



III-276 - APLICABILIDADE DO TESTE DE DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO) EM ALÍQUOTAS RETIRADAS DO CONTEÚDO DE UM REATOR OPERADO EM BATELADAS SEQUÊNCIAS TRATANDO LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

Mailer Sene Amaral⁽¹⁾

Engenheira Civil pela Universidade Estadual Paulista “Julio Mesquita Filho” (UNESP-Guaratinguetá) (2003).
Mestranda em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela Escola Politécnica da USP desde 2006.

Suher Carolina Yabroudi

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo–USP – PHD

Luciano Matos Queiroz

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo–USP – PHD

Dione Mari Morita

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo–USP – PHD

Pedro Alem Sobrinho

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo–USP – PHD

Endereço⁽¹⁾: Av. Professor Almeida Prado, 83, Prédio de Engenharia Civil. Cidade Universitária. Butantã – São Paulo - CEP: 05508 900 – Brasil - Tel.:+55(11)3091-5528 – Fax: +55(11)3091 5423. e-mail: mailer_sene@terra.com.br.

RESUMO

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) é amplamente utilizada para quantificar o potencial de poluição de um água residuária em termos de conteúdo das substâncias oxidáveis (material orgânico e inorgânico) presentes nas águas residuárias tanto domésticas como industriais. Por outro lado, a presença de compostos que não podem ser oxidados completamente (substâncias húmicas), bem como elevadas concentrações de nitrito, cloretos, sulfetos, ferro e a interação entre estes compostos constituem interferência na determinação da DQO, podendo levar a interpretações errôneas dos resultados obtidos.

A presença concomitante de nitrito e íons cloreto e amônia em altas concentrações, no conteúdo de dois reatores de lodo ativado operado em bateladas sequenciais, tratando lixiviado de aterros sanitários, constituiu fator de desvio e ocorrência de resultados falso positivos durante a realização dos testes de DQO em alíquotas retiradas do conteúdo dos reatores ao longo das diferentes fases dos ciclos de tratamento.

A presente investigação permitiu concluir que a DQO não é um parâmetro recomendável para quantificação da matéria orgânica, em sistemas biológicos de tratamento, projetados para remoção de nitrogênio amoniacal (via nitrito) de líquidos percolados de aterros sanitários.

PALAVRAS-CHAVE: Lixiviado, DQO, Cloreto, Nitrito

INTRODUÇÃO

A demanda química de oxigênio (DQO) é um parâmetro muito utilizado para quantificar a matéria orgânica de águas residuárias através do processo de oxidação química empregando o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) como agente oxidante. A DQO é largamente empregada nos estudos de caracterização e tratabilidade de efluentes domésticos e industriais, embora, apenas algumas leis brasileiras, pertinentes ao tratamento e disposição de efluentes, a apliquem como parâmetro de controle para descarte final nos cursos d'água.

Nos esgotos domésticos, a interferência de compostos inorgânicos (notadamente, cloretos) nas análises de DQO é minimizada com sucesso pela adição de sulfato de mercúrio, o que garante a utilização desse teste com boa reprodutibilidade. Por outro lado, nos efluentes de complexa composição, que contém significativas concentrações de substâncias inorgânicas reduzidas, podem ocorrer resultados falso-positivos na realização das análises em função da oxidação desses compostos pelo dicromato de potássio (AQUINO et al, 2006).

O lixiviado de aterro sanitário (chorume) é um despejo caracterizado pelas altas concentrações de contaminantes orgânicos e inorgânicos incluindo, ácidos húmicos, ácidos fúlvicos, nitrogênio amoniacal, metais pesados, xenobióticos e sais inorgânicos (WISZNIOWSKI et al., 2006). Trabalhos anteriores atestam



que, aproximadamente, um terço do valor da DQO de lixiviados deve-se à presença de compostos inorgânicos, como: Fe^{+2} , Mn^{+2} , S^{-2} , e Cl^- .

Segundo estudos conduzidos por Kylefors et al. (2003) com lixiviados de aterros sanitários, as substâncias inorgânicas que causam maior interferência no valor da DQO são o sulfeto e o ferro (II). Esses pesquisadores destacaram, ainda, o efeito da interação entre as substâncias húmicas e o ferro reduzido, presentes em grandes concentrações no lixiviado, que associados às altas concentrações de substâncias inorgânicas, explicaria as altas concentrações de DQO no efluente final tratado.

O objetivo deste artigo é avaliar a aplicabilidade do teste de DQO como parâmetro para quantificação da matéria orgânica presente em dois lixiviados de aterros sanitários da região metropolitana de São Paulo; e removida ao longo das diferentes etapas do tratamento biológico em um reator de lodo ativado operado em bateladas sequenciais.

MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido em dois sistemas biológicos de lodo ativado operados paralelamente, tratando lixiviado proveniente de dois aterros distintos, Aterro São João e Aterro Bandeirantes.

Para a montagem dos experimentos utilizaram-se os seguintes equipamentos:

- 2 Reatores construídos em acrílico, com volumes iguais a 70L e 20L;
- bombas de ar similares às utilizadas em aquários domésticos;
- medidor de pH de bancada, marca Orion modelo 720A+;
- controladores programáveis digitais (Timer);
- agitadores mecânicos da marca Nova Ética, modelo 104 com potência 12Hp, 3600rpm;

A operação dos sistemas biológicos de tratamento visava à remoção do nitrogênio amoniacal pela via simplificada (acúmulo de nitrito) ao final da fase aeróbia dos ciclos de tratamento e, a posterior utilização da matéria orgânica presente no despejo como fonte de carbono para os microrganismos desnitrificantes, reduzindo as formas oxidadas de nitrogênio amoniacal a nitrogênio gasoso.

As análises de DQO foram realizadas de acordo com o *Standard Methods* (APHA, AWWA, WEF, 2005), pelo método do refluxo aberto, cujo princípio é a oxidação da matéria orgânica em meio ácido pelo dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) em excesso num condensador de refluxo do tipo Friedrichs.

OPERAÇÃO DOS SISTEMAS E CONDUÇÃO DA PESQUISA

O experimento 1 consistia de um sistema de lodo ativado (70 Litros) operado em bateladas sequenciais, dimensionado para remoção da matéria orgânica biodegradável e nitrificação/desnitrificação. Esse reator era alimentado com lixiviado oriundo do aterro São João, que se localiza na estrada de Sapopemba, na zona leste da cidade de São Paulo.

Ao longo da sua vida útil o aterro São João recebeu cerca de 27,9 milhões de toneladas de lixo urbano, encerrando suas atividades após quinze anos de operação, em outubro do ano de 2.007. Porém o aterro ainda produz uma vazão de lixiviado da ordem de $1.800 \text{ m}^3/\text{dia}$. A Tabela 1, apresenta as principais características do percolado desse aterro.



Tabela 1 – Caracterização do Lixiviado do Aterro São João

Parâmetro	Faixa de Variação	Valor Médio
pH	8,0 – 8,4	8,3
Nitrogênio Kjeldal (mg N.L ⁻¹)	1.523 – 3.240	2.571
Nitrogênio amoniacal (mg N.L ⁻¹)	1.890 – 2.870	2.049
Fósforo Filtrado (mg PO ₄ ⁻³ .L ⁻¹)	8,4 – 15,2	12,1
Ferro (mg Fe.L ⁻¹)	8,5 – 8,7	8,6
Cloreto (mg Cl ⁻ .L ⁻¹)	-	3.500
DBO (mg O ₂ .L ⁻¹)	1.626 – 3.050	2409
DQO (mg O ₂ .L ⁻¹)	5.321 – 6.857	6.707
Alcalinidade (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	6.460 – 14.300	10.680
SST (mg SST.L ⁻¹)	120 - 592	248

O sistema de lodo ativado era alimentado em batelada numa fração de 10% do seu volume. Após a alimentação, o sistema permanecia sob agitação até que todo o nitrito, presente na massa líquida do reator, fosse reduzido a nitrogênio gasoso. Após a etapa anóxica, acionava-se o sistema de fornecimento de ar. A massa líquida do reator permanecia sob condições aeróbias até que todo o nitrogênio amoniacal fosse oxidado. Desligada a aeração, deixava-se o conteúdo do reator sedimentar durante 30 minutos e posteriormente fazia-se o descarte do sobrenadante.

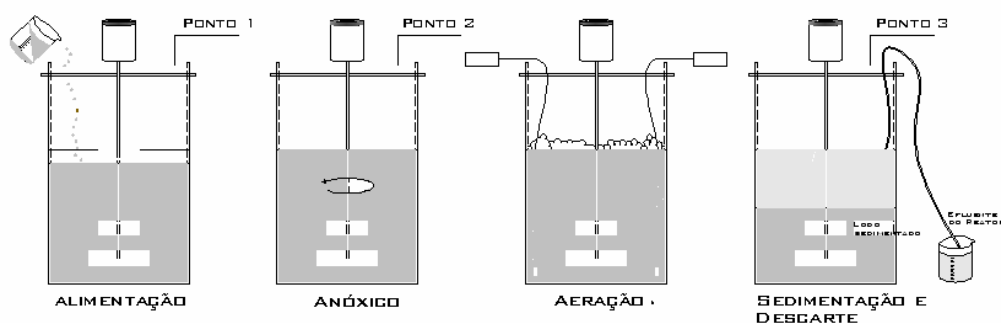


Figura 1 – Esquema das fases de um ciclo de tratamento biológico do lixiviado de aterro sanitário no reator operado em bateladas sequenciais – Experimento 1

O experimento 2, constituído de um reator de lodo ativado operado em bateladas sequenciais (volume igual a 20 Litros), era alimentado com lixiviado proveniente do aterro Bandeirantes na proporção de 10% do volume do reator.

O aterro Bandeirantes, localiza-se no Km 26 da rodovia dos Bandeirantes no Estado de São Paulo. Recebeu lixo desde 1979, encerrando suas atividades em março de 2007, e apresenta uma produção de lixiviado (Tabela 2) de aproximadamente 1500 m³/dia.

Tabela 2 – Caracterização do Lixiviado do Aterro Bandeirantes

Parâmetro	Faixa de Variação	Valor Médio
pH	7,9 – 8,3	8,1
Nitrogênio Kjeldal (mg N.L ⁻¹)	2.050 – 2.580	2.343
Nitrogênio amoniacal (mg N.L ⁻¹)	1.950 – 2.380	2.183
Fósforo Filtrado (mg PO ₄ ⁻³ .L ⁻¹)	-	-
Ferro (mg Fe/L)	-	-
DBO (mg O ₂ .L ⁻¹)	1.800 – 2.500	2060
DQO (mg O ₂ .L ⁻¹)	6.800 – 8.000	7.373
Alcalinidade (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	9.650 – 12.448	10.720
SSV (mg SST.L ⁻¹)	40 - 130	92

A Figura 2 mostra a seqüência cronológica de um ciclo de tratamento conduzido no reator alimentado com lixiviado proveniente do aterro Bandeirantes.

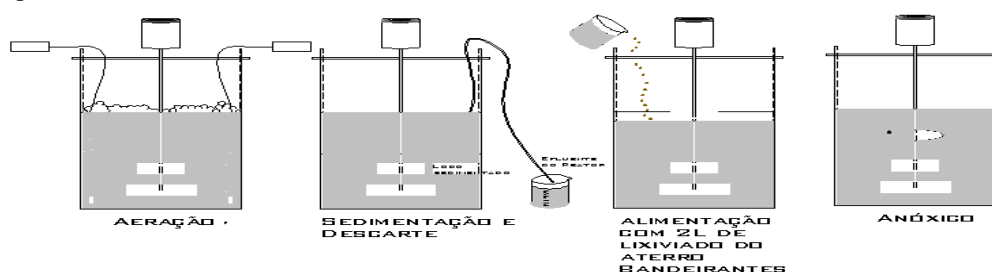


Figura 2 – Esquema das fases do ciclo de tratamento biológico do lixiviado de aterro sanitário em reator de bateladas sequenciais – Experimento 2

O ciclo iniciava-se com a etapa da aeração por um período de 10 horas (tempo necessário para oxidação de praticamente todo o nitrogênio amoniacal no conteúdo do reator). Ao final das 10 horas, desligava-se a aeração e após um período de sedimentação de 30 minutos, descartavam-se 2,0L do sobrenadante. Após o descarte, o reator era alimentado com 2,0L de chorume e permanecia sob agitação em reação anóxica por um período de 72 horas, com intuito de reduzir o nitrito acumulado no reator.

APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

A Tabela 3 mostra os resultados dos valores dos parâmetros monitorados ao longo da operação do sistema 01.



Tabela 3 – Resultados do monitoramento do sistema de lodo ativado operado em bateladas sequenciais tratando lixiviado do aterro São João

Parâmetros	Faixa de Variação	Valor Médio
Ponto 1 - Alimentação		
pH	7,8 – 8,7	8,4
Nitrogênio amoniacal (mg N.L ⁻¹)	50 – 571	308
Nitrito (mg NO ₂ ⁻ .L ⁻¹)	1 – 260	134
DBO (mg O ₂ .L ⁻¹)	-	399
DQO (mg O ₂ .L ⁻¹)	2.059 – 6.327	2.962
Alcalinidade (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	-	3.292
SST (mg SST.L ⁻¹)	266 - 8210	5.837
Ponto 2 – Final da etapa anóxica		
pH	8,3 – 9,0	9,0
Nitrogênio amoniacal (mg N.L ⁻¹)	135 – 571459	321
Nitrito (mg NO ₂ ⁻ .L ⁻¹)	-	6
DBO (mg O ₂ .L ⁻¹)	-	130
DQO (mg O ₂ .L ⁻¹)	1.410 – 3.855	2.205
Alcalinidade (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	3.680 – 6.000	4.167
Ponto 3 – Final da etapa aeróbia		
pH	6,5 – 8,9	8,4
Nitrogênio amoniacal (mg N.L ⁻¹)	-	não detectável
Nitrito (mg NO ₂ ⁻ .L ⁻¹)	23 - 438	210
Ferro (mg Fe/L)	-	12,9
DBO (mg O ₂ .L ⁻¹)	-	37
DQO (mg O ₂ .L ⁻¹)	518 – 4.364	-
Alcalinidade (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	240 – 3.520	1.926

Para a quantificação da matéria orgânica, efetivamente removida, durante as reações biológicas na massa líquida do reator operado em bateladas, aplicaram-se análises de DBO e DQO em alíquotas retiradas do conteúdo dos reator em intervalos de tempo regulares.

Ao longo dos 17 ciclos monitorados, pode-se observar (Figura 3) que ocorre um decréscimo do valor da DQO ao final da etapa anóxica. Esse resultado era esperado, já que durante a redução biológica do nitrito, espera-se um consumo da maior parte da matéria orgânica pelos microrganismos heterotróficos.

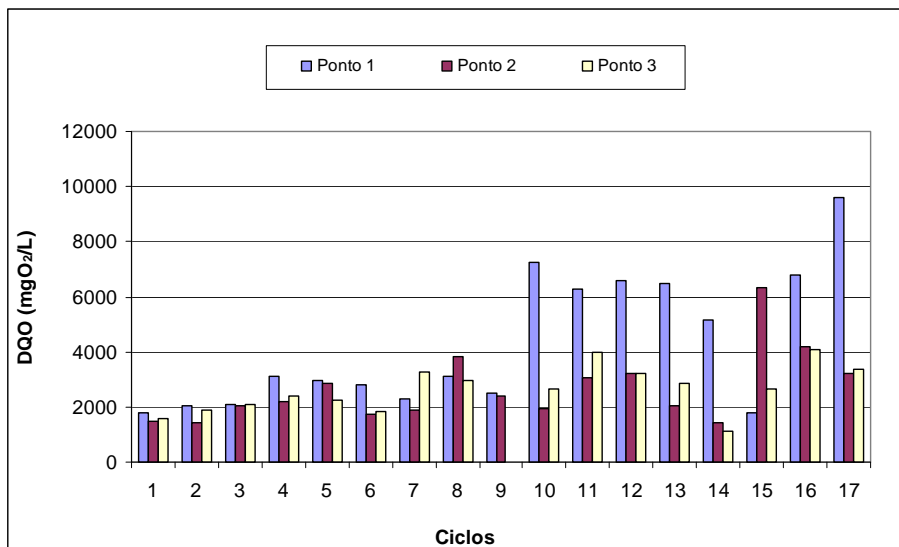


Figura 3 – Valores de DQO presentes no final de cada etapa do ciclo de tratamento biológico do lixiviado proveniente do aterro São João

Porém, ao final da etapa aeróbia dos ciclos de tratamento, os resultados de DQO das alíquotas retiradas do conteúdo do reator (ponto 3) apresentaram resultados superiores aos valores encontrados no início dessa etapa. Esse resultado contraria a lógica do processo de tratamento, uma vez que, como não houve alimentação do sistema entre o final da fase anóxica e final da aeróbia, não houve aporte de matéria orgânica e, portanto, o resultado da DQO deveria ser menor ou igual ao inicial.

Quanto ao experimento 02 (reator alimentado com lixiviado do aterro Bandeirantes) os resultados das análises de DQO ao final da etapa aeróbia, também, apresentaram valores maiores que no início dessa fase de reação (Figura 4)

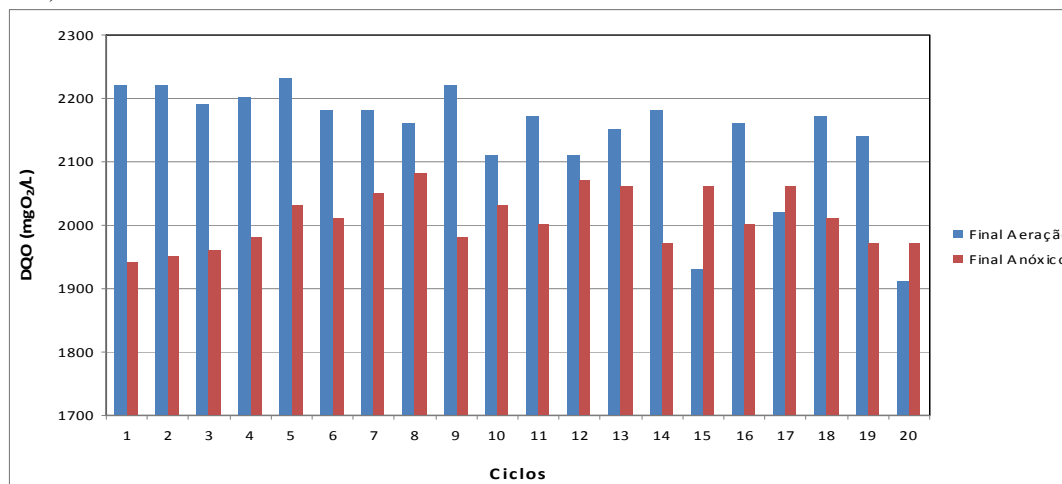


Figura 4 – Valores de DQO presentes no final de cada etapa do ciclo de tratamento biológico do lixiviado proveniente do aterro Bandeirantes

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A interferência de íons livres, da família dos halogênios, sofrendo oxidação e criando valores de DQO artificialmente superiores é reportada na literatura (APHA, AWWA, WEF, 2005). Usualmente essa interferência é causada por íons Cl⁻ e minimizada, com sucesso, pela adição de sulfato de mercúrio antes da etapa de digestão; porém a presença concomitante de amônia e íons Cl⁻ torna ineficaz a adição de sulfato de mercúrio e resultam em valores de DQO superiores aos efetivamente existentes nas amostras (AQUINO et al, 2006).



Um dos fatores de desvio, nas análises de DQO, é a excessiva concentração de nitrito no meio líquido, nem sempre reduzida pela adição de ácido sulfâmico. A própria característica da pesquisa, buscando o acúmulo de N-NO_2^- , durante a etapa aeróbia dos ciclos de tratamento, e sua remoção adicionando o chorume durante a etapa anóxica, possivelmente, contribuiu para o insucesso e obtenção de valores discrepantes nas análises de DQO durante a investigação.

Outro fator relevante, no caso da presente pesquisa, é a alta concentração de nitrogênio amoniacal ($\sim 2.050 \text{ mg N/L}$) e íons cloreto ($\sim 3.500 \text{ mg Cl/L}$) presentes no despejo, o que, certamente, também contribuiu para a ocorrência de resultados falso positivos.

Segundo autores como Aquino et al. (2006), se outros elementos constituintes da matéria orgânica, além do carbono, estiverem na forma reduzida, eles também pode causar DQO. Dependendo do elemento e do seu estado de oxidação, como o nitrogênio na forma nitro ($-\text{NO}_2$) ou azo ($-\text{N}=\text{N}-$) ele será respectivamente oxidado a nitrato (NO_3^-) e a nitrogênio molecular (N_2), consumindo dessa forma o dicromato e portanto, exercendo DQO. (VOGEL et al, 2000).

CONCLUSÕES

A presente investigação permitiu concluir que:

- A DQO não é um parâmetro adequado para quantificação da matéria orgânica removida de lixiviado de aterro sanitário, tratado em reator de lodo ativado dimensionado para remoção do nitrogênio amoniacal pela via simplificada (nitrificação/desnitrificação).
- A presença concomitante de nitrito e íons cloreto e amônia em altas concentrações, no conteúdo do reator, constitui fator de desvio e ocorrência de resultados falso positivos durante a realização dos testes de DQO.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); WATER ENVIRONMENTAL FEDERATION (WEF). (2005) Standard methods for the examination of water and wastewater. 21.ed., Washington, APHA/AWWA/WEF.
2. AQUINO, