

ESTUDO PRELIMINAR DE TRATABILIDADE DO LIXIVIADO DO ATERRO SANITÁRIO DE LUANDA, ANGOLA; PROCESSO DE FENTON

R. J. E. MARTINS^{1,2} e R. A. R. BOAVENTURA²

¹ Instituto Politécnico de Bragança, Escola Superior de Tecnologia e de Gestão, Departamento de Tecnologia Química e Biológica

² Universidade do Porto, Laboratory of Separation and Reaction Engineering (LSRE), Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: rmartins@ipb.pt

RESUMO – O lixiviado de um aterro sanitário resulta da percolação de água das chuvas e dos processos de degradação dos resíduos; recolhido pelo sistema de drenagem não deve ser lançado diretamente no meio hídrico por apresentar elevado potencial poluidor. É prioritário o tratamento adequado, reduzindo a carga orgânica, com o objetivo de cumprir os padrões de emissão de efluentes e desta forma garantir a qualidade da saúde pública. Neste estudo foi caracterizado o lixiviado do Aterro Sanitário dos Mulenvos, e realizado um estudo preliminar sobre a eficiência do processo Fenton (POA), na remoção da matéria orgânica (expressa como DQO). Foram avaliadas/selecionadas as condições de operação adequadas para o processo (temperatura, pH, dosagem de H₂O₂ e razão H₂O₂:Fe²⁺).

1. INTRODUÇÃO

Nos anos mais recentes tem ocorrido uma grande explosão demográfica, que aliada a uma procura crescente de bens de consumo, em especial nos países em desenvolvimento, levou a que as indústrias gerassem uma grande quantidade de resíduos. Grande parte são altamente poluidoras e se os resíduos não são sujeitos a tratamento adequado, representam um grande risco para o meio ambiente. Consequentemente os meios hídricos, recetores dos efluentes industriais e urbanos e de efluentes resultantes da deposição de resíduos sólidos, estão com a qualidade cada vez mais comprometida, representando um sério risco para a saúde humana.

O método de tratamento e disposição de resíduos sólidos urbanos, mais simples e barato, é o de aterro sanitário (EEA, 1998). Nos países sub desenvolvidos e em desenvolvimento, praticamente 100% dos resíduos gerados têm como destino final a deposição no solo, sendo pouco provável uma alteração a curto prazo (Lima, 2006), pratica que vem sendo ultimamente implementada em Angola. Esta opção tem sido a preferida, mesmo em países desenvolvidos, onde há uma forte cultura ambiental associada à reciclagem, minimização, reutilização e incineração de resíduos (Allen, 2003).

Os aterros sanitários configuram-se como sistemas biológicos predominantemente anaeróbios, onde ocorre a conversão da matéria orgânica em biogás (metano e dióxido de carbono) e a formação de lixiviados. Sendo ambos altamente poluentes, um correto e eficaz tratamento deve ser uma das prioridades na gestão de aterros. Os lixiviados apresentam uma elevada heterogeneidade e variabilidade dos parâmetros físico-químicos e biológicos, ao longo do tempo, o que torna difícil a implementação de processos de tratamento eficientes. Para o tratamento de lixiviados são utilizados vários processos como o biológico, recirculação do lixiviado através do aterro, físico-químico entre outros, sendo os processos biológicos os mais empregados (Goi *et al.*, 2010). Contudo, a presença de compostos recalcitrantes inviabiliza a utilização isolada destes tratamentos, donde surgem os processos oxidativos avançados (POA) como etapa de pré tratamento para que se torne eficaz um tratamento biológico a jusante (Silva *et al.*, 2006).

Os POA envolvem a geração e uso “in situ” de agentes oxidantes fortes, como o radical hidroxilo, que possui um potencial de oxidação que o torna apto para reagir com compostos orgânicos e promover a sua completa mineralização a CO₂, água e ácidos minerais. São agentes promissores para remoção de poluentes refratários quando os processos convencionais, nomeadamente os processos biológicos, não permitem atingir a eficiência de remoção de determinado poluente (Ding e Guan, 2013).

