>	0,00196	0,00283					
Altura m	2	1,9					
Volume m <sup>3</sup>	0,0039	0,0054					
TDH (h)	12	12					
Vazão de esgoto (L/h)	0,33	0,45					
Vazão de lixiviado (L/h)	-	0,009					

Tabela 6 - características dos biofiltros

A vazão de ar para fornecimento de oxigênio foi ajustada experimentalmente, uma vez que os medidores de vazão de ar disponíveis possuíam escala muito superior à quantidade de ar necessária para o sistema. O ajuste foi realizado através da medição de OD no efluente de R1 e R2. O sistema apresentou boa eficiência quando o OD estava entre 5 e 6 mg/L.

Após a inoculação dos reatores, realizada no fim de setembro de 2013 os mesmos foram operados sem introdução de lixiviado, até o ajuste de vazão de ar e estabilização do sistema, que durou cerca de dois meses.

Na primeira semana de novembro de 2013 iniciaram-se as coletas e caracterização do esgoto afluente e efluente aos biofiltros R1 e R2. A partir da 4<sup>a</sup> semana de monitoramento, foi introduzido o lixiviado pré-tratado por Reagente de Fenton no reator R2.



Figura 9 – Biofiltros aerados submersos - R1 (controle) e R2 (Esgoto sanitário+lixiviado). (1) bomba peristáltica – recalque de lixiviado a 9,0 mL/h; (2) Bombas de recalque de esgoto sanitário – R1 330 mL/h, R2 450 mL/h; (3) Reservatório de lixiviado pré-tratado por Reagente de Fenton; (4) efluente de R1; (5) efluente de R2; (6) medidor de vazão de ar.

4.3.4 Caracterização do esgoto sanitário afluente e efluente ao tratamento combinado com esgoto sanitário em biofiltro aerado submerso

O esgoto sanitário afluente e efluente ao biofiltro aerado submerso (controle), bem como o afluente e efluente do biofiltro no qual foi feito o tratamento combinado de esgoto sanitário com lixiviado foram analisados com base nas variáveis apresentadas na Tabela 7. Todas as análises físico-químicas foram realizadas de acordo com o *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

O oxigênio dissolvido foi medido apenas como parâmetro de controle operacional.

VADIÁVEI —	BIOFILTROS	- MÉTODO	
	Frequência		
рН	Diária	4500-Н	
Temperatura (°C)	Diária	2550-В	
Condutividade elétrica (µS. Cm <sup>-1</sup> )	Semanal	2510-В	
Absorbância 254 nm (UA)	Semanal	3111	
Cor aparente (mg Pt/ L)	Semanal	2120-С	
Oxigênio dissolvido	Diária		
Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	Semanal	2320-В	
<b>DQO</b> (mg $O_2/L$ )	Semanal	5220-D	
DQO solúvel (mg O <sub>2</sub> /L)	Semanal	5220-D	
Carbono orgânico dissolvido (mg C/L)	Semanal	5310-C	
Nitrogênio amoniacal (mg NH <sub>3</sub> /L)	Semanal	4500-NH <sub>3</sub> -C	
Nitrito (mg N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /L)	Semanal	4110-A	
Nitrato (mg N-NO3 <sup>-</sup> /L)	Semanal	4110-A	
Nitrogênio total Kjeldahl (mg N /L)	Semanal	4500-Norg-B	
DBO <sub>5,20</sub> bruta (mgO <sub>2</sub> /L)	Semanal	5210-В	
Fosfato total (mg P-PO <sub>4</sub> - <sup>3</sup> /L)	Semanal	4500-Р-Е е Ј	
Cloretos (mg/L)	Semanal	4500-Cl D	
Sólidos totais (mg/L)	Semanal	2540-В	
Sólidos voláteis (mg /L)	Semanal	2540-Е	
Sólidos totais fixos (mg /L)	Semanal	2540-Е	

Tabela 7 – Variáveis e frequência de análises – tratamento biológico, seguindo os procedimentos descritos em APHA (2005).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Considerações iniciais

A tratabilidade do lixiviado de aterro sanitário consorciada com esgoto sanitário foi estudada conforme descrito em Material e Métodos. Esse estudo foi dividido em duas fases: a primeira para seleção da melhor condição de pré-tratamento do lixiviado bruto, e a segunda para monitoramento do tratamento do lixiviado pré-tratado por POA consorciado com esgoto sanitário em biofiltro aerado submerso.

Na primeira fase foram realizados ensaios com os processos oxidativos avançados foto-Fenton e Reagente de Fenton, com lixiviado bruto e pré-tratado por "*air stripping*". Por se tratar de um processo que gera residuais de íon ferroso e peróxido de hidrogênio, foi analisada a interferência dessas espécies na determinação de DQO. A seleção da condição de pré-tratamento do lixiviado bruto mais eficiente foi realizada com base na eficiência de remoção de DQO solúvel do lixiviado.

Na segunda fase percebeu-se a necessidade da separação do lodo gerado no tratamento do lixiviado por POA, com o objetivo de evitar a obstrução do sistema de recalque de lixiviado, que possuía uma vazão muito pequena (9 mL/h), e consequentemente, um diâmetro muito pequeno e facilmente passível de obstrução. Por isso, houve uma adaptação do POA selecionado, passando-se a neutralizar o pH do lixiviado efluente ao POA e tomando-se o sobrenadante após 4 horas de decantação, para o tratamento consorciado com esgoto sanitário.

Com a neutralização do pH não foram mais encontradas no lixiviado sobrenadante o íon ferroso e tampouco o peróxido de hidrogênio, não sendo mais necessária a análise da interferência dessas espécies na determinação de DQO. Em pH 7 o ferro presente na amostra precipita como Fe(OH)<sub>2</sub> e o peróxido se decompõe.

Com o objetivo de avaliar a interferência da introdução de lixiviado no biofiltro R2, o sistema foi monitorado por três semanas antes da adição de lixiviado. Após a adição de lixiviado em R2, o sistema foi monitorado por mais sete semanas.

A apresentação dos resultados será procedida individualmente para cada fase.

O biofiltro R1 (controle) passou a nitrificar bastante, sendo necessária a adição de bicarbonato de sódio no esgoto bruto afluente, diariamente, para ajuste de pH.

## 5.2 Coleta e caracterização do lixiviado

Na Tabela 8 estão apresentados os resultados da primeira caracterização do lixiviado coletado, antes do início dos ensaios com POA.

VARIÁVEL	RESULTADO
рН	8,2
Condutividade elétrica (µS/cm)	18666
Cor aparente (mg Pt/ L)	6320
Cor verdadeira (mg Pt/L)	5460
Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	6794
DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	2802
DQO solúvel (mg O <sub>2</sub> /L)	2568
Carbono orgânico dissolvido (mg C/L)	770,0
Nitrogênio amoniacal (mg NH <sub>3</sub> /L)	1496,8
Nitrito (mg N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /L)	ND
Nitrato (mg N-NO3 <sup>-</sup> /L)	ND
Nitrogênio total Kjeldahl (mg N/L)	1646
Cloretos (mg /L)	1100
Sólidos totais (mg/L)	7588
Sólidos voláteis (mg /L)	2053
Sólidos totais fixos (mg /L)	5535
Sólidos suspensos fixos (mg /L)	51,3
Sólidos suspensos voláteis (mg /L)	82,7
Sólidos dissolvidos fixos (mg /L)	5483
Sólidos dissolvidos voláteis (mg /L)	1970

Tabela 8 – Caracterização inicial do lixiviado coletado

Conforme apresentado na Tabela 8, as características do lixiviado bruto indicam seu elevado potencial poluidor, devido às altas concentrações de matéria orgânica em termos de DQO, COD (carbono orgânico dissolvido), nitrogênio amoniacal e total, além de cloretos e sólidos dissolvidos. As elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal podem causar efeito tóxico e inibição da atividade biológica de degradação.

# 5.3 1<sup>a</sup> fase – Resultados dos ensaios de tratabilidade do lixiviado com processos oxidativos

5.3.1 Intensidade da radiação UV em comprimento de onda 254 nm e doses reais de radiação UV

## 5.3.1.1 Construção da curva de calibração de $Fe^{2+}$

A curva de calibração de  $Fe^{2+}$ , obtida conforme explicado em 4.2.5.1, está representada na Figura 10.



Figura 10 – Curva de calibração de Fe<sup>2+</sup>.

A curva de calibração obtida foi precisa e bem ajustada, com coeficiente de correlação  $R^2 = 99,99\%$ .

#### 5.3.1.2 Dose e intensidade de radiação emitida pelas lâmpadas UV

As doses e intensidades de radiação emitidas pelas lâmpadas UV, calculadas por ensaio actinométrico, estão apresentadas na Tabela 9. A intensidade média de radiação UV foi 3,488 mW/cm<sup>2</sup>, emitida por 6 lâmpadas UV de 15 W.

Amostra	Tempo de irradiação (min)	Abs	[Fe <sup>2</sup> +](M)	Dose (mWs/cm <sup>3</sup> )	Im (mW/cm²)
Solução do	3	0,175	0,00163	608,601	3,381
actinomêtro	4	0,244	0,00225	841,180	3,505
actinometro	5	0,313	0,00287	1073,760	3,579

Tabela 9 – Resultado da dose e intensidade de radiação emitida pelas lâmpadas UV.

# 5.3.1.3 Análise da interferência do íon ferroso e do peróxido de hidrogênio na determinação da demanda química de oxigênio.

Como discutido anteriormente, substâncias inorgânicas como o íon ferroso e o peróxido de hidrogênio podem interferir positivamente na determinação de DQO, pois são oxidadas pelo dicromato de potássio. Assim, devem-se levar em consideração os efeitos desses compostos presentes nos efluentes ao POA utilizado nesta pesquisa (Reagente de Fenton e foto-Fenton).

A interferência do peróxido de hidrogênio na determinação da DQO foi estudada por Talinli e Anderson (1991). Num primeiro momento, os autores utilizaram amostras sintéticas contendo concentrações conhecidas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para medição da DQO. Essas amostras foram então aeradas para remover o H2O2 e novamente foi realizada a determinação de DQO. Os resultados obtidos mostraram uma relação linear entre a DQO e a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, para as concentrações de 100 a 2000 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> /L, 1 mg de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> era equivalente a 0,25 mg de DQO; foi constatado que a aeração não removeu o peróxido de hidrogênio. Num segundo momento, os autores utilizaram amostras de efluente sintético contendo glicose e uma faixa de concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (250 a 1000 mg/L), e amostras reais de efluentes industriais (têxtil, de branqueamento, de polpa e papel e de plástico). Para as amostras de efluente sintético, os autores constataram diferenças entre as amostras contendo apenas glicose e as que tinham glicose e  $H_2O_2$ , e que essa diferença, dividida pela concentração inicial de  $H_2O_2$  se aproximou a 0,25, equivalência obtida anteriormente. Por fim, os autores propuseram um modelo matemático de primeira ordem para eliminar a interferência do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na determinação de DQO, válido para a faixa de 20 a 1000 mg/L de  $H_2O_2$ .

Kang et al (1998) também estudaram a correção da interferência do peróxido de hidrogênio na determinação de DQO, utilizando amostras sintéticas preparadas com água destilada e concentrações de 0 a 2000 mg/L e efluente sintético preparado com o biftalato de potássio (KPH) nas concentrações 85, 213 e 425 mg/L e  $H_2O_2$  de 0 a 1500 mg/L. Os autores obtiveram uma equação empírica aplicável para concentrações de 0 a 2000 mg/L de  $H_2O_2$ .

A correção dos interferentes na determinação de DQO por simples regressão linear foi discutida por Peixoto et al (2008), uma vez que esse método desconsidera as possíveis interações entre as espécies presentes no efluente analisado e os interferentes. Os

autores propuseram um método estatístico-experimental para correção dos interferentes íon ferroso e peróxido de hidrogênio na determinação da DQO em um lixiviado maduro contendo o reagente de Fenton. Foi realizado um planejamento fatorial a 3 níveis, utilizando lixiviado e reagente de Fenton, totalizando 36 experimentos, e a determinação de DQO foi realizada em quadruplicata. Com os resultados obtidos os autores propuseram um modelo matemático de primeira ordem, validado por métodos estatísticos. No entanto, verificou-se que o modelo matemático empírico obtido só é válido para a amostra estudada, dentro dos limites de concentração dos interferentes adotados, razão pela qual não foi utilizada nesta pesquisa.

Na Tabela 10 estão apresentados os resultados obtidos pela análise da interferência da concentração de íon ferroso na determinação de DQO. As análises foram realizadas em triplicata, e os valores de DQO médios foram relacionados com a concentração de íon ferroso.

A regressão linear dos resultados obtidos (Figura 11) mostra uma boa correlação entre o aumento da concentração de íon ferroso e o aumento da DQO, pois os resultados obtidos estão bem próximos dos resultados teóricos (DQO/Fe<sup>2+</sup> igual a 0,15 - massa/massa - pela estequiometria).

Amostra	[Fe II] (mg/L)	DQO 1	DQO 2	DQO 3	DQO m	DQOm/[Fe II]
1	714,3	112,7	122,5	103,1	112,8	0,16
2	1428,6	210,8	211,5	202,5	208,3	0,15
3	2142,9	308,1	318,3	311	312,5	0,15
4	2857,1	401,4	398,3	399	399,6	0,14
5	3571,4	516	513,8	511,2	513,7	0,14
6	4285,7	617,5	642,3	610,7	623,5	0,15
7	5000,0	703,6	719	709	710,5	0,14
					Média	0,1458
				Desv	io Padrão	0,0057

Tabela 10 - Resultado da análise de interferência do íon ferroso na determinação de DQO



Figura 11- Relação entre concentração de Fe<sup>2+</sup> e DQO.

Na Tabela 11 estão apresentados os resultados obtidos pela análise da interferência do peróxido de hidrogênio na determinação da DQO. A determinação de DQO também foi realizada em triplicata, e os valores médios (DQO<sub>m</sub>) relacionados com a concentração de peróxido de hidrogênio. O valor teórico (estequiometria) da razão DQO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em massa/massa é de 0,47.

