

REVISTA AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:
Investigación, desarrollo y práctica.

TRATAMIENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO POR COAGULAÇÃO, ULTRAFILTRAÇÃO E PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO

* Ivanna Carlla Cabral Hetka ¹
Jeanette Beber de Souza ²
Carlos Magno de Souza Vidal ³
Kely Viviane de Sousa ⁴

TREATMENT OF LANDFILL LEACHATE BY COAGULATION,
ULTRAFILTRATION AND ADVANCED OXIDATIVE PROCESS

Recibido el 17 de noviembre de 2015; Aceptado el 1 de enero de 2016

Abstract

Leachate of landfill is defined as the residual liquid generated during biochemical decomposition of waste. Due to high concentrations of organic matter, ammonia, heavy metals and toxic organic compounds, their treatment requires attention. The objective of this research was to determine the most appropriate technique for effective treatment of leachate of landfill. Was evaluated in isolation and combined processes: coagulation/flocculation, ultrafiltration membranes and the advanced oxidative process (AOP) type photo-Fenton. Coagulation/flocculation was held in jar-test type equipment employing the natural tannin OF18 Acquapol coagulant in great doses. Then, the leachate and the supernatant of coagulation were submitted separately to the membrane filtration of ultrafiltration (UF) and the AOP. The effectiveness of these treatment procedures was monitored through analysis of colour, turbidity and COD as well as metal Cr, Cd, Pb, Ni, Zn, Fe and Al. With the obtained results it was verified the combined processes presented good removal of parameters analyzed, showing up as appropriate alternatives for the treatment of leachate.

Keywords: Tannin, natural coagulant, heavy metals, advanced wastewater treatments, photo-Fenton.

¹ Universidade Estadual do Centro-Oeste do Paraná – UNICENTRO, Departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Estadual do Centro-Oeste do Paraná – UNICENTRO, Brasil

*Autor correspondente: Rua Ernesto Nunes 27 – Centro - Fernandes Pinheiro – PR - CEP: 84535-000 – Brasil.
Email: ivannacabral@yahoo.com.br

Resumo

Lixiviado de aterro sanitário é definido como o líquido residual gerado durante a decomposição bioquímica dos resíduos. Por apresentar altas concentrações de matéria orgânica, amônia, compostos orgânicos tóxicos e metais pesados, seu tratamento requer cuidadosa atenção. O objetivo desta pesquisa foi determinar a técnica mais adequada para um tratamento eficaz de lixiviado de aterro sanitário de resíduos sólidos urbanos de um município brasileiro. Foram avaliados, de forma isolada e combinada, os tratamentos: coagulação/floculação, ultrafiltração em membranas e o processo oxidativo avançado (POA) tipo foto-Fenton. A coagulação/floculação foi realizada em equipamento tipo jar-test empregando o coagulante natural tanino Acquapol OF18, em seguida, o lixiviado bruto e o sobrenadante da coagulação foram submetidos isoladamente à filtração em membrana de ultrafiltração (UF) e ao POA. A eficácia dos processos de tratamento foi monitorada através das análises de cor, turbidez e DQO, bem como os metais Cr, Cd, Pb, Ni, Zn, Fe e Al. Com os resultados obtidos verificou-se que os processos combinados apresentaram boa remoção dos parâmetros analisados, mostrando-se como alternativas apropriadas para o tratamento do lixiviado estudado.

Palavras chave: Tratamento de lixiviado, Tanino, Metais pesados, Filtração em membranas; Foto-Fenton.

Introdução

O lixiviado consiste em um líquido de cor escura e odor desagradável, de composição bastante variável, incluindo componentes orgânicos e inorgânicos, resultantes das interações entre o processo de biodegradação da fração orgânica dos resíduos sólidos e a infiltração de água de chuva na massa dos resíduos. Ressalta-se que o grau de estabilização do material sólido disposto e a idade do aterro sanitário apresentam grande influência na composição do lixiviado. Os poluentes orgânicos e inorgânicos presentes no lixiviado impõem a necessidade de tratamento adequado antes do seu lançamento nos diferentes compartimentos ambientais, tornando indispensável o estudo de diferentes métodos de tratamento para as diferentes realidades de cada localidade do aterro e em concordância com os parâmetros da legislação ambiental.

O ponto de partida para a seleção de um método de tratamento de lixiviado baseia-se na relação entre demanda bioquímica e química de oxigênio (DBO/DQO), sendo que, a medida que a idade do aterro aumenta a fração orgânica biodegradável tende a diminuir, resultando em uma baixa relação DBO/DQO, expressando assim a dificuldade de se empregar somente os processos biológicos no tratamento de lixiviados (Mahmud; Hossain; Shams, 2012; Renou, 2008).

Quando lixiviados jovens apresentam razão DBO/DQO em torno de 0,25, podem ser submetidos a tratamentos por processo biológico (Huo, 2008; Tatsi et al, 2003 apud Amaral et al, 2009; Oller; Malato; Sánchez-Pérez, 2011). No entanto, em lixiviados mais envelhecidos a decomposição dos resíduos torna-se mais difícil de ocorrer por processos biológicos, devido à presença de substâncias tóxicas e/ou biorecalcitrantes. Por conseguinte, em aterros mais

antigos, a utilização de tratamentos físico/químicos é quase que uma obrigatoriedade (Singh, 2013), sendo que, os mais comumente utilizados são: coagulação/floculação (Daud, 2012; Maleki, 2009; Tatsi, 2003; Liu et al, 2012), osmose reversa (Amokrane, 1997) adsorção em carvão ativado (Singh, 2013) e o processo oxidativo avançado (POA) (Cortez, 2011, Rivas 2004; Chemlat, 2014).

