



III-079 – UTILIZAÇÃO DE PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO DE CATÁLISE HOMOGÊNEA DO TIPO H_2O_2 /UV COMO PÓS-TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERROS SANITÁRIOS

Elisângela Maria R. Rocha

Engenheira Sanitarista pela Universidade Federal do Pará. Mestre em Engenharia Civil – Geotecnia Ambiental pela Universidade Federal de Pernambuco. Doutoranda em Saneamento Ambiental no Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará.

Jefferson Pereira Ribeiro

Químico Industrial. Mestrando em Saneamento Ambiental no Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará.

Ronaldo Ferreira do Nascimento

Doutor em Química Analítica pelo Instituto de Química de São Carlos. Professor Associado II do Departamento de Química da Universidade Federal do Ceará.

André Bezerra dos Santos

PhD em Saneamento Ambiental pela Universidade de Wageningen, Holanda. Professor Adjunto II do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da UFC.

Francisco Suetônio Bastos Mota⁽¹⁾

Doutor em Saúde Ambiental. Professor Titular do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará.

Endereço⁽¹⁾: Campus do Pici, bloco 713. Pici. Fortaleza-Ceará-Brasil. CEP: 60.451-970 - Tel: (85) 3366-9777 - e-mail: suetonio@ufc.br

RESUMO

Este trabalho visou aplicar o processo oxidativo avançado (POA) de catálise homogênea (H_2O_2 /UV) como tecnologia de pós-tratamento do lixiviado proveniente da Estação de Tratamento do Aterro Sanitário Metropolitano Oeste de Caucaia - ASMOC, localizado no município de Caucaia, Ceará, Brasil. Os ensaios foram realizados em um reator fotoquímico de aproximadamente 453mL, potência máxima de 105 watts e pH 9. Os testes foram analisados em termos de DQO_{total} , turbidez e descoloração visual do lixiviado. Observou-se que em termos de DQO_{total} e turbidez, tanto o sistema com recirculação quanto sem recirculação, a partir de 120 minutos de irradiação UV, apresentaram resultados satisfatórios, com eficiências em torno de 90% de remoção de turbidez. O sistema de batelada sem recirculação apresentou problemas operacionais como espumas e aquecimento. O POA de catálise homogênea foi eficiente na remoção dos constituintes analisados, se configurando em uma promissora alternativa de pós-tratamento do lixiviado.

PALAVRAS-CHAVE: aterro sanitário, lixiviado, pós-tratamento, processo oxidativo avançado.

INTRODUÇÃO

As tecnologias aplicáveis ao tratamento de lixiviados em escala mundial são, na sua maioria, similares ao tratamento de esgotos domésticos e industriais, em que são utilizados os tratamentos biológicos aeróbio e anaeróbio, processos de separação com membranas, processos oxidativos, eletroquímico, físico-químicos e sistemas naturais, como as lagoas de estabilização e *wetlands* (RENOU *et al.*, 2008).

No Brasil, o tratamento de lixiviado por meio de lagoas de estabilização é bastante utilizado, principalmente devido aos baixos custos, boa eficiência na remoção de matéria orgânica, simplicidade de operação, além de não requerer mão de obra especializada. Entretanto, essa eficiência do sistema de lagoas dependerá de outros fatores como: clima, temperatura, regime hidráulico, taxa de aplicação superficial ou volumétrica, condições operacionais, entre outros. Como principais desvantagens desse tipo de tecnologia, podem-se listar a elevada demanda de área e nem sempre os padrões de lançamento são atendidos.

A composição química do lixiviado é considerada complexa devido à presença de compostos como: sais (cloretos), fenóis, éster ftálico, bisfenol A, tolueno, benzeno (compostos orgânicos refratários), metais pesados, amônia, xenobióticos, fármacos, hormônios, entre outros (NAGAMORI *et al.*, 2005;



WISZNIOWSKI *et al.*, 2006). Assim, o tratamento do lixiviado é bastante complexo, e o descarte desses efluentes em corpos d'água sem um tratamento adequado é bastante preocupante sob o ponto de vista ambiental e de saúde pública.