Amostra	[H2O2] (mg/L)	Diluição	DQO 1	DQO 2	DQO 3	DQO m	DQOm/[H2O2]
1	100	1	54,0	65,2	62,4	60,5	0,61
2	300	1	163,2	174,4	185,5	174,4	0,58
3	500	1	263,9	266,7	291,9	274,2	0,55
4	700	1	300,3	297,5	305,9	301,2	0,43
5	900	1	468,2	473,8	462,6	468,2	0,52
6	1100	2	294,7	275,1	277,9	565,1	0,51
7	1300	2	331,1	319,9	-	650,9	0,50
8	1500	5	163,2	149,2	-	780,8	0,52
9	1700	5	182,7	171,6	182,7	895,1	0,53
10	1900	5	199,5	199,5	207,9	1011,7	0,53
11	2100	5	221,9	216,3	219,1	1095,6	0,52
						Média	0,53
					Desv	io Padrão	0,04

Tabela 11 – Resultado da análise de interferência da concentração de peróxido de hidrogênio na determinação de DQO.

A Figura 12 apresenta a regressão linear dos dados apresentados na Tabela 11. O coeficiente de correlação entre os valores observados e os valores estimados pela

regressão linear,  $R^2 = 0,9952$ , mostra que houve um bom ajuste entre os valores teóricos e experimentais.



Figura 12 - Relação entre concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e DQO

Os resultados obtidos pela análise da interferência do íon ferroso e do peróxido de hidrogênio na determinação da DQO mostraram que, em água destilada, essa interferência é muito próxima dos valores estequiométricos teóricos. No entanto, não foi possível fazer um estudo mais detalhado usando o lixiviado como matriz.

5.3.2 Ensaios de avaliação dos POAs foto-Fenton e reagente de Fenton, com lixiviado bruto e pré-tratado por "*air strippping*" e seleção do tratamento mais eficiente

Conforme comentado em 4.2.5.5, a seleção do tratamento mais eficiente foi realizada com base na eficiência de remoção de DQO do lixiviado após os tratamentos com os POAs, utilizando lixiviado bruto e pré-tratado por air stripping. Os resultados estão apresentados na Tabela 12 e na Figura 13. Para o cálculo da DQO referente aos residuais de íon ferroso e peróxido de hidrogênio foram utilizadas as razões DQOm/Interferente (média) apresentadas nas Tabelas 10 e 11. Todas as determinações de DQO foram realizadas em triplicata, porém na tabela constam os valores médios obtidos. Foram calculadas eficiências considerando: (1) Sem remoção da DQO dos interferentes; (2) Com remoção da DQO dos interferentes (por estequiometria) e (3) DQO solúvel (sem remoção de interferentes).

						Testes com lix	iviado bruto					
POA	Fe <sup>2+</sup> Residual (mg/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Residual (mg/L)	DQO de Fe <sup>2+</sup> (mg/L)	DQO de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	DQO Lix bruto (mg/L)	DQO solúvel Lix bruto (mg/L)	DQO Lix efluente (mg/L)	DQO s/interferentes (mg/L)	DQO solúvel (mg/L)	Eficiência (%)	Efic. (s/interf.)	Eficiência (DQO solúvel)
RF 1:1	75,2	327,9	11,0	164,0		_	2140,5	1965,6	957,3	21%	28%	60%
RF 2:1	74,2	172,6	10,8	86,3			1906,5	1809,4	895,5	30%	34%	62%
RF 4:1	54,1	207,1	7,9	103,6	2723,7	2371,3	2006,7	1895,2	1017,2	26%	30%	57%
RF 6:1	58,6	138,1	8,6	69,0			1919,7	1842,1	1048,1	30%	32%	56%
FF 1:1	230,9	276,1	33,7	138,1			2019,0	1847,2	1072,0	26%	32%	55%
FF 2:1	175,7	138,1	25,7	69,0	26242	2205 0	2177,9	2083,2	801,9	17%	21%	66%
FF 4:1	214,4	69,0	31,3	34,5	2034,3	2383,8	1833,2	1767,4	769,2	30%	33%	68%
					Teste com	lixiviado pré-t	ratado por air	stripping				
RF 1:1	42,0	276,1	6,1	138,1	2270.2	2074.9	916,7	772,5	589,9	61%	68%	72%
RF 2:1	34,0	207,1	5,0	103,6	2579,5	2074,8	1034,8	926,3	728,5	57%	61%	65%
			7	Festes com l	ixiviado brut	to - dosagens se	equenciais de	peróxido de hidrog	gênio			
RF 1:1	5,7	211,9	0,8	105,9			1992,1	1885,4	837,0	25%	29%	65%
RF 2:1	4,5	112,4	0,7	56,2	2653,0	2360,9	1831,4	1774,5	536,0	31%	33%	77%
RF 4:1	6,9	116,7	1,0	58,4			2240,2	2180,9	968,0	16%	18%	59%

Tabela 12 – Eficiência de remoção de DQO para cada tratamento proposto.

RF: Reagente de Fento; FF: foto-Fenton





Figura 13 – Eficiências de remoção de DQO solúvel pelos tratamentos estudados.

Após os ensaios com os POAs, há a formação de lodo, que não foi analisado nesse primeiro momento. Para a realização da determinação da DQO das amostras efluentes aos tratamentos, o efluente foi agitado, suspendendo então o lodo formado. Para determinação da DQO solúvel, as amostras foram filtradas em membrana de 0,45 μm. Para efeito de comparação entre os tratamentos, foi utilizada a DQO solúvel.

Os primeiros experimentos, realizados com lixiviado bruto, mostraram que no tratamento por Reagente de Fenton a razão mássica 2:1 ( $H_2O_2:Fe^{2^+}$ ) foi a que apresentou melhores resultados, com eficiência de remoção (DQO solúvel) de 62%. Nos ensaios com foto-Fenton, as eficiências de remoção para as razões mássicas 2:1 e 4:1 foram de 66% e 68%, respectivamente. Como os resultados obtidos com os ensaios de foto-Fenton não foram significativamente superiores aos obtidos com os ensaios utilizando Reagente de Fenton, optou-se por utilizar este último nas bateladas posteriores, pois é um processo mais econômico por não utilizar energia para gerar radiação UV.

Albuquerque (2012) constatou em seus experimentos que o pré-tratamento do lixiviado por air stripping não promoveu um incremento na remoção de DQO pelo POA foto-Fenton. Aqui, verificou-se que nos experimentos com Reagente de Fenton utilizando o lixiviado pré-tratado as eficiências obtidas foram de 72 e 65%, para as razões mássicas 1:1 e 2:1, respectivamente. Como o uso do pré-tratamento aumenta os custos do tratamento e os resultados obtidos mostraram que não houve uma significativa diferença de remoção de DQO entre o POA Reagente de Fenton utilizando lixiviado bruto e pré-tratado por air stripping, optou-se por não utilizar esse pré-tratamento.

Também foi analisado o efeito da dosagem sequencial de peróxido de hidrogênio na remoção de DQO pelo POA Reagente de Fenton utilizando lixiviado bruto. Verificou-se que houve aumento da remoção de DQO solúvel em todas as razões mássicas estudadas (1:1, 2:1 e 4:1) em relação aos mesmos experimentos realizados com dosagem única de peróxido de hidrogênio. A eficiência máxima de remoção de DQO solúvel, de 77%, foi obtida na razão mássica 2:1.

Assim, avaliou-se como melhor tratamento, em termos de remoção de DQO e econômicos, o Reagente de Fenton, na razão mássica  $H_2O_2$ :Fe<sup>2+</sup> 2:1, com dosagem sequencial de peróxido de hidrogênio.