A coagulação/floculação é o processo mais utilizado devido às porcentagens de remoção de DQO e de sólidos totais (ST) atingirem até 50-60% com lixiviados estabilizados (Kurniawan et al, 2006; Vedrenne, 2011). Ressalta-se que a coagulação/floculação é afetada pelo pH, pela natureza química dos coagulantes e pelas condições de velocidade e tempos de mistura.

Os coagulantes mais utilizados no tratamento de lixiviado são: sulfato de alumínio, sulfato ferroso, sulfato férrico e aluminato de sódio (Gomes, 2009; Amor, 2015), porém, alguns estudos na área de Engenharia Sanitária e Ambiental têm sido realizados com coagulantes poliméricos alternativos aos coagulantes químicos, visando à melhoria do processo, permitindo a redução do lodo gerado e a ausência de metais no mesmo. Dentre os coagulantes poliméricos, os compostos derivados de taninos vegetais também têm se mostrado eficientes no tratamento de efluentes (Moraes, 2004; Choy, 2014; Bergamasco, 2009).

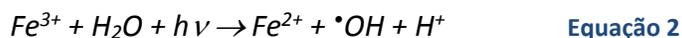
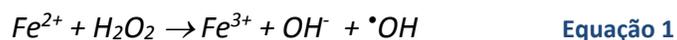
Os taninos são moléculas fenólicas biodegradáveis com capacidade de formar complexos com proteínas e outras macromoléculas e minerais, sendo eficientes na remoção de partículas. O tanino atua em sistemas coloidais, neutralizando cargas e formando pontes entre essas partículas, sendo este processo responsável pela formação dos flocos que conseqüentemente sedimentarão (Castro-Silva *et al.*, 2004). Dentre suas propriedades, o tanino não altera o pH da água ou efluente tratado, uma vez que não consome alcalinidade do meio, ao mesmo tempo em que é efetivo em uma ampla faixa de pH de 4,5 a 8,0 (Martinez *et al.*, 1997; Divakaran, 2001).

Processos como a Microfiltração, Ultrafiltração e a Nanofiltração, têm sido apontados como uma boa solução no tratamento de efluentes, por serem processos de baixo consumo energético e que proporcionam um tratamento eficiente na obtenção de efluente clarificado.

O processo de separação por membranas (PSM) tem apresentado grande aceitação no tratamento de lixiviado devido à produção de permeados que atendem a restritivas legislações ambientais e por serem processos simples do ponto de vista operacional (Cheryan, 1998; Visvanathan *et al.*, 2000). Além disso, os PSM são uma alternativa para o tratamento de efluentes complexos (Tadkaew *et al.*, 2010) e apresentam ainda como vantagem a flexibilidade operacional, devido ao fato de serem sistemas compactos (Srijaroonrat *et al.*, 1999).

Além dos PSM, os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm merecido destaque no tratamento de efluentes devido à elevada eficiência na degradação de compostos orgânicos e refratários. São consideradas tecnologias viáveis para o tratamento de efluentes semelhantes ao lixiviado (Renou, 2008). Os POA são processos de oxidação que geram radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) altamente oxidantes, que em quantidade suficiente provocam a mineralização da matéria orgânica a dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (Neyens, 2003). Por serem processos limpos e não seletivos, podem ser usados para degradar inúmeros compostos, independentemente da presença de outros (Teixeira, 2014).

Dos POA apontados na literatura, destaca-se o processo Fenton, pela sua eficiência e simplicidade operacional. O processo é caracterizado pela reação entre o íon Fe^{2+} e o oxidante H_2O_2 na geração do radical hidroxila (Equação 1). Esse processo pode promover a degradação de poluentes como os orgânicos coloidais, no entanto, tem sua eficiência significativamente melhorada se o sistema for acrescido por radiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis) (Equação 2), passando a ser denominado de sistema foto-Fenton (Souza, 2009; Amor, 2015).



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

Os POA são considerados tecnologias viáveis para o tratamento de efluentes contendo compostos refratários semelhantes ao lixiviado (Renou, 2008). O processo foto-Fenton é um exemplo de POA que podem degradar os poluentes orgânicos recalcitrantes pela ação de radicais hidroxila. A grande vantagem desse processo está no fato de ser um tratamento destrutivo, ou seja, o contaminante não é só transferido de fase, mas sim, degradado através de uma série de reações químicas.

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

Materiais e métodos

Caracterização do lixiviado

O lixiviado utilizado na pesquisa foi coletado no aterro sanitário municipal de Guarapuava, Paraná, Brasil. O lixiviado coletado não recebeu nenhum tratamento prévio - bruto. A média de coleta diária de resíduos sólidos é de 105 toneladas/dia (ano 2014), sendo que, desses resíduos 40% são matéria orgânica, 38% materiais recicláveis e 22% materiais não recicláveis.

O aterro possui impermeabilização com geomembrana de um milímetro de espessura e o tratamento do lixiviado é realizado por três lagoas: lagoa anaeróbia, lagoa aerada facultativa e lagoa de polimento, com posterior recirculação para o maciço de resíduos.

As coletas foram realizadas nos meses de março e setembro de 2014, respectivamente. As amostras foram armazenadas à temperatura ambiente, em bombonas de polietileno e os experimentos foram realizados no período de até 48h após a coleta.

O lixiviado foi caracterizado para os seguintes parâmetros físico-químicos: pH, turbidez, cor aparente, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e metais. As análises físico-químicas realizaram-se em conformidade com a 22ª edição do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005).

Já para análise de metais, todas as medidas foram efetuadas em um espectrômetro de absorção atômica em chama ar-acetileno (Varian, modelo Spectra AA-220) equipado com lâmpadas de cátodo oco e lâmpada de deutério para correção de fundo. Os parâmetros instrumentais de análise utilizados, como comprimento de onda, mistura de gases, fenda e corrente, estão descritos na Tabela 1. Todas as medidas foram realizadas em triplicatas. Para efetuar as análises, utilizou-se curvas analíticas contendo os padrões dos metais avaliados.

Tabela1. Parâmetros experimentais para medida dos metais por FAAS.

Metais	λ (nm)	I lâmpada (mA)	Fenda (nm)	Chama
Al	309.3	10	0.5	N ₂ O/C ₂ H ₂
Cd	228.8	4	0.5	Ar/C ₂ H ₂
Cr	357.9	7	0.2	Ar/C ₂ H ₂
Cu	324.7	4	0.5	Ar/C ₂ H ₂
Fe	248.3	5	0.2	Ar/C ₂ H ₂
Mn	279.5	5	0.2	Ar/C ₂ H ₂
Ni	232.0	4	0.2	Ar/C ₂ H ₂
Pb	217.0	5	1.0	Ar/C ₂ H ₂
Zn	213.9	5	1.0	Ar/C ₂ H ₂

Divisão das coletas

As coletas foram divididas em coleta 1 e coleta 2, sendo a primeira realizada em março de 2014 e a segunda em setembro do mesmo ano. O esquema da Figura 1 mostra a sequência dos experimentos que foram aplicados para cada coleta realizada, sendo as análises realizadas em triplicata.

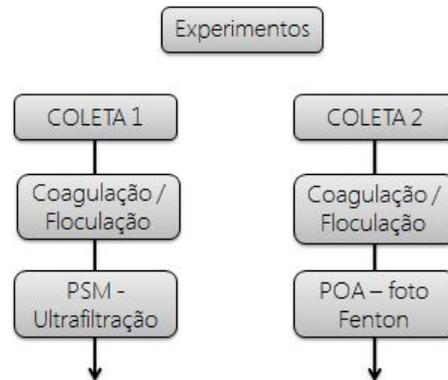


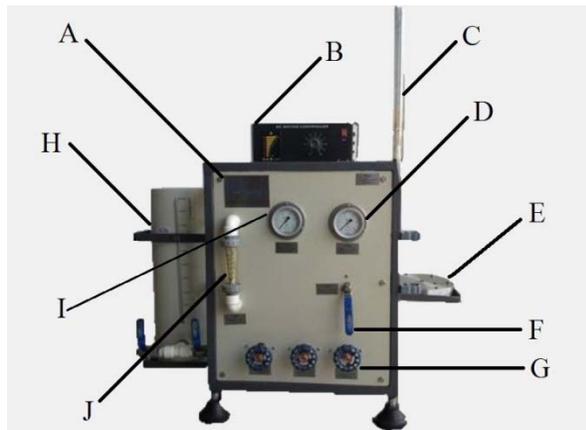
Figura 1. Divisão das coletas realizadas e os tratamentos aplicados ao lixiviado.

Coagulação/Floculação

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

Processo de Separação por Membrana

Processos como a microfiltração e ultrafiltração têm sido apontados como ótima alternativa no tratamento de efluentes, por serem processos muito eficientes, com baixo requisito de área e simples ampliação e operação. Nessa pesquisa foi empregada membrana de ultrafiltração e a unidade experimental encontra-se na Figura 2. A unidade opera utilizando bomba do tipo diafragma que atinge pressões de até 4 bar e bombeia o efluente de um tanque de polipropileno com capacidade de 10 litros até o módulo de filtração.



LEGENDA:

- A) Placa de identificação do sistema;
- B) Controlador de velocidade;
- C) Pipeta de 10 mL (medidor de vazão);
- D) Manômetro 02 (0 a 5 bar)
- E) Célula em inox para membrana plana;
- F) Válvula esfera de 1/2 polegada;
- G) Válvulas de gaveta de 1/2 polegada;
- H) Tanque de alimentação de 10 L;
- I) Manômetro 01 (0 a 5 bar);
- J) Rotâmetro (0-4 LPM)

Figura 2. Equipamento de bancada de MF e UF

O piloto de MF e UF foi programado para a recirculação total de permeado e concentrado (simulando-se escoamento contínuo) para o reservatório de alimentação, havendo interrupção manual pela abertura de válvula para a coleta de amostras de permeado que foram submetidas às análises físico-químicas e microbiológicas.

Nesta etapa utilizou-se como amostra o lixiviado bruto (saída do aterro) e o lixiviado pré-tratado na etapa da coagulação. A unidade piloto de UF é constituída de um reservatório de alimentação, bomba de alimentação, manômetros e módulos de membranas do tipo fibra oca de UF com área de filtração de 0.090m² e corte molecular de 50 KDA. Para o processo de filtração foi fixada a pressão de 0.75 bar e o tempo de operação foi de 2 horas, coletando-se amostras de permeado a cada 20 minutos. Durante o tratamento na UF, a vazão de permeado foi medida para o cálculo do fluxo de permeado.

Processo Oxidativo Avançado

O processo foto-Fenton foi realizado em reator fotoquímico de borossilicato, com 300 mL de capacidade, equipado com refrigeração por água e sistema de agitação magnética (Figura 3). A irradiação foi conduzida por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 Watts, inserida na solução com auxílio de um bulbo de vidro Pyrex. Para esse processo, o pH do efluente foi ajustado para valores entre 2 e 3. As concentrações de H₂O₂ e de Fe²⁺ foram de 200 e 15 mgL⁻¹, respectivamente. O peróxido de hidrogênio foi monitorado durante todo o processo através da reação com metavanadato de amônio (NH₄VO₃), de acordo com metodologia descrita por Oliveira, Nogueira e Neto (2001). As concentrações foram determinadas por meio de curva analítica, com limite de detecção de 10 a 100 mgL⁻¹ e índice de correlação de 0.987. Cabe salientar ainda que, na medida em que o oxidante era consumido, era feita sua reposição.

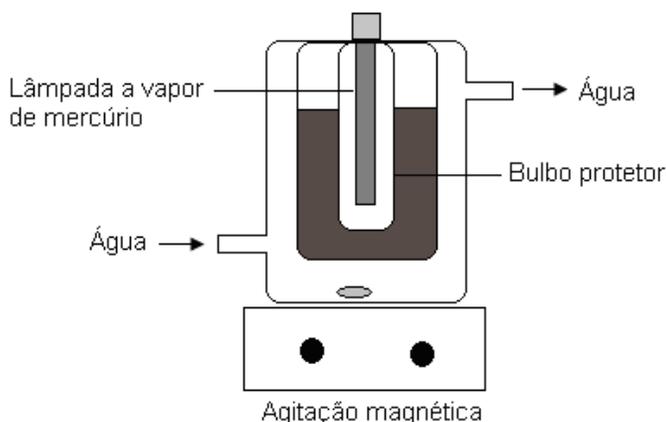


Figura 3. Representação esquemática do reator fotoquímico

Resultados e discussão

Na Tabela 2 são apresentados os parâmetros de qualidade avaliados para o lixiviado nas coletas 1 e 2.

Tabela 2. Caracterização do lixiviado bruto das coletas 1 e 2.

Parâmetros	Coleta 1	Coleta 2	Unidades
Turbidez	178	110	uT
Cor Aparente	2790	740	uC
pH	7.9	7.7	-
DQO	770	548	mgL ⁻¹
DBO ₅	68	41.6	mgL ⁻¹

De acordo com os dados apresentados na Tabela 2 obteve-se a relação DBO₅/DQO de 0.0883 para primeira coleta e de 0.0760 para a segunda, o que indica que os efluentes apresentam baixa biodegradabilidade, fator importante na escolha de qualquer tratamento biológico como técnica de depuração exclusiva. Por se tratar de uma mistura complexa, na maioria das vezes é necessário o emprego de duas ou mais tecnologias de tratamento para se obtenha lixiviados de acordo com os padrões de qualidade necessários para o descarte em diferentes compartimentos ambientais ou para finalidade de reuso. Além da sua complexidade, cada aterro gera lixiviado com características diferentes e, em um mesmo aterro, essas características são alteradas à medida que os resíduos depositados permanecem mais tempo em processo de decomposição.

Remoção de Turbidez

Na Figura 4 são apresentados os resultados da remoção de turbidez do lixiviado a partir dos tratamentos aplicados.

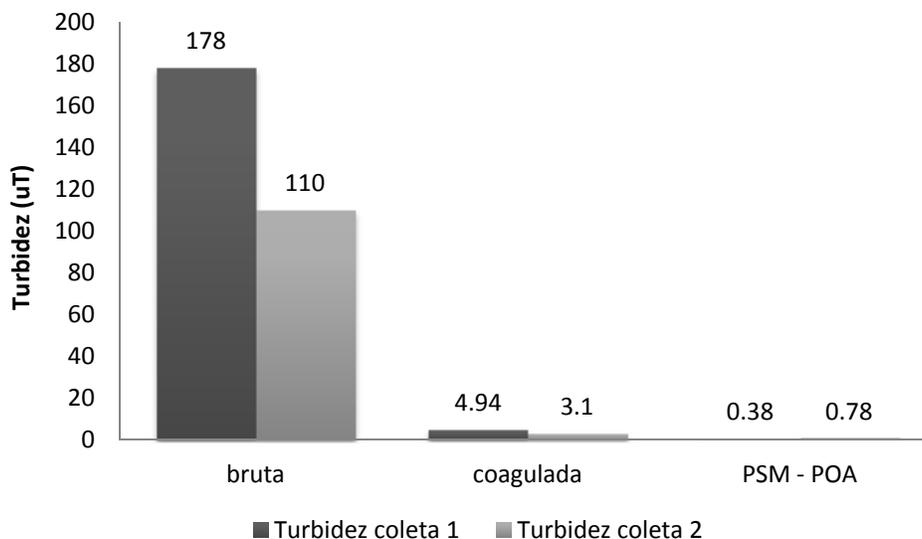


Figura 4. Remoção de turbidez do lixiviado para os tratamentos empregados na pesquisa.

Após a etapa de coagulação/floculação com tanino na dosagem ótima obtida nos ensaios iniciais (80 mgL^{-1} para coleta 1 e 70 mgL^{-1} para coleta 2), o lixiviado proveniente da coleta 1 passou pelo pós- tratamento na membrana por ultrafiltração (UF) e o lixiviado da coleta 2 passou pelo pós tratamento por POA.

Verifica-se na Figura 4 que com o processo de coagulação/floculação/decantação observou-se excelente eficiência de remoção de turbidez, sendo ainda melhorado pelos processos subsequentes, representando remoções de 99.7% para coleta 1 e 99.3% para coleta 2.

Ressalta-se que a coagulação/floculação/decantação são técnicas que podem ser empregadas com sucesso na remediação de lixiviados mais antigos, salienta-se, entretanto, que a seleção do coagulante apropriado, a determinação da melhor condição experimental, a avaliação do efeito do pH e a investigação da dosagem ideal de reagentes são fundamentais para o melhor desempenho do processo (Maleki, 2009; Amor, 2012).

Remoção de Cor

Na Figura 5 são apresentados os resultados da remoção de cor do lixiviado após os tratamentos já descritos.

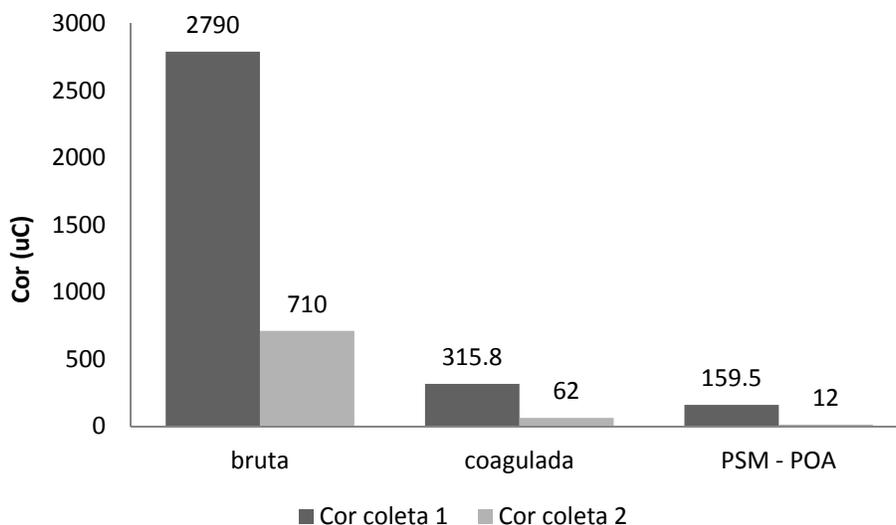


Figura 5. Remoção de cor do lixiviado para os tratamentos empregados na pesquisa.

Verificou-se na Figura 5 que o processo químico de forma isolada permitiu obtenção de elevados percentuais de remoção da cor. Por sua vez, os processos de pós-tratamento por PSM e POA foram capazes de promover ótimo polimento final no efluente, proporcionando remoções de 94.3% e 98.3% de cor, respectivamente.

Remoção de DQO

Na Figura 6 são apresentados os resultados da remoção de DQO do lixiviado atingidas ao final dos processos de tratamento empregados.

No processo de coagulação/floculação/decantação observa-se que houve baixa remoção de DQO, entende-se que a maior parte dos sólidos presentes no lixiviado corresponde a sólidos dissolvidos que não foram totalmente estabilizados no processo de coagulação. Obteve-se ótima remoção de DQO quando adicionado um processo subsequente de tratamento, atingindo-se o padrão de lançamento estipulado pela Resolução 94/2014 do Conselho Estadual de Meio Ambiente do Paraná (CEMA, 2014), que estabelece que se tenha remoção mínima de DQO de 80% e O Artigo 11º da Resolução SEMA 053/09 (SEMA, 2009) estabelece os limites de lançamento para os efluentes de DBO₅ até 90 mgL⁻¹ e DQO: até 225 mgL⁻¹.

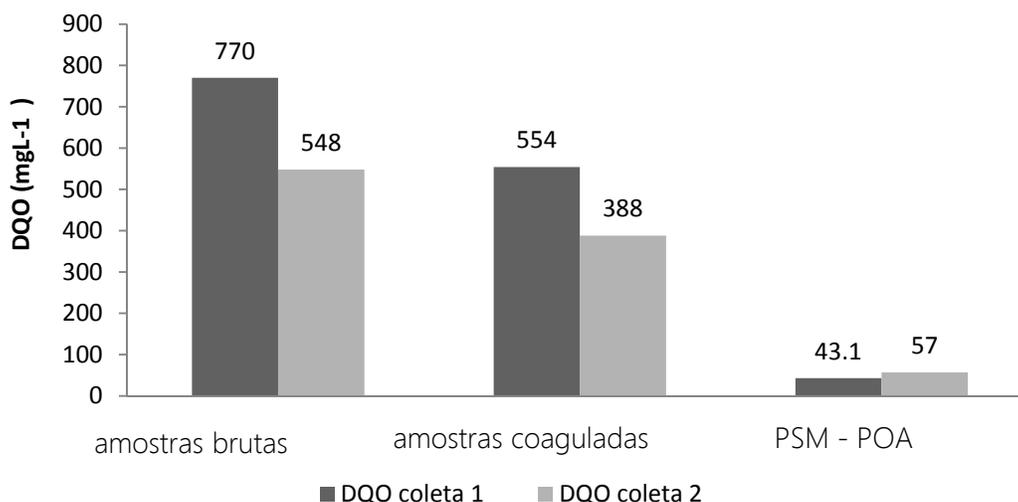


Figura 6. Remoção de DQO do lixiviado para os tratamentos empregados na pesquisa.

Cálculo do fluxo de permeado na membrana de ultrafiltração

O cálculo de fluxo da membrana se faz importante para qualificar o rendimento do processo, baseado no volume de permeado obtido por área de filtração da membrana em relação ao tempo.

Utilizando-se de uma proveta de 10 mL instalada no equipamento, foi possível medir o tempo (em segundos) em que o permeado chegava ao nível máximo em cada ensaio durante a operação do sistema. Com esses dados, em conjunto com a área de filtração (m²) de cada membrana foram determinados os valores de fluxo (L.h⁻¹.m²) obtidos nos experimentos.

O fluxo médio de permeado nos ensaios com o lixiviado bruto e do lixiviado com tratamento prévio por coagulação foram respectivamente de 37.81 L/m².h e 24.86 L/m².h o que apontou que o tratamento que antecedeu a ultrafiltração contribuiu para minimização da colmatação da membrana de UF.

Perfil espectrofotométrico do lixiviado submetido ao POA

Na Figura 7, estão representados os perfis espectrofotométricos das amostras: de lixiviado bruto, lixiviado tratado por coagulação e após o tratamento pelo processo foto-Fenton, respectivamente.

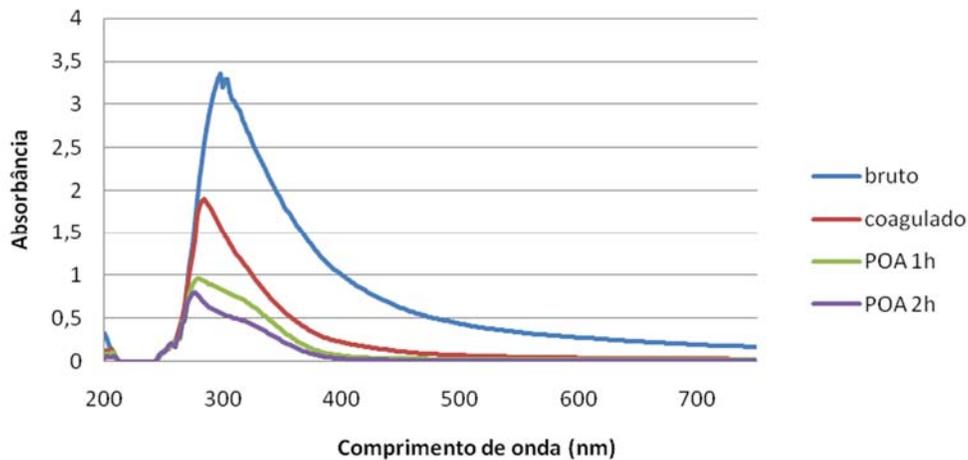


Figura 7. Acompanhamento espectrofotométrico no UV/VIS para as amostras de lixiviado bruto, lixiviado tratado por coagulação e após o processo foto-Fenton nos tempos de exposição de 1 e 2 horas.

A partir da Figura 7 observa-se que houve redução do perfil espectrofotométrico para os comprimentos de onda entre 200 e 750 nm, demonstrando que todos os tratamentos estudados contribuíram tanto para a remoção da cor quanto na remoção de material orgânico. A redução espectral foi ainda maior quando associado ao POA. A redução do sinal espectral na região do visível, compreendida entre 350 e 750 nm, relevou considerável redução de cor na coagulação com o POA. A redução da matéria orgânica pode ser acompanhada pela redução do sinal espectral abaixo de 350 nm (região do UV) e pode-se observar que a redução deste sinal foi evidente quando os processos de coagulação e POA foram associados. A análise do perfil espectrofotométrico corrobora com os resultados obtidos para a cor e DQO após os tratamentos propostos.

Fica evidente interpretando-se a Figura 7 que os processos de forma isolada foram menos eficientes quando associados, alcançando elevadas reduções de cor e de compostos orgânicos presentes nas amostras de lixiviado estudadas. A prévia coagulação propiciou melhores resultados ao processo foto-Fenton, já que a luz UV deve penetrar através da solução de reação e presença de partículas impede a passagem de luz até as espécies reativas, afetando a eficiência de remoção dos poluentes. Além disso, as substâncias húmicas são consideradas sequestradores de radical hidroxila (Vedrenne, 2011- 2012).

A grande vantagem desses processos reside no fato de ser um tipo de tratamento destrutivo, ou seja, o contaminante não é simplesmente transferido de fase, mas sim, degradado através de uma série de reações químicas (Nagel-Hassemer, 2012).

Análise de metais

O lixiviado é um efluente que contém na sua composição metais traço, portanto faz-se necessário que os mesmos sejam monitorados. Na Tabela 3 são apresentados os resultados das análises de metais presentes nos efluentes: bruto, coagulado e resultante da coagulação após o POA.

Tabela 3. Concentração de metais presentes nos efluentes: bruto, coagulado e permeado da coagulação após o tratamento por POA.

Amostra	Concentração de Metais (mgL ⁻¹)						
	Cr	Cd	Pb	Ni	Zn	Fe	Al
Bruto	ND	0.092	0.16	ND	ND	0.793	ND
Coagulado	ND	0.071	0.15	ND	ND	ND	ND
POA	ND	0.063	0.36	ND	0.2159	7.93	ND
VMP**	0.5	0.200	0.50	2.0	5.0	15.0	0.2

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

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 3 as concentrações dos metais Pb, Zn e Fe sofreram aumento após o processo POA (coagulação + processo foto-Fenton), mas ainda atendem a legislação vigente. Um dos principais inconvenientes desse processo foi a complexação de ferro que gerou intermediários durante a oxidação. A concentração de metais como Fe, Mn, Zn, Cu, Pb e Cd pode se elevar devido ao ambiente ter se tornado ácido, o que permite a solubilização dos íons metálicos.

A concentração de metais como Fe, Zn, Pb pode se elevar depois a aplicação do POA, devido à condição ácida necessária no processo foto-Fenton, o que permite a solubilização dos íons metálicos. Já o aumento na concentração de Fe explica-se pela adição da solução catalisadora de Fe²⁺, necessária para a ocorrência do processo oxidativo proposto (Gomes, 2009).

Segundo Vandrenne 2011, o mecanismo de remoção, que reduz a concentração de metais pesados, pode ocorrer pela adsorção dos metais ao hidróxido de ferro [Fe(OH)₂], no entanto, para manter a eficiência do processo foto-Fenton, a formação do hidróxido não é satisfatória. Como o pH do processo foi mantido em 3, não houve formação de Fe(OH)₂, ou seja, não houve formação de lodo e, conseqüentemente, não houve adsorção dos metais, o que pode ser evidenciado pelos valores expressos na Tabela 2.

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

Assim, no final do processo faz-se necessário que se realize a neutralização do efluente, ajustando o pH para valores de 6 a 9, para garantir a precipitação $\text{Fe}(\text{OH})_2$, o que possibilita a remoção de metais pesados. Para que esse processo ocorra pode-se fazer a adição de cal (Lange, 2006). Como esta etapa não foi realizada infere-se que os metais presentes não sofreram precipitação, tornando-se persistentes ao tratamento, o que explica a sua baixa remoção no final do processo combinado.

Conclusões

Os processos estudados proporcionaram resultados muito promissores no tratamento de lixiviado de aterro sanitário. Observou-se que, quando o processo de coagulação foi associado com a ultrafiltração, foram obtidas remoções de 99.7%, 87.5% e 94.4% de turbidez, cor verdadeira e DQO, respectivamente. Na configuração em que se combinou a coagulação com o POA, foram obtidas remoções de turbidez, cor, DQO e DBO foram de 99.3%, 98.3%, 89.6% e 71.1%. A qualidade dos efluentes gerados nos tratamentos estudados permitiu atender padrões de emissão restritivos, e se necessário, diferentes finalidades de reuso.

Referências bibliográficas

- Amokrane. A., Comel. C., Veron. J., Amokrane. A., Comel. C., Veron. J., (1997). Landfill leachates pretreatment by coagulation–flocculation. *Water Research*. **31**, 2775–2782.
- Amor, M.S., Lucas, A.J., Pirra, J.A. (2012) Treatment of concentrated fruit juice wastewater by the combination of biological and chemical processes. *Journal of Environmental Sciences Health Part A* **47**, 1809–1817.
- Amor, C., Torres-Socías. E., Peres. J., Maldonado. I., Malato. S., Lucas. M.,(2015). Mature landfill leachate treatment by coagulation/flocculation combined with Fenton and solar-Fenton processes. *Journal of Hazardous Materials*. **286**, 261-268.
- APHA/AWWA/WEF. (2005) Standard methods for the examination of water and wastewater. 22. Ed. Washington: American Public Health Association. 1082 p.
- Associação Brasileira De Normas Técnicas (1992) NBR 8419. Apresentação de Projetos de Aterros Sanitários de Resíduos Sólidos Urbanos. Rio de Janeiro.
- Bergamasco. R., Bouchard. C., da Silva. F.V., Reis. M.H.M., Fagundes-Klen. M.R., (2009). An application of chitosan as a coagulant/flocculant in a microfiltration process of natural water, *Desalination*. **245**, 205–213. doi:10.1016/j.desal.2008.04.049.
- Castilhos Junior, A.B., Lange, L. C., Gomes, L. (2010) Principais processos de degradação de resíduos sólidos urbanos. In: Castilhos Junior, A.B. (Org.). Resíduos sólidos urbanos: aterro sustentável para municípios de pequeno porte. Rio de Janeiro: Rima/ABES. p. 143-197.

- Castro-Silva, M. A. (2004) Microrganismo associados ao tratamento de águas de abastecimento com coagulante orgânico vegetal. *Revista Estudos de Biologia*, **26**(54), 21-27.
- CEMA, Conselho Estadual do Meio Ambiente (2014). Resolução no 094/2014– CEMA. Estabelece diretrizes e critérios orientadores para o licenciamento e outorga, projeto, implantação, operação e encerramento de aterros sanitários, visando o controle da poluição, da contaminação e a minimização de seus impactos ambientais e dá outras providências. Curitiba.
- Chemlal, R., Azzouz, L., Kernani, R., Abdi, N., Lounici, H., Grib, H., Mameri, N., Drouiche, N., (2014) Combination of advanced oxidation and biological processes for the landfill leachate treatment. *Ecological Engineering*. **73**, 281–289.
- Cheryan, M., Rajagopalan, N., (1998) Membrane processing of oily streams. wastewater treatment and waste reduction. *Journal of Membrane Science*, **151**(1), 13-18.
- Choy, S.Y., Prasad, K.M.N., Wu, T.Y., Raghunandan, M.E., Ramanan, R.N., (2014). Utilization of plant-based natural coagulants as future alternatives towards sustainable water clarification. *Journal of Environmental Sciences* **26**, 2178–89. doi:10.1016/j.jes.2014.09.024.
- CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente, (2011) Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011, Brasília, DF.
- Cortez. S., Teixeira. P., Oliveira. R., Mota. M. (2011). Evaluation of Fenton and ozone-based advanced oxidation processes as mature landfill leachate pre-treatments. *Journal of Environmental Management*. **92**, 749–755.
- Daud. Z., Latif. A.A.A., Rui. L.M. (2012). Coagulation-flocculation in leachate treatment by using ferric chloride and alum as coagulante. *International Journal of Engineering Research and Applications*. **2**, 1929–1934.
- Divakaran. R., Sivasankara Pillai. V. (2011). Flocculation of kaolinite suspensions in water by chitosan, *Water Research*. **35**, 3904–3908. doi:10.1016/S0043-1354(01)00131-2.
- Gomes, L.P. (2009). Resíduos sólidos: estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições. Rio de Janeiro. ABES-PROSAB. **3**, 97-138.
- Kurniawan, T.A., Lo, W., Chan, G.Y.S. (2006) Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*. **28**, 80-100.
- Lange, L.C. (2006) Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário por Processo Oxidativo Avançado Empregando Reagente Fenton. *ABES*. **11**(2), 175-183.
- Liu, X., Li, X.-M., Yang, Q., Yue, X., Shen, T.-T., Zheng, W., Luo, K., Sun, Y.-H., Zeng, G.-M. (2012). Landfill leachate pretreatment by coagulation–flocculation process using iron-based coagulants: optimization by response surface methodology. *Chemical Engineering Journal*. **200**(202), 39–51.
- Mahmud, K., Hossain, D., Shams, S. (2012). Different treatment strategies for highly polluted landfill leachate in developing countries. *Waste Management*. **32**, 2096-2105.
- Maleki, M.A., Zazouli, H., IZANLO, R. (2009). Composting plant leachate treatment by coagulation–flocculation process. *Journal of Agricultural and Environmental Sciences*. **5**, 638–643.
- Martinez, F. (1997) Resinas de taninos vegetais para a remoção de metais. Universidade de Havana, Cuba. *Waste engineering: Treatment and reuse*. 4. ed. Boston: McGraw-Hill.
- Moraes, L.C.K. (2004) Estudo da coagulação e ultrafiltração para produção de água potável. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – UEM.
- Nagel-Hassemer, Maria E., Coral. Lucila A., Lapolli, Flávio R. (2012) Processo UV/H₂O₂ como pós-tratamento para remoção de cor e polimento final em efluentes têxteis. São Paulo. *Química Nova*. **35**(5), 900-904.
- Neyens, E., Baeyens., J.A. (2003) Review of classic fenton’s peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Harzadous Materials*. **28**, 33-50.
- Oliveira, M.C., Nogueira, R.F.P., Neto, J.A.G. (2001) Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton. *Química Nova*. **24**, 188-190.

- Oller.I., Malato.S., Sánchez-Pérez. J.A. (2011). Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review. *Science of The Total Environment*. **409**(20), 4141-4166.doi:10.1016/j.scitotenv.2010.08.061.
- Renou S., J.G., Givaudan, S., Poulain, F., Dirassouyan, P. (2008) Landfill leachate treatment: review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials*. **150**, 468–493.
- Rivas. F.J., Beltrán. F., Carvalho. F., Acedo. B., Gimeno. O. (2004). Stabilized leachates: sequential coagulation–flocculation + chemical oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*. **116**, 95–102.
- SEMA, Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Recursos Hídricos (2009). Resolução SEMA 053/09. Dispõe sobre licenciamento ambiental, estabelece condições e padrões ambientais e dá outras providências, para empreendimentos de saneamento. Diário Oficial do Estado do Paraná, Curitiba, 7962, 13-16.
- Singh. S.K., Tang .W.Z. (2013). Statistical analysis of optimum Fenton oxidation conditions for landfill leachate treatment. *Waste Management*. **33**, 81–88.
- Souza, K. V. (2009) Desenvolvimento de espécies de ferro imobilizadas em matrizes poliméricas e sua utilização na remediação de resíduos industriais. *Química Nova*. 20-23.
- Srijaroonrat, P., Julien, E., Aurelle, Y., (1999). Unstable secondary oil/water emulsion treatment using ultrafiltration: fouling control by backflushing. *Journal of Membrane Science*. **159**, 11-20.
- Tadkaew, N., Sivakumar, M., Khan, S.J., Mcdonal, J.A., Nghiem, L.D. (2010). Effect of mixed liquor pH on the removal of trace organic contaminants in membrane bioreactor. *Bioresource Technology*. **101**, 1494-1500.
- Tatsi. A.A., Zouboulis. A.I., Matis. K.A., Samaras. P., (2003). Coagulation–flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates. *Chemosphere*. **53**, 737–744.
- Teixeira, C. P. A., Jardim, W.F. (2014). Processos Oxidativos Avançados. Caderno Temático. v 3. Unicamp. 1-84.
- Telles-Benatti, C. (2009). Characterization of solids originating from the Fenton’s process. *Journal of Hazardous Materials*. **163**, 1246-1253.
- Vendrenne, M., Borge, R., Lumberras, J. (2011). Characterization and detoxificação of a mature landfill leachate using a combined coagulation-flocculation/photo Fenton treatment. *Journal of Hazardous Materials*. **205**(206), 208-215.
- Vedrenne M., R., Vasquez-Medrano, D., Prato-Garcia, B.A., Frontana-Uribe, J.G. (2012). Characterization and detoxification of a mature landfill leachate using a combined coagulation-flocculation/photo Fenton treatment, *Journal of Hazardous Materials*. **205**(206), 208–215.
- Visvanathan, C., Aim, R.B., Parameshwaran, K. (2000). Membrane separation bioreactors for wastewater treatment. *Environmental Science and Technology*. **30**, 1-48.