O objetivo principal deste estudo foi caracterizar e avaliar a tratabilidade do lixiviado do Aterro Sanitário dos Mulenvos (Luanda-Angola) por um processo de oxidação química com reagente de Fenton. Como objetivos específicos são de referir: (1) Caracterização físico-química do lixiviado do Aterro Sanitário dos Mulenvos; (2) Avaliação e seleção das condições de operação adequadas para o processo Fenton (temperatura, pH, dosagem de H₂O₂ e razão H₂O₂:Fe²⁺) para reduzir a concentração de matéria orgânica e obter um efluente com uma biodegradabilidade (expressa pela razão DBO₅/DQO) aceitável para posterior tratamento biológico.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Aterro Sanitário dos Mulenvos

O Aterro Sanitário dos Mulenvos situa-se na região sudeste da cidade de Luanda, Município de Viana, em Angola, e ocupa uma área com um perímetro de aproximadamente 7 km. O clima é tropical úmido, a que correspondem duas estações bem definidas: uma estação quente e com intensa pluviosidade e outra fria e úmida. A temperatura anual média é de 27°C.

2.2 Amostras

As amostras de lixiviado usadas no estudo foram recolhidas à entrada da primeira lagoa de evaporação do Aterro Sanitário (Figura 1).

Foram usados recipientes de 20 L em polietileno (PEAD) para transporte das amostras de lixiviado até ao laboratório, sendo aqui transferido para frascos de PEAD com capacidade de 5 L e previamente lavados com solução de ácido clorídrico a 10% e água desionizada. As amostras foram conservadas a

4°C até à sua utilização, sendo que aquelas usadas para determinação de metais tóxicos foram acidificadas a $\text{pH} < 2$ (HNO_3). A amostragem foi realizada de acordo com o descrito no manual *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012).



Figura 1 – Recolha das amostras de lixiviado bruto no Aterro Sanitário dos Mulenvos.

2.3 Caracterização Analítica do Lixiviado

Na caracterização físico-química do lixiviado foram determinados, de acordo com o *Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012), os seguintes parâmetros: pH, Alcalinidade, Sólidos Totais, Sólidos Voláteis, Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Azoto Total e Fósforo Total. Foi ainda determinado um conjunto de elementos metálicos: alumínio, ferro, cádmio, crômio, cobre, chumbo, níquel e zinco.

Após a realização dos ensaios experimentais, usando como tratamento o Processo de Fenton, foram determinados novamente todos os parâmetros anteriormente referidos.

2.4 Protocolo Experimental

As experiências laboratoriais consistiram na caracterização físico-química do lixiviado bruto, no estudo da tratabilidade do mesmo usando o reagente de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{FeSO}_4$) e determinação das condições ótimas para realização do processo (temperatura, pH, dosagem de H_2O_2 e razão $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$) e na caracterização do efluente tratado.

2.5 Estudo de Tratabilidade com o Reagente de Fenton

O processo de oxidação utilizando o reagente de Fenton foi realizado num reator de vidro, com a capacidade de 600 mL, que continha 100 mL de amostra. Foi adicionado peróxido de hidrogênio (H_2O_2) com uma concentração 30% (p/p). A densidade da solução é de $1,11 \text{ g/cm}^3$.

As variáveis estudadas no tratamento do lixiviado pelo processo Fenton incluem o pH, concentração de H_2O_2 , concentração de Fe(II) e tempo de reação.

Na Figura 2 encontra-se uma representação esquemática da montagem experimental do processo Fenton.

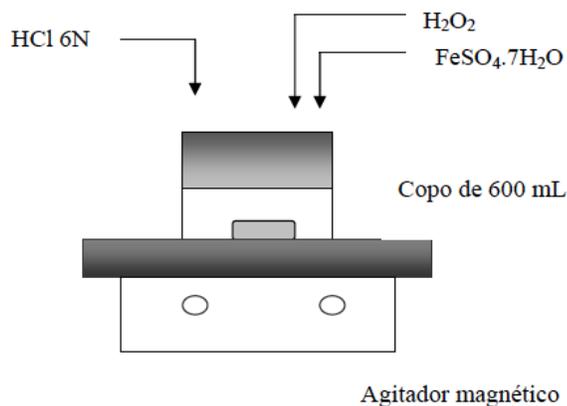


Figura 2 – Montagem experimental do processo Fenton.

Os ensaios foram conduzidos sob agitação constante e à temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$). Começou por se estudar a influência do pH, na gama 2,5 a 3,5. De seguida estudou-se o efeito da concentração de H_2O_2 , entre 3 e 12 g/L, e finalmente o efeito da concentração de Fe(II), entre cerca de 0,4 e 1,5 g/L. Nestes dois últimos conjuntos de experiências o valor do pH foi ajustado a 2,5.

Deixou-se prosseguir a reação por 20 minutos e depois de um período de decantação de 30 minutos foram retiradas amostras do sobrenadante para determinação da Demanda Química de Oxigénio (DQO). A paragem da reação foi feita por elevação do pH até 10 com NaOH 10N.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização do Lixiviado Bruto do Aterro Sanitário de Mulenvos

Os resultados da caracterização do lixiviado bruto do Aterro dos Mulenvos, recolhido à entrada da primeira lagoa de evaporação, encontram-se na Tabela 1, bem como alguns parâmetros estatísticos para um nível de probabilidade de 95%.

As características dos lixiviados de aterros sanitários variam em função de fatores como: composição do resíduo, topografia do local, clima, temperatura, tipo de solo, regime de pluviosidade e idade do aterro. No presente trabalho a DBO_5 e DQO apresentaram valores médios de 2030 e 6450 mg O_2/L , respetivamente. A razão DBO_5/DQO apresenta um valor de 0,32, indicativo de que o lixiviado contém alguma matéria orgânica biodegradável, mas que é significativo o seu conteúdo em compostos recalcitrantes (substâncias húmicas). Face a estes resultados é necessário efetuar o tratamento do lixiviado por forma a cumprir com os limites de emissão de descarga no meio receptor (no aterro é aplicada a legislação Brasileira), sendo que a via adequada será um tratamento de oxidação.

Tabela 1 – Características do lixiviado bruto do Aterro Sanitário dos Mulenvos

Parâmetro	Média	Desvio padrão (S)	Intervalo de confiança
Temperatura, °C	28,2	--	--
pH	8,71	$21,4 \times 10^{-2}$	8,49 - 8,94
Condutividade, mS.cm ⁻¹	23,3	$11,7 \times 10^{-2}$	23,2 - 23,4
Salinidade, g KCl.kg ⁻¹	14,0	$5,2 \times 10^{-2}$	14,0 - 14,1
Alcalinidade T., mg CaCO ₃ .L ⁻¹	6400		6400
DBO ₅ , mg O ₂ .L ⁻¹	2030	$1,72 \times 10^{-2}$	1817 - 2244
DQO, mg O ₂ .L ⁻¹	6450	$4,08 \times 10^{-2}$	6136 - 6764
SDT, mg.L ⁻¹	11810	$51,6 \times 10^{-2}$	11810 - 11811
ST, mg.L ⁻¹	13360	$0,19 \times 10^{-2}$	13340 - 13380
SV, mg.L ⁻¹	3836	$0,56 \times 10^{-2}$	3777 - 3894
Nitratos, mg NO ₃ .L ⁻¹	77,5		77,5
Azoto Amon., mg NH ₄ .L ⁻¹	1864		1864
Azoto Total, mg N.L ⁻¹	2411	$2,0 \times 10^{-2}$	2089 - 2732
Fósforo Total, mg P.L ⁻¹	3,41	$15,3 \times 10^{-2}$	3,22 - 3,59

Relativamente ao teor de metais tóxicos, do conjunto analisado (Al, Fe, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni e Zn), todos cumprem com os valores estabelecidos na legislação, com exceção do ferro que registou um teor de 7,42 mg/L.

3.2 Estudo da Tratabilidade com o Reagente de Fenton

Efeito do pH: Os ensaios foram realizados para valores de pH no intervalo 2,5 a 3,5 e mantendo as seguintes condições operatórias: volume de lixiviado de 100 mL; DQO inicial de 6450 mg O₂/L; temperatura de 25±2°C; concentração de H₂O₂ 1,5, 3 e 6 g/L; concentração de FeSO₄.7H₂O de 2,72 g/L; velocidade de agitação de 150 rpm.

Para um tempo de reação de 20 minutos seguido de um período de decantação de 30 minutos, foi determinada a DQO do sobrenadante, em triplicado, e calculadas as respectivas percentagens de remoção (Figura 3).

Da Figura 3 constata-se que a percentagem de remoção de DQO registou um aumento com a razão H₂O₂:Fe(II), sendo o efeito do pH na gama 2,5 a 3,5 praticamente sem significado. Contudo, para a razão H₂O₂:Fe(II)=10,91 registou-se uma remoção ligeiramente superior a pH 2,5 (65%), face aos 60% para os restantes valores de pH. Neste ensaio verificou-se que no fim do período de reação o pH registava um valor em torno de 1,8, abaixamento provavelmente devido à fragmentação do material orgânico em ácidos orgânicos. Para a totalidade das experiências foi registado um aumento da temperatura, dos 25±2°C para os 30±3°C, o que confirma o caráter exotérmico da reação.

Foi realizado outro ensaio para a mesma razão H₂O₂:Fe(II), usando contudo quantidades diferentes de peróxido de hidrogénio e de sulfato ferroso: volume de lixiviado de 100 mL; DQO inicial de 6450 mg O₂/L; temperatura de 25±2°C; concentração de H₂O₂ 4,5 e 6 g/L; concentração de

FeSO₄.7H₂O de 2,03 e 3,63 g/L; velocidade de agitação de 150 rpm.

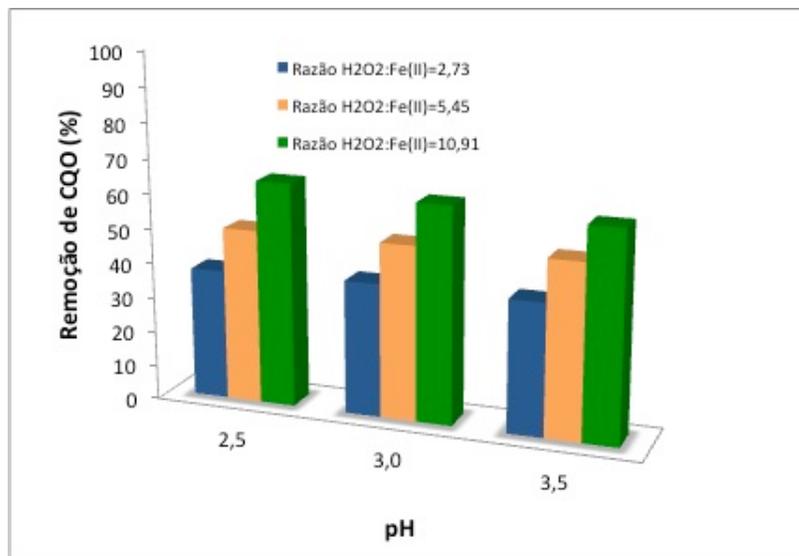


Figura 3 – Efeito do pH na remoção de DQO variando a razão H₂O₂:Fe(II).

Na Tabela 2 encontram-se os resultados obtidos para a remoção da DQO mantendo constante a razão H₂O₂:Fe(II)=10,9; o aumento das concentrações do peróxido de (4,5 para 6,0 g/L) e do íon ferro (0,41 para 0,55 g/L) não se traduziu em qualquer incremento da remoção da DQO para pH 3,0 e 3,5. A percentagem de remoção da DQO obtida para pH 2,5 registou um melhor resultado para concentrações mais baixas de H₂O₂ e Fe(II), tendência contrária ao que seria de esperar, o que poderá estar associado a algum erro experimental.

Tabela 2 – Efeito das concentrações de H₂O₂ e Fe(II) na remoção de DQO; períodos de reação /decantação 20/30 minutos (H₂O₂:Fe(II)=10,9)

Experiência	pH	H ₂ O ₂ (g/L)	Fe ²⁺ (g/L)	Remoção DQO (%)
1	2,5	4,5	0,41	35,1
1a	2,5	6,0	0,55	28,5
2	3,0	4,5	0,41	29,8
2a	3,0	6,0	0,55	29,8
3	3,5	4,5	0,41	25,8
3a	3,5	6,0	0,55	25,8

Avaliação do efeito da dosagem de peróxido de hidrogénio e de sulfato de ferro sobre a remoção de DQO: Realizaram-se dois conjuntos de experiências a pH 2,5: i) avaliar o efeito da variação da concentração de H₂O₂ na gama 3 a 12 g/L, e concentração de Fe(II) constante (0,55 g/L); ii) concentração de Fe(II) variável (0,55 a 2,18 g/L), mantendo constante a concentração de H₂O₂ (12

g/L). Os resultados obtidos são apresentados nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3 – Efeito da dosagem de H_2O_2 ($[Fe(II)]=0,55$ g/L; $DQO_{inicial}=6450$ mg O_2 /L) na remoção da Demanda Química de Oxigênio

Parâmetro	Experiência					
	1	2	3	4	5	6
H_2O_2 (g/L)	3	4,5	6	7,5	9	12
$H_2O_2:Fe(II)$	5,5	8,2	10,9	13,6	16,4	21,8
DQO final (mg O_2 /L)	3964	3900	3980	3741	3582	3235
Remoção DQO (%)	38,5	39,5	38,3	42,0	44,5	49,8

Tabela 4 – Efeito da dosagem de $Fe(II)$ ($[H_2O_2]=12$ g/L; $DQO_{inicial}=6450$ mg O_2 /L) na remoção da Demanda Química de Oxigênio

Parâmetro	Experiência					
	1	2	3	4	5	6
$Fe(II)$ (g/L)	2,18	1,46	1,09	0,87	0,73	0,55
$H_2O_2:Fe(II)$	5,5	8,2	11,0	13,8	16,4	21,8
DQO final (mg O_2 /L)	2465	2545	2704	2545	2863	3181
Remoção DQO (%)	61,8	60,5	58,1	60,5	55,6	50,7

Uma análise aos resultados das Tabelas 3 e 4 permite concluir que a remoção de DQO do lixiviado teve um aumento significativo (cerca de 20%) com a concentração de $Fe(II)$ de 0,55 para 0,87 g/L, permanecendo depois praticamente constante no restante intervalo de concentrações estudadas. Observou-se assim, que a combinação de 12 g/L de H_2O_2 com 0,87 g/L de $Fe(II)$, para um pH inicial de 2,5, e à temperatura de 25°C, permitiu alcançar uma remoção de DQO próxima de 61%. Atendendo às concentrações de oxidante e catalisador usadas a razão $H_2O_2:Fe(II)$ é de aproximadamente 13,8, ou seja corresponde à utilização de uma razão molar de 22,7.

3.3 Produção de Lama – Reação de Oxidação com o Reagente de Fenton

No tratamento do lixiviado pelo processo Fenton é gerado um volume de lama, que depende da razão $H_2O_2:Fe(II)$ utilizada. A Figura 4 apresenta o volume de lama gerada, após um período de decantação de 30 minutos e utilizando diferentes razões de $H_2O_2:Fe(II)$. Nos ensaios a concentração de $Fe(II)$ foi mantida constante (0,55 g/L), enquanto a $[H_2O_2]$ variou na gama 3-12 g/L (pH e temperatura foram os habituais).

Para uma razão crescente de $H_2O_2:Fe(II)$ correspondeu a formação de um menor volume de lama, o que pode ser devido a uma maior conversão de $Fe(III)$ a $Fe(II)$. Dependendo da razão $H_2O_2:Fe(II)$ usada, para a gama estudada, corresponderia a uma produção de lamas entre os 230 e os 60 L de lama/m³ de lixiviado.

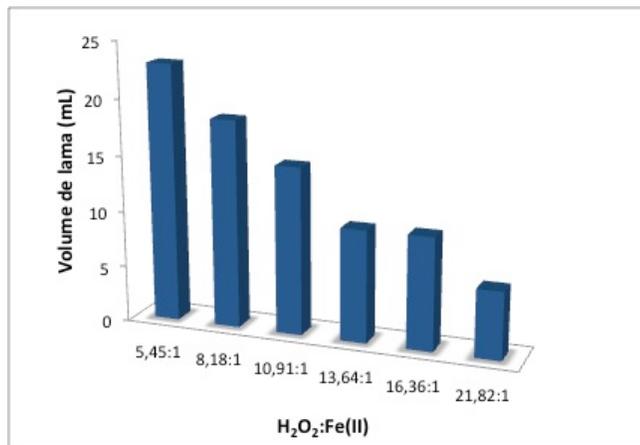


Figura 4 – Produção de lama em função da razão H₂O₂:Fe(II); [Fe(II)] constante.

4. CONCLUSÕES

O lixiviado apresentou um pH de 8,7, na gama alcalina. De acordo com a literatura este valor é atribuído a um lixiviado resultante de um aterro antigo, e que se encontra numa fase metanogénica, o que contraria realidade do aterro. Embora o lixiviado seja proveniente de um aterro novo, provavelmente encontra-se já na fase metanogénica, a mais ativa biologicamente.

Nas experiências realizadas, com o reagente de Fenton, o tempo de reação ótimo foi de 20 minutos, e o período de decantação de 30 minutos, a que correspondeu a maior remoção de DQO.

Após o período de reação a temperatura aumentou para um valor próximo de 33°C; a reação é exotérmica como era esperado.

Relativamente ao efeito do pH, conclui-se que a remoção de DQO aumenta com a razão H₂O₂:Fe(II), embora o efeito do pH na gama de 2,5-3,5 não tenha sido tão significativo. A pH 2,5 foi obtida a maior remoção de DQO (64,3%).

A remoção de DQO aumenta significativamente com a concentração de Fe(II) de 0,55 para 0,87 g/L, mantendo-se depois praticamente constante e a combinação de 12 g/L de H₂O₂ com 0,87 g/L de Fe(II), conduz a uma boa remoção, aproximadamente 62%.

A quantidade de lama gerada no processo Fenton foi maior para a menor dosagem de peróxido, consequentemente com menor razão H₂O₂:Fe(II).

O estudo cinético permite concluir que após cerca de 3 segundos de reação a DQO reduz-se mais de 50%, e que para um tempo da ordem dos 40 minutos se atinge uma eficiência de remoção máxima de 65,4%. O tempo de reação adotado (20 minutos) em todas as experiências realizadas, conduziu a uma eficiência de remoção muito próxima do valor máximo, o que se justifica, por permitir num tratamento em contínuo reduzir o volume do reator por m³ de caudal a tratar.

5. REFERÊNCIAS

- ALLEN, A. Sustainable landfilling for developing countries. Ninth International Waste Management and Landfill Symposium, Cagliari, 2003.
- APHA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Washington DC: 22 Ed., 2012.
- DING, Z.; GUAN, W. Treatment of landfill leachate by microwave-fenton oxidation process catalysed by Fe²⁺ loaded GAC. *J. Testing and Eval.*, v 41, p. 2012-2018, 2013.
- EEA – Europe’s Environment: the second assessment. Elsevier Science Ltd, 293 p, 1998.
- GOI, A.; VERESSININA, Y.; TRAPIDO, M. Fenton process for landfill leachate treatment: evaluation of biodegradability and toxicity. *J. Environ. Eng.*, v 136(1), p. 46-53, 2010.
- LIMA, W. S. Avaliação do desempenho de remoção de poluentes de lixiviados: um estudo de caso para o sistema de tratamento do Aterro Municipal de Betim- Minas Gerais. Belo Horizonte: Tese de mestrado, UFMG, 2006.
- METCALF & EDDY INC. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. New York: McGraw-Hill, 4 Ed., 2003.
- SILVA, C. E.; LANGE, L. C.; FERREIRA, C. F. A.; AMARAL, M. C. S. Avaliação da composição orgânica de percolado submetido aos processos Fenton e Foto-Fenton. 30º Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental-AIDIS, Punta Del Leste, 2006.