## 5.4 2ª fase – Tratamento biológico do lixiviado consorciado com esgoto sanitário

## 5.4.1 Pré-tratamento do lixiviado por reagente de Fenton

Antes de iniciar o tratamento do lixiviado consorciado com esgoto sanitário, foi analisada a possibilidade de obstrução da bomba peristáltica que recalcava o lixiviado pré-tratado e o conduzia ao biofiltro para tratamento biológico. Então, após a reação de Fenton, foi realizada a elevação do pH do lixiviado a 7 e posterior sedimentação do lodo coagulado em cones Imhoff. Na seção 4.2.4 foi explicado como o procedimento foi realizado. Na Figura 14 está mostrado o lixiviado pré-tratado por Reagente de Fenton , após ajuste de pH e 4 horas de sedimentação.

Após o ajuste do pH do lixiviado pré-tratado por Reagente de Fenton, o sobrenadante não apresentou mais residuais de íon ferroso e peróxido de hidrogênio, não sendo mais necessária a correção desses interferentes na determinação de DQO.



Figura 14 – Lixiviado pré-tratado por Reagente de Fenton, com pH ajustado a 7, após 4 horas de sedimentação.

O lixiviado era então encaminhado para tratamento consorciado com esgoto sanitário em biofiltro aerado submerso, na proporção de 2% em relação à vazão de esgoto sanitário.

A introdução de lixiviado no biofiltro aerado submerso foi realizada na 4<sup>a</sup> semana após o inicio da caracterização do afluente e efluente a esse sistema (biofiltros aerados submersos).

Na Tabela 13 e nas Figuras 15 a Figura 23 estão apresentados os resultados da caracterização do lixiviado bruto e após o tratamento por Reagente de Fenton (início e fim de batelada), realizadas durante a operação dos filtros biológicos.

Na Tabela 13 estão apresentados os valores médios das variáveis analisadas, bem como o desvio padrão (DP) e a eficiência de remoção de DQO bruta, DQO solúvel, COD, cloretos, cor (aparente e verdadeira), nitrogênio total Kjeldahl (NTK), nitrogênio amoniacal e alcalinidade. Esses resultados mostraram uma eficiência de 62% na remoção da DQO bruta e 61% na remoção de COD. O tratamento também removeu 56%, em média, da cor aparente, bem como 94% de remoção de alcalinidade, em média. Entretanto, o tratamento por Reagente de Fenton aumentou o teor de sólidos no efluente.

Vaniánaia	Lixiviado bruto		Lixiviado a	Tfiaiôn aio	
v ariaveis	Média	DP	Média	DP	Eliciencia
DQO (mg/L)	2901	251,1	1104	42,9	62%
DQO solúvel (mg/L)	2688	238,3	1002	60,4	63%
COD (mg/L)	858	91,0	335	40,9	61%
DBO (mg/L)	89	24,4	146	26,2	
Cloretos (mg/L)	1982,9	121,2	1608,6	143,1	19%
Cor aparente (mg Pt/L)	6992	666,8	3074	969,5	56%
Cor verdadeira (mg Pt/L)	6380	532,6	691	159,6	89%
STF (mg/L)	5787	209,0	11331,0	413,5	
STV (mg/L)	2898	678,3	5938	613,0	
SSF (mg/L)	20	14,3	170,2	61,7	
SSV (mg/L)	86	27,5	115,5	28,9	
SDF (mg/L)	5767	199,5	11161	412,7	
SDV (mg/L)	2812	684,2	5743	656,4	
Condutividade (µS/cm)	18279	438,3	23016	743,0	
NTK (mg/L)	1580	46,6	1503,3	94,5	5%
N-amonicacal (mg N/L)	1518,2	74,1	1441,6	75,0	5%
Nitrato (mg N/L)	ND	ND	ND	ND	
Nitrito (mg N/L)	ND	ND	ND	ND	
Alcalinidade (mg					
CaCO <sub>3</sub> /L)	7197,7	323,9	406,6	140,5	94%
рН	8,3	0,1	7,2	0,2	

Tabela 13 - Caracterização do lixiviado bruto e pré-tratado por reagente de Fenton



Figura 15 – Resultados de DQO do lixiviado bruto e após reagente de Fenton.



Figura 16 - Resultados de COD do lixiviado bruto e após Reagente de Fenton

Conforme representado na Figura 17, o tratamento por Reagente de Fenton aumentou a biodegradabilidade do lixiviado. Na 7ª semana não foi possível fazer a determinação da DBO, por isso não consta nessa figura.



## Figura 17 - Resultados de DBO do lixiviado bruto e após Reagente de Fenton.

O tratamento por Reagente de Fenton não promoveu remoção significativa de NTK nem de nitrogênio amoniacal, conforme representado nas Figuras 18 e 19.



Figura 18 - Resultados de NTK do lixiviado bruto e após Reagente de Fenton



Figura 19 - Resultados de concentração de nitrogênio amoniacal do lixiviado bruto e após Reagente de Fenton.

O tratamento por Reagente de Fenton promoveu pouca remoção de cloretos, 19% em média (Figura 20).







Figura 21 - Resultado da condutividade elétrica do lixiviado bruto e após Reagente de Fenton



Figura 22 - Cor aparente do lixiviado bruto e após reagente de Fenton



Figura 23 - Cor verdadeira, lixiviado bruto e após Reagente de Fenton

5.4.2 Monitoramento dos biofiltros aerados submersos

Os resultados das variáveis analisadas serão apresentados e discutidos ao longo do texto. As Figuras 24 a 35 representam os resultados das variáveis analisadas ao longo do período de monitoramento.

Na Figura 24 estão apresentados os resultados de DQO.





Conforme Tabela 14, a DQO do esgoto afluente ao reator R1 variou de 263 a 796 mg/L, com média de 394  $\pm$ 149 mg/L. A DQO bruta da mistura ES+2% de Lixiviado variou de 263 a 820 $\pm$ 152 mg/L A DQO bruta do efluente do biofiltro R2 variou de 54 a 237 mg/L, com média de 116 mg/L  $\pm$ 62 mg/L, enquanto que a DQO bruta do biofiltro controle R1 variou de 61 a 131, com média de 92 mg/L  $\pm$ 26 mg/L.

Monitoramento	to DQO (mg/L)							
(semanas)	ES <sub>Afluente R1</sub>	ES + Lix <sub>Af. R2</sub>	<b>R1</b>	R2	Efici. R1	Efici. R2		
1 <sup>a</sup>	263	263	67	68	75%	74%		
2 <sup>a</sup>	405	405	63	54	85%	87%		
3 <sup>a</sup>	365	365	131	183	64%	50%		
4 <sup>a</sup>	312	335	117	237	63%	29%		
5 <sup>a</sup>	355	377	61	116	83%	69%		
6 <sup>a</sup>	796	820	108	160	86%	81%		
7 <sup>a</sup>	418	439	70	59	83%	87%		
8 <sup>a</sup>	383	405	101	135	74%	67%		
9 <sup>a</sup>	327	348	112	92	66%	74%		
10°	315	337	89	61	72%	82%		
Média	394	410	92	116	75%	70%		
DP	149	152	26	62	9%	18%		

Tabela 14 - DQO Afluente e efluente ao sistema e eficiências de remoção.

Conforme apresentado na Figura 24 e na Tabela 14, a partir da introdução de lixiviado, na 4<sup>a</sup> semana, houve uma queda na eficiência de remoção de DQO de R2, para 29%. A partir disso o biofiltro R2 foi se adaptando, apresentando eficiências de remoção que variaram entre 29% (4<sup>a</sup> semana) a 87% (7<sup>a</sup> semana).

Na Figura 25 está representada a DBO do esgoto bruto afluente e efluente dos reatores R1 e R2, e na Tabela 15, as respectivas eficiências de remoção. Nota-se que na 4<sup>a</sup> semana, quando houve a introdução de lixiviado em R2, houve uma queda brusca na eficiência de remoção da DBO no reator R2 (50%), voltando a aumentar nas semanas posteriores, mostrando a capacidade de adaptação do biofiltro R2. A remoção de DBO do esgoto sanitário, efluente dos reatores R1 e R2, foram, em média, 95% e 88%, respectivamente.

Monitoramento						
(semanas)	ES	ES + Lix	<b>R1</b>	<b>R2</b>	Efici. R1	Efici. R2
1 <sup>a</sup>	118	118	4	4	96%	97%
$2^{\mathbf{a}}$	149	149	7	10	96%	94%
3 <sup>a</sup>	214	214	12	25	94%	88%
4 <sup>a</sup>	171	175	12	88	93%	50%
5 <sup>a</sup>	205	208	12	25	94%	88%
6 <sup>a</sup>	391	393	11	28	97%	93%
$7^{a}$						
8 <sup>a</sup>	140	143	8	12	94%	92%
9 <sup>a</sup>	181	183	9	8	95%	95%
10°	155	158	8	11	95%	93%
Média	192	194	9	23	95%	88%
DP	81	81	3	26	1%	15%

Tabela 15 - DBO afluente e efluente ao sistema e eficiências de remoção



Figura 25 - DBO do esgoto afluente e efluente dos reatores R1 e R2

Na Figura 26 está representada a concentração de carbono orgânico dissolvido no esgoto bruto afluente aos reatores, e no efluente dos reatores R1 e R2, e na Tabela 16, as respectivas eficiências de remoção e diferença das concentrações de COD afluente e efluente aos reatores.

As eficiências de remoção de COD pelos reatores R1 e R2 foram, em média, 78% e 65%, respectivamente. Mais uma vez, confirma-se que a introdução de lixiviado afetou o biofiltro R2, cuja eficiência de remoção de COD caiu de 72% (3ª semana) para 38% (4ª semana). Após a adição de lixiviado, a eficiência de remoção de COD do biofiltro R2 variou de 38% a 77%. Analisando as diferenças entre o COD afluente aos reatores R1 e R2 e efluentes, provavelmente o lixiviado não foi degradado no biofiltro.

Todas as determinações de COD foram realizadas com as amostras filtradas (membrana de diâmetro médio  $0,45 \ \mu m$ ) e acidificada a pH em torno de 2.

Monitoramento		Af R2 -	<b>Ef. R2</b>					
(semanas)	ES Af. R1	(ES+Lix) <sub>af. R2</sub>	<b>R1</b>	<b>R2</b>	Efici. R1	Efici. R2	Af R1	-Ef R1
1 <sup>a</sup>	35,1	35,1	9,4	9,2	73%	74%	0,0	-0,2
2 <sup>a</sup>	56,2	56,2	13,9	18,5	75%	67%	0,0	4,6
3 <sup>a</sup>	51,9	51,9	12,6	14,3	76%	72%	0,0	1,7
4 <sup>a</sup>	51,1	57,5	10,4	35,6	80%	38%	6,4	25,2
5 <sup>a</sup>	53,9	61,4	10,3	26,0	81%	58%	7,5	15,6
6 <sup>a</sup>	60,7	66,4	14,9	24,1	75%	64%	5,7	9,2
$7^{a}$	57,7	64,2	13,5	14,7	77%	77%	6,5	1,2
8 <sup>a</sup>	51,9	57,9	7,6	13,9	85%	76%	6,0	6,2
9 <sup>a</sup>	57,1	63,7	10,2	19,5	82%	69%	6,7	9,3
10°	40,1	48,2	8,6	20,4	78%	58%	8,0	11,7
Média	51,6	56,2	11,1	19,6	78%	65%	4,7	8,4
DP	8,0	9,3	2,4	7,5	4%	12%	3,3	7,7

Tabela 16 - COD afluente e efluente aos biofiltros R1 e R2, e eficiência de remoção.



Figura 26 - COD do esgoto afluente e efluente aos reatores R1 e R2

Nas Figuras 27 a 30 estão representados os resultados de NTK, nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato do esgoto afluente e efluente dos reatores R1 e R2. Na Tabela 17 estão detalhadas as eficiências de remoção de nitrogênio no período de monitoramento, e na Tabela 18 estão apresentados os consumos de alcalinidade.

Período de NAT <sub>Af.</sub> monitoramento <sub>R1</sub> (semanas) (mg/L)	NAT <sub>Af.</sub>	$\begin{array}{c} T_{Af.} & NAT_{Af.} \\ r_{1} \\ r_{2}/L \end{array}  R_{2} (mg/L) \end{array}$	$\frac{\text{NTK}_{\text{Af.}}}{(\text{mg/L})}$	NTK <sub>Af. R2</sub> (mg/L)	NAT. Eflu. R1 (mg/L)	NAT. Eflu. R2 (mg/L)	NTK. Eflu. R1 (mg/L)	NTK. Eflu. R2 (mg/L)	Remoção de NTK		Remoção de NAT		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /NAT <sub>af</sub>	
	(mg/L)								<b>R</b> 1	R2	<b>R</b> 1	R2	<b>R</b> 1	R2
1 <sup>a</sup>	41,0	41,0	41,4	41,4	12,6	13,6	20,5	21,7	51%	48%	69%	67%	0,57	0
2 <sup>a</sup>	43,7	43,7	60,4	60,4	1,9		6,2	16,0	90%	73%	96%	**	0,42	0
3 <sup>a</sup>	50,2	50,2	65,3	65,3	3,1	38,8	4,9	53,0	92%	19%	94%	23%	0,30	0
4 <sup>a</sup>	48,0	76,5	70,2	97,2	13,2		24,6	70,2	65%	28%	72%	**	0,06	0
5 <sup>a</sup>	42,5	71,1	51,7	80,0	6,5	59,1	7,4	64,1	86%	20%	85%	17%	0,56	0
6 <sup>a</sup>	39,8	73,0	50,3	81,8	33,0	70,1	31,3	66,7	38%	18%	17%	4%	0,04	0
7 <sup>a</sup>	52,7	82,9	58,5	89,3	7,8	45,6	6,8	47,6	88%	47%	85%	45%	0,31	0
8 <sup>a</sup>	53,8	84,8	58,5	90,9	7,8	50,3	12,2	69,4	79%	24%	85%	41%	0,45	0
9 <sup>a</sup>	51,4	81,9	69,4	99,2	10,5	45,9	16,3	53,1	76%	47%	79%	44%	0,44	0
10°	41,5	72,0	55,8	86,7	7,8	46,3	8,2	47,6	85%	45%	81%	36%	**	**
Média	46,5	67,7	58,2	79,2	10,4	46,2	13,8	50,9	75%	37%	76%	34%	0,4	
DP	5,3	16,5	8,9	18,3	8,7	16,4	9,0	19,0	18%	18%	22%	20%	0,2	

Tabela 17 – Eficiência média de remoção de nitrogênio dos biofiltros aerados submersos

\*\*ausência de resultados devido à problemas operacionais;

Monitoramento	Alcalinidade (mg/L)									
(semanas)	ES Af. R1	(ES+Lix) <sub>af. R2</sub>	<b>R1</b>	<b>R2</b>	Efici. R1	Efici. R2				
1 <sup>a</sup>	278,6	278,6	4,1	44,6	99%	84%				
2ª	461,7	461,7	346,5	570,6	25%					
3 <sup>a</sup>	380,3	380,3	115,2	438,3	70%					
4 <sup>a</sup>	206,0	215,4	0,0	270,4	100%					
5 <sup>a</sup>	228,4	240,3	1,6	224,0	99%	7%				
б <sup>а</sup>	213,2	223,8	0,0	0,0	100%	100%				
7 <sup>a</sup>	240,4	248,4	6,8	12,0	97%	95%				
8 <sup>a</sup>	261,2	265,2	0,0	4,0	100%	98%				
9 <sup>a</sup>	259,2	264,5	1,6	160,0	99%	40%				
10°	248,4	256,0	0,0	203,6	100%	20%				
Média	277,7	283,4	47,6	192,7	89%	63%				
DP	80,9	77,4	110,9	194,0	24%	40%				

Tabela 18 - Consumo de alcalinidade nos biofiltros

Observa-se que houve nitrificação no biofiltro R1; esse processo também pôde ser observado pelo elevado consumo de alcalinidade nesse biofiltro (consumo, em média, de 89%). A partir da segunda semana de operação, o biofiltro R2 parou de nitrificar, e voltou a fazê-lo a partir da 7ª semana, e a remoção de NTK e nitrogênio amoniacal caíram para 19% e 23%, respectivamente (3ª semana), não sendo possível concluir que foi apenas a introdução de lixiviado que afetou o sistema. No geral, o reator R2 apresentou um desempenho, em média, duas vezes inferior em relação a R1 na remoção de nitrogênio.



Figura 27 - NTK do esgoto afluente e efluente dos reatores R1 e R2



Figura 28 - Nitrogênio amoniacal do esgoto afluente e efluente dos reatores R1 e R2



Figura 29 - nitrito dos efluentes de R1 e R2



Figura 30 – Resultados de nitrato dos efluentes de R1 e R2.

Na Figura 31 estão representados os resultados da concentração de fosfato ao longo do tempo de monitoramento, no esgoto sanitário afluente e no efluente dos reatores R1 e R2. O fosfato contido na mistura esgoto sanitário+lixiviado não foi considerado, uma vez que não foram detectadas concentrações de fosfato no lixiviado bruto nem no prétratado por Reagente de Fenton. Os biofiltros apresentaram eficiências médias de 37% e 42% de remoção de fosfato, nos reatores R1 e R2, respectivamente.



Figura 31 - Fosfato total do esgoto afluente e efluente dos reatores R1 e R2

Na Figura 32 e na Tabela 19 estão representados os resultados das concentrações de cloretos no esgoto sanitário afluente e nos efluentes dos reatores R1 e R2. As eficiências médias de remoção de cloretos, nos reatores R1 e R2, foram de, 44% e 35%, respectivamente.

Monitoramento	Cloretos (mg/L)								
(semanas)	ES Af. R1	(ES+Lix) <sub>af. R2</sub>	<b>R1</b>	<b>R2</b>	Efici. R1	Efici. R2			
1 <sup>a</sup>	31,5	31,5	18,5	17,5	41%	44%			
2ª	84	84	21,8	24,8	74%	70%			
3 <sup>a</sup>	47	47	29,4	27,4	37%	42%			
4 <sup>a</sup>	33,5	64,7	21,6	42,0	36%	35%			
5 <sup>a</sup>	36,5	68,1	28,0	60,0	23%	12%			
6 <sup>a</sup>	49	76,6	28,5	58,0	42%	24%			
$7^{a}$	72,5	107,5	31,4	80,5	57%	25%			
8 <sup>a</sup>	46,0	80	29,4	69,5	36%	13%			
9 <sup>a</sup>	51,5	87,1	23,0	48,5	55%	44%			
10°	39,5	69,7	25,8	42,5	35%	39%			
Média	49,1	71,6	25,7	47,1	44%	35%			
DP	17,0	21,2	4,3	20,3	15%	17%			

Tabela 19 - Concentração de cloretos nos afluentes a R1 e R2, e efluentes, e eficiências de remoção.



Figura 32 - Concentração de cloretos do esgoto afluente e efluente dos reatores R1 e R2

Na Tabela 20 estão representados os valores médios de cor aparente e verdadeira, série de sólidos e condutividade elétrica doa afluentes e afluentes dos biofiltros R1 e R2. Percebe-se que a introdução de lixiviado pré-tratado por Reagente de Fenton promoveu um incremento no teor de sólidos no efluente de R2.

Voriévoia	ES E		ES+Lix	S+Lix R1		R2		Eficiências	
variaveis	Média	DP	Média	Média	DP	Média	DP	R1	R2
Cor aparente	875,8	142,9	937,3	153,9	39,6	192,6	107,6	82%	79%
Cor verdadeira	108,3	40,4	122,1	44,3	20,6	76,7	33,9	59%	37%
STF (mg/L)	220,1	119,8	446,7	213,9	63,0	346,0	87,6	3%	23%
STV (mg/L)	266,4	103,2	385,2	157,4	46,4	164,4	57,8	41%	57%
SSF (mg/L)	21,0	20,1	24,4	8,0	6,9	6,6	6,5	62%	73%
SSV (mg/L)	125,9	53,5	128,2	36,6	10,7	49,8	16,6	71%	61%
SDF (mg/L)	199,1	113,0	422,3	226,0	82,0	340,2	88,9	-	19%
SDV (mg/L)	140,5	62,6	255,4	124,8	50,2	114,6	59,0	11%	55%
Condutividade									
$(\mu S/cm)$	803,1	336,6	1263,4	569,5	114,4	978,3	267,3	29%	23%

Tabela 20 - Cor, série de sólidos e condutividade nos afluentes e efluentes aos biofiltros R1 e R2.

A Figura 33 apresenta a cor aparente do esgoto sanitário e efluentes de R1 e R2 durante o período de monitoramento.



Figura 33 - Cor aparente, esgoto afluente e efluente dos reatores R1 e R2

Na Figura 34 estão representados os resultados de cor verdadeira do esgoto bruto afluente e efluente dos reatores R1 e R2. Conforme Tabela 20, as eficiência médias de remoção de cor verdadeira nos biofiltros R1 e R2 foram, respectivamente, 59% e 37%.



Figura 34 - Cor verdadeira do esgoto afluente e efluente dos reatores R1 e R2

# 6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados, observando as condições analisadas, pode-se concluir que:

Na primeira fase:

- O tratamento do lixiviado bruto por foto-Fenton e Reagente de Fenton não apresentaram diferenças significativas na remoção de DQO solúvel;
- O pré-tratamento do lixiviado por air stripping não promoveu um acréscimo significativo de remoção de DQO solúvel no efluente do POA Reagente de Fenton que o tornasse viável para utilização nesse estudo, resultado também encontrado por MONTEIRO (2012);
- A razão mássica de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:Fe II = 2:1 foi a dosagem mais eficiente, resultado também encontrado por MONTEIRO (2012);
- No tratamento do lixiviado bruto por Reagente de Fenton foi constatado que a dosagem seqüencial de peróxido de hidrogênio foi melhor que a dosagem única, em termos de remoção de DQO solúvel;
- A análise da interferência dos residuais de íon ferroso e peróxido de hidrogênio na determinação de DQO mostrou que, em água destilada, os valores teóricos (estequiométricos) estão muito próximos dos valores experimentais;

- Após neutralização e decantação do lixiviado efluente do POA, formou-se aproximadamente 35% de lodo em relação ao volume total, e o sobrenadante não apresentou residuais de íon ferroso e peróxido de hidrogênio, não sendo necessária a remoção da interferência dessas espécies na determinação de DQO;
- Dentre as condições estudadas, o pré-tratamento do lixiviado bruto selecionado nesse estudo foi: Reagente de Fenton, com dosagens seqüenciais de peróxido de hidrogênio, em intervalos de 10 minutos, com tempo de reação total de 70 minutos. Esse pré-tratamento teve uma eficiência, em média, de 62% a remoção de DQO bruta do lixiviado bruto;

Na segunda fase - tratamento do lixiviado consorciado com esgoto sanitário:

- Em termos de remoção de DQO e DBO, o efluente do reator controle (R1) e o do reator R2, que recebia 2% de lixiviado pré-tratado por reagente de Fenton, não apresentaram eficiências de remoção muito diferentes, com eficiências médias de remoção de DQO de 75% e 70% e de DBO de 95% e 88%, nos efluentes de R1 e R2, respectivamente;
- De forma geral, foi observado que a adição de lixiviado comprometeu a eficiência de remoção de matéria orgânica na forma de COD, no biofiltro R2;
- Em relação à remoção de nitrogênio, foi observado que o biofiltro R2, que recebia lixiviado, teve um desempenho inferior ao biofiltro R1;
- Os resultados indicam a ocorrência de nitrificação no reator R1, resultado também verificado pelo alto consumo de alcalinidade. O reator R2 começou a nitrificar a partir da 7<sup>a</sup> semana de monitoramento, entretanto, não foi possível apontar que a inibição da nitrificação nesse biofiltro foi ocasionada pela adição do lixiviado, uma vez que esse processo começou a decair já antes da adição de lixiviado;
- A adição de lixiviado promoveu um acréscimo no teor de sólidos totais no efluente do reator R2, fato também indicado pelo aumento da condutividade elétrica.
- O período de monitoramento não foi suficiente para avaliar se realmente houve tratamento do lixiviado no tratamento consorciado.

## 7 RECOMENDAÇÕES

Tendo em vista futuras pesquisas de tratamento de lixiviado consorciado com esgoto sanitário empregando o processo de biofiltros aerados submersos, recomenda-se:

- Para obter resultados mais conclusivos, é necessário prolongar o tempo de operação do sistema, a fim de avaliar quais são as causas das possíveis alterações e interferências na eficiência do sistema, bem como avaliar a capacidade de resposta e readaptação do mesmo;
- Repetir os experimentos de tratabilidade do lixiviado por reagente de Fenton em escala maior, e compará-los com os resultados obtidos em escala de bancada, para comprovação da repetibilidade dos resultados;
- Desenvolver estudo para avaliar o potencial de toxicidade de compostos orgânicos do lixiviado no tratamento consorciado com esgoto sanitário;
- Estudar a biodegradabilidade do lixiviado por meio de espectroscopia de infravermelho e pelo método tentativo "equivalente em ácido húmico", proposto por Ferraz (2014), para análise de seus constituintes antes e depois do tratamento por reagente de Fenton, e após tratamento consorciado com esgoto sanitário, com o intuito de se comprovar se ocorre a degradação dos compostos presentes no lixiviado, ou apenas a diluição destes no esgoto sanitário.
- Avaliar e caracterizar o lodo formado pelo tratamento por Reagente de Fenton, e buscar soluções para tratamento e disposição desse lodo.

## 8 REFERÊNCIAS

ABRELPE – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. **Panorama de Resíduos Sólidos no Brasil- 2011**. São Paulo: Abrelpe, 2011.

ALBUQUERQUE, E.M. (2012). Avaliação do tratamento combinado de lixiviado de aterro sanitário e esgoto sanitário em sistema de lodos ativados. 280p. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos.

APHA, AWWA. (2005) Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. 21 ed., New York, WPCF.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. (1992) NBR 8419: Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos. Rio de Janeiro: ABNT, 1992.

BIDONE, F.R.A. & POVINELLI, J. (2010) Conceitos Básicos de Resíduos Sólidos. São Carlos: EESC-USP. Projeto REENGE.

BOCCHICLIERI, M. M. (2005) A influência do recebimento de chorume dos aterros sanitários da Região Metropolitana de São Paulo nas estações de tratamento de esgotos do sistema integrado. 177 f. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo.

BOYLE, W. C.; HAM, R. K. (1974) Biological Treatability of Landfill Leachate. Journal of Water Pollution Control Federation, v. 46, n. 5, p. 860-873.

BORGHI *et al.* (2001). Combined Treatment of a Mixture of Old and Young Leachates with Wastewater by Activated Sludge System. In: Proceedings of Sardinia – Eighth International Waste Management and Landfill Symposium, 2001, S. Margherita di Pula. Cagliari (Italy): CISA – Environmental Sanitary Engineering Centre.

BRASIL. Lei nº 12305 de 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, altera a Lei nº 9605, de 12 de fevereiro de 1998 e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 03 ago. 2010.

BRASIL. Decreto-lei nº 7404, de 23 de dezembro de 2010. Regulamenta a Lei nº 12305 de 2 de agosto de 2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, cria o comitê Interministerial da Política Nacional de Resíduos Sólidos e o Comitê Orientador para a Implantação dos Sistemas de Logística Reversa, e dá outras providências.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA nº430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do CONAMA. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 16 mai. 2011.

CASSANO, D. ZAPATA, A. BRUNETTI, G., DEL MORO, G., DI LACONI, C., OLLER, I., MALATO, S., MASCOLO, G. Comparison of several combined/integrated biological-AOPs setups for the treatment of municipal landfill leachate: Minimization
of operating costs and effluent toxicity. Chemical Engineering Journal, 172, 250 – 257. 2011.

ÇEÇEN, F.; ÇAKIROĞLU, D. (2001) Impact of landfill leachate on the cotreatment of domestic wastewater. **Biotechnology Letters**, v. 23, p. 821–826.

CHERNICHARO, C. A.L. (2001). **Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios**. PROSAB – edital II. Belo Horizonte, 2001.

CONTRERA, R.C. (2008) Estudo da tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários em sistemas de reatores anaeróbios e aeróbio operados em bateladas sequenciais e em filtro biológico anaeróbio contínuo de fluxo ascentente .789 p. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação da Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Carlos.

DANIEL, L.A.; CAMPOS, J.R. Metodologia simplificada para determinação de parâmetros cinéticos de desinfecção com radiação ultravioleta. In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL SOBRE DESINFECÇÃO DE ÁGUAS DE ABASTECIMENTO E RESIDUÁRIAS EM PAÍSES EM DESENVOLVIMENTO, 1, 1993. Belo Horizonte. *Anais...*Belo Horizonte: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, Departamento de Engenharia da UFMG, 1993, p. 228 – 245.

DENG, Y; ENGLEHARDT, J. D.(2006) Treatment of landfill leachate by the Fenton process.**Water Research**, v. 40, n.20, p. 3683-3694.

FACCHIN, J.M.J; COLOMBO, M.C.R.; COTRIM, S.L.S.; REICHERT, G.A.(2000) Avaliação do tratamento combinado do esgoto e lixiviado de aterro sanitário na ETE Lami (Porto Alegre) após o primeiro ano de operação. In: Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, 27, Porto Alegre, RS. Anais...CD-ROM.

FERRAZ, F.M. (2010). **Recuperação da amônia liberada no processo de "***air stripping*" **aplicado ao tratamento do lixiviado de aterros sanitários**. 129 p. Dissertação (Mestrado), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

FERRAZ, F. M.; (2014). Estudo de tratabilidade dos lixiviados de aterros sanitários – ênfase no tratamento consorciado com esgoto sanitário em sistemas aeróbios. 252 p. Tese (Doutorado), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

FERREIRA, J.A.; MANNARINO,F.C.; MOREIRA, C.J.; ARIASM,L.R.A.;BILA,M.D. (2007) Avaliação da eficiência do tratamento combinado de lixiviados de aterros de resíduos sólidos urbanos em estações de tratamento de esgoto usando experimentos ecotoxicologicos – estudo de casos. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 24, Belo Horizonte, MG. Anais...CD-ROM

GOMES, L.P. (2009) Estudos de Caracterização e Tratabilidade de Lixiviados de Aterros Sanitários para as Condições Brasileiras. PROSAB – tema III edital V. Rio de Janeiro, 2009 – 360p.

HERMOSILLA, D.; CORTIJO, M.; HUANG, C. P. (2009). Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes. **Science of the Total Environment**, Espanha, v. 407, p. 3473-3481.

KANG, Y.W.; CHO, M.J.; HWANG, K.Y. (1999). Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test. **Water Research**, v. 33, n.5, p. 1247 – 1251.

KARRER, N.J.; RYHINER, G.; HEINZLE, E. Applicability test for combined biological-chemical treatment of wastewaters containing biorefractory compounds. **Water Research**, vol. 31, n. 5, p. 1013 – 1020. 1997.

KIM, Y. K.; HUH, L. R. (1997). Enhancing biological treatability of landfill leachate by chemical oxidation. **Environmental Engineering Science**, 14, p. 73 – 79.

KEENAN, J. D.; STEINER, R. L.; FUNGAROLI, A. A. (1984). Landfill leachate treatment. **Water Pollution Control Federation**, 56, p. 27 – 33.

LEE, H. W.; CHEN, G. YUE, P. L. (2001). Integration of chemical and biological treatments for textile industry wastewater. **Water Science and Technology**, 44, p. 75 – 83.

LEMA, J. M.; MENDEZ, R.; BLAZQUEZ, R. (1988) Characteristics of Landfill Leachates and Alternatives for Their Treatment: A Review. Water, Air, and Soil Pollution, v. 40, p.223-250.

LIN, S. H.; KIANG, C.D. (2003) Comined physical, chemical and biological treatments of wastewater containing organics from a semiconductor plant. **Journal of Hazardous Materials**, 97, p. 159 – 171.

LOPEZ, A.; PAGANO, M.; VOLPE, A. DI PINTO, A. C. (2004). Fenton's prétreatment of mature landfill leachate. **Chemosphere**, 54, p. 1005 – 1010.

METCALF & EDDY (2003). Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse. 4. Ed. NewYork, McGraw – Hill Book, 1815p.

MONTEIRO, L. V. (2012). Estudo da tratabilidade do lixiviado de aterro sanitário pelos processos oxidativos avançados foto-Fenton, ozônio e ozônio combinado com peróxido de hidrogênio. 207p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos.

MORAIS, J. M. (2005). Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário. 229p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná. Curitiba.

MORAIS, J. M., ZAMORRA, P. P (2005). Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. Journal of Hazardous Materials, B123, 181 – 186.

PACHECO, J. R. (2004). **Estudo de certas potencialidades de processos oxidativos avançados para o tratamento de percolado de aterro sanitário**. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

PEIXOTO, A.L.A.C.; BRITO, R.A.; SALAZAR, R.F.S.; GUIMARÃES, O.L.C.; FILHO, H.J.I. (2008). Predição da demanda química de oxigênio em chorume maduro contendo reagente de fenton, por meio de modelo matemático empírico gerado com planejamento fatorial completo. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1641 – 1647.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. (2006). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, 36:1, p. 1 - 84.

PRIMO, O.; RIVERO, M. J.; ORTIZ, I. (2008). Photo-Fenton process as na efficient alternative to the treatment of landfill leachates. **Journal of Hazardous Materials**, 153, p. 834 – 842.

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

SARRIA, V.; PÉRINGER, P.; CÁCERES, J.; BLANCO, J.; MALATO, S.; PULGARIN, C. (2004). Solar degradation of 5-amino-6-methyl-2-benzimidazolone by TiO<sub>2</sub> and iron (III) catalyst with  $H_2O_2$  and  $O_2$  as electron acceptors. **Energy**, 29, p. 853 – 860.

SOUTO, G.D.B. (2009) **Lixiviado de aterros sanitários brasileiros – estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar ("stripping").** 371 p. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação da Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Carlos.

TALINI, I.; ANDERSON, G.K. Interference of hidrogen peroxide on the standard COD test. **Water Research**, Great Britain, v. 26, n. 1, p. 107 – 110, 1992.

TORRES, P.; RODRIGUEZ, J. A. ; BARBA, L.E.; MARMOLEJO, L. F.; PIZARRO, C. A. Combined treatment of leachate from sanitary landfill and municipal wastewater by UASB reactors. **Water Science and Technology**, 60.2, p. 491 – 495., 2009.

TRABELSI, I.;SALAH, S.; OUNAEIS, F. Coupling short-time sequencing bath reactor and coagulation-settling process for co-treatment of landfill leachate with raw municipal wastewater. **Arab J Geosci**, v. 6, p. 2071 – 2079, 2013.

TURETTA, L. Estudo da tratabilidade de efluente de reator anaeróbio e lixiviado de aterro sanitário utilizando o processo de lodos ativados. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2011.

UMAR, M.; AZIZ, H. A.; YUSOFF, M. S. (2010). Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate. **Waste Management**, 30, p. 2113 – 2123.

VILAR, V. J. P., CAPELO, S. M. S., SILVA, T. F. C. V., BOAVENTURA, R. A. R. Solar photo-Fenton as pre-oxidation step for biological treatment of landfill leachate in a pilot plant with CPCs. **Catalysis Today**, 161, 228 – 234, 2011.

YU, G. ;ZHU, W.; YANG, Z. Pretreatment and biodegradability enhancement of dsd acid manufacturing wastewater. **Chemosphere**, vol 37, n. 3, 487 – 494. 1998.