Na busca de alternativas que produzam um efluente que atendam aos padrões de descarte e que apresentem baixa geração de lodo, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POA's). Os POA's consistem na geração e uso de espécies transitórias, especialmente o radical hidroxila ($\text{OH}\bullet$) que é altamente oxidante e pode ser formado por meios fotoquímicos ou outras formas de energia. Geralmente a fotólise do H_2O_2 é realizada sob irradiação ultravioleta, quase sempre utilizando lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa e média pressão, com emissão máxima em 254 nm (POLEZI e GUIMARÃES, 2003). Para esse tipo de tecnologia, os constituintes orgânicos (biodegradáveis e não biodegradáveis) podem ser completamente mineralizados, além dos mesmos não serem convertidos em lodo, comparando-se com os processos biológicos.

O aterro Sanitário Metropolitano Oeste de Caucaia, localiza-se no município de Caucaia, região metropolitana de Fortaleza e abrange uma área de 78,47 ha. O referido aterro encontra-se em operação desde 1991 e recebe, atualmente, aproximadamente 3.200 toneladas/dia de resíduos sólidos provenientes dos municípios de Fortaleza e Caucaia. O lixiviado gerado é tratado por um sistema de lagoas de estabilização composto por 2 (duas) lagoas anaeróbias em série e 1 (uma) lagoa facultativa, sendo o efluente tratado descartado no riacho Garoto. Análises físico-químicas e microbiológicas do efluente final indicaram que o mesmo não atendia aos padrões ambientais vigentes.

O objetivo deste trabalho foi estudar a possibilidade de utilização do processo oxidativo avançado de catálise homogênea ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), como tecnologia de pós-tratamento do lixiviado oriundo do sistema de lagoas do aterro sanitário Metropolitano - ASMOC, de forma ao enquadramento nos padrões de descarte vigentes no Estado do Ceará.

MATERIAIS E MÉTODOS

Após as amostras serem coletadas na lagoa facultativa do aterro sanitário ASMOC, as mesmas eram encaminhadas ao Laboratório de Saneamento (Labosan) do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará.

Utilizou-se um reator fotoquímico com capacidade aproximada de 453 mL, confeccionado em um tubo de quartzo de 35mm de diâmetro externo, e montado no Labosan. Como fonte de radiação ultravioleta foram utilizadas sete lâmpadas de vapor de mercúrio (15 W, Philips). A figura 1 apresenta uma representação esquemática do fotoreator. Para realização dos testes de fluxo em batelada com recirculação foi utilizada uma bomba diafragma da Prominent Brasil Ltda.

Os experimentos foram realizados em duplicata, nas seguintes condições:

- a) Batelada com recirculação: O tempo total de reação deste experimento foi de 5 horas, com coleta de alíquotas de lixiviado após 30 min, 60 min, 120 min, 180 min, 240 min e 300 min do início do experimento. Para o experimento AM_1 e AM_2 utilizou-se uma mesma amostra de lixiviado e vazão de recirculação aproximada de 1500 mL/h, enquanto que no experimento AM_3, foi necessária a coleta de uma nova amostra de lixiviado, mas foi mantida a mesma vazão de recirculação.
- b) Batelada sem recirculação: Os tempos de detenção hidráulica estudados foram de 60 e 120 minutos de irradiação UV.

Nos experimentos de batelada com recirculação, o volume testado da solução de lixiviado foi de 1000 mL, enquanto que, nos experimentos sem recirculação, foi de 500 mL. Em todos os casos, a quantidade de peróxido adicionada foi de 1%, a potência máxima de irradiação de 105 watts e não houve correção de pH, ou seja, os experimentos foram testados em pH 9 (natural da amostra).

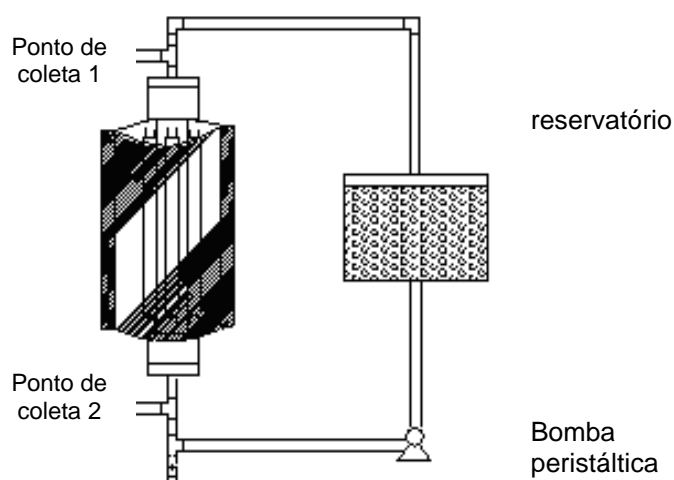


Figura 1: Representação do fotoreator utilizado no experimento.

Análises

Os parâmetros físico-químicos foram analisados segundo a metodologia do *Standard Methods* (APHA, 2005), sendo que a DQO_{total} foi determinada de acordo com o a Seção 5220-D. Para medição de pH utilizou-se pHmetro digital 902 – marca Analion, para condutividade elétrica o condutivímetro C 702 - marca Analion e a temperatura foi determinada pelo equipamento YSI 550 A. As análises de Turbidez foram realizadas em turbidímetro da marca HACH 2100P.

RESULTADOS

• Caracterização do lixiviado bruto

Os parâmetros físico-químicos analisados estão descritos na Tabela 1. Foram utilizadas duas amostras de lixiviados nos testes de POA com recirculação, sendo a amostra de lixiviado A coletada em março de 2008 e a amostra de lixiviado B coletada no mês de junho do mesmo ano. Para os testes de batelada sem recirculação foi utilizada somente a amostra B. Constatou-se que a Amostra B apresentou todos os valores superiores à amostra A, com exceção da biodegradabilidade do lixiviado (DBO/DQO) que foi inferior. Esses valores caracterizam a elevada recalcitrância do lixiviado, sendo que a amostra coletada no mês junho (amostra B) foi um pouco recalcitrante com base na relação DBO/DQO, possivelmente devido ao início do período de estiagem da região.

Tabela 1: Caracterização físico-química do lixiviado nas duas coletas realizadas

Parâmetros	Lixiviado	
	A	B
DBO _{5,20} (mg O ₂ /L)	331	92
DQO total (mg O ₂ /L)	3.988	3.178
Biodegradabilidade (DBO/DQO)	0,08	0,03
Amônia (mg N-NH ₃ /L)	5,60	30,8
Nitrito (mg N-NO ₂ ⁻ /L)	0,33	0,39
Nitrato (mg N-NO ₃ ⁻ /L)	<1,0	3,1
Sulfato (mg SO ₄ ²⁻ /L)	259,1	1418,4
Ortofosfato (mg P-PO ₄ ³⁻ /L)	0,3	1,0
Alcalinidade total (mg CaCO ₃ /L)	2.400	3.800
Cloreto (mg Cl ⁻ /L)	3.215	1.512

• Batelada com recirculação

O efeito da recirculação na remoção de poluentes ambientais baseia-se na condição que quanto mais vezes for o contato da amostra com luz ultravioleta melhor a eficiência do sistema. Contudo, tal eficiência também depende da concentração residual do peróxido. KURNIAWAN *et al.* (2006) e SHU *et al.* (2006) afirmam que a irradiação UV e H_2O_2 isoladamente não são tão eficientes, sendo necessário uma dosagem ótima tanto de irradiação quanto de concentração de reagente.

Neste experimento, as amostras AM_1 e AM_2 correspondem ao lixiviado A, enquanto a amostra AM_3 refere-se ao lixiviado B. O ensaio com AM_1 não atingiu o tempo máximo de 5 horas devido a um problema técnico.

A Figura 2 mostra os resultados em eficiência de remoção da turbidez das amostras analisadas. Percebe-se que a partir de 120 minutos de reação, não há diferenças marcantes de turbidez, mesmo utilizando duas amostras de lixiviados distintas (A e B), indicando boa repetibilidade do experimento.

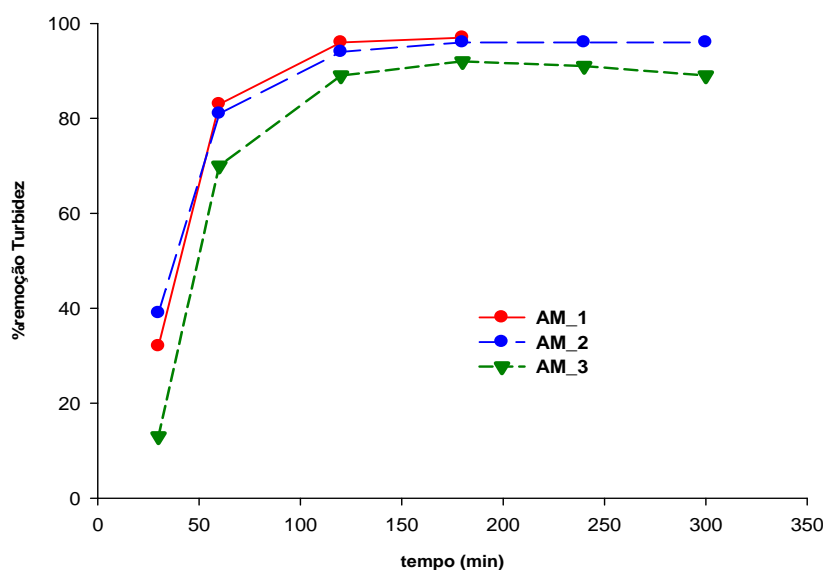


Figura 2: Remoção da Turbidez durante 5 h (300 minutos).

Em relação à DQO_{total} , com base nos cálculos da $DQO_{estimada}$ do H_2O_2 verificou-se que a partir de 120 minutos de recirculação, os resultados foram superiores a 90%. A amostra AM_3 nesse tempo de 120 minutos apresentou uma pequena redução de eficiência, o que pode ser atribuído a sua recalcitrância um pouco mais acentuada. Observou-se também que, a partir deste tempo (120 minutos) não ocorreram diferenças expressivas na eficiência de remoção de DQO_{total} para as amostras AM_2 e AM_3. A partir desse tempo, a quantidade de peróxido residual é menos que 15%, consequentemente, os compostos orgânicos ainda presentes nas amostras não sofreram mais degradação.

Tabela 2: Eficiência de remoção de DQO_{total} durante 5 horas (300 minutos) de ensaio.

Tempo (min)	Remoção de DQO_{total} (%)		
	AM_1	AM_2	AM_3
30	80,7	90,9	89,6
60	97,4	89,6	93,6
120	96,7	95,3	93,8
180	96,3	95,3	95,5
240		95,6	95,6
300		95,4	96,0



Os resultados em relação à descoloração visual do lixiviado são mostrados na Figura 3. Pode-se concluir, a partir dos resultados de turbidez, DQO_{total} e descoloração da amostra, que um tempo de recirculação de 2 horas foi bastante satisfatório.



Figura 3: Amostras de lixiviado coletadas decorridos 30, 60, 120, 180 e 240 minutos de irradiação UV.

• Batelada sem recirculação

No sistema de batelada sem recirculação, os tempos de detenção hidráulica estudados foram de 60 e 120 minutos de irradiação UV.

Os valores obtidos para os parâmetros turbidez, pH, temperatura e condutividade elétrica das amostras bruta e tratada, são mostrados na tabela 3. Após a análise dos dados percebeu-se que não houve diferenças marcantes nos resultados quando comparados os dois tempos de reação estudados (60 e 120 minutos), exceto para o parâmetro DQO_{total} .

Se considerarmos os custos energéticos, o melhor tempo seria 60 minutos, mas quanto à eficiência de remoção da fração orgânica, representada pela DQO_{total} , o tempo de 120 minutos de reação se mostrou mais adequado.

A descoloração da amostra não apresentou diferenças visuais marcantes, mas, ainda estava um pouco esbranquiçada devido à presença do H_2O_2 (Figura 4).

Alguns problemas operacionais foram observados como: intensa formação de espumas, principalmente nos 30 min iniciais da reação, além do aquecimento do reator, mesmo estando localizado num ambiente totalmente refrigerado. De acordo com PACHECO (2004) a formação de espumas ocorre quando há elevadas concentrações de substâncias de caráter tensoativos na amostra.

Tabela 3: Batelada sem recirculação

Parâmetros	60 minutos	120 minutos
pH_inicial	9,0	9,0
pH_final	8,0	7,5
Remoção DQO_{total} (%)	72,3	91,3
Remoção de Turbidez (%)	89	88
Condutividade inicial ($\mu S\ cm^{-1}$)	9030	9030
Condutividade final ($\mu S\ cm^{-1}$)	8385	8772
Temperatura inicial ($^{\circ}C$)	13	13
Temperatura final ($^{\circ}C$)	65	75



Figura 4: Amostras de lixiviado do sistema batelada sem recirculação decorridos 60 e 120 minutos de irradiação UV.

A amostra de lixiviado utilizado nos testes de batelada sem recirculação foi amostra B. Ao comparar a eficiência de remoção de DQO_{total} desta amostra B, nos sistemas de batelada com recirculação e sem recirculação, pode-se verificar que no tempo de 120 minutos os resultados são similares, ou seja, ambos os sistemas podem ser aplicados para remoção de aproximadamente 90% dos compostos orgânicos recalcitrantes.

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

- A recalcitrância das amostras analisadas corrobora com a necessidade dos testes de pós-tratamento para o lixiviado em questão.
- O sistema POA com recirculação apresentou elevadas eficiências de remoção de DQO e turbidez.
- Os problemas operacionais de formação de espumas e aquecimento do reator de fotocatalise, verificados no sistema de batelada sem recirculação, devem ser cuidadosamente estudados. Contudo, o sistema POA ainda apresentou boa eficiência de remoção de DQO.
- O POA de catálise homogênea do tipo (H_2O_2/UV) foi eficiente na remoção dos constituintes analisados, se configurando em uma promissora alternativa de pós-tratamento do lixiviado estudado.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório de Saneamento (Labosan), ao CNPq (Projeto 577000/2008-0) pelo apoio financeiro, assim como à FUNCAP e CAPES pela concessão das bolsas de doutorado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA – AWWA – WEF (2005). Standard methods for the examination of water and wastewater. 21th edition. American Public Health association, American Water Works Association and Water Environment Federation.
2. KURNIAWAN, T. A.; LO, W.; CHAN, G. Y.S. (2006). Radicals-catalyzed oxidation reactions for degradation of recalcitrant compounds from landfill leachate. Chemical Engineering Journal, 125. 35-57p.
3. PACHECO, J. R. (2004). Estudo de certas potencialidades de processos oxidativos avançado para o tratamento de percolado de aterro sanitário. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, PR. 97p.
4. POLEZI, M.; GUIMARÃES, J. R. (2003). Aplicação de processo oxidativo avançado (H_2O_2/UV) no efluente da ETE Jesus Neto (SABESP) para fins de reuso. In: 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 14 a 19 de Setembro 2003. Joinville-SC. CD rom.
5. SHU, H.; FAN, H.; CHANG, M.; HSIEH, W. (2006). Treatment of MSW landfill leachate by a thin gap annular UV/ H_2O_2 photoreactor with multi-UV lamps. Journal of Hazardous Materials, B129. 73-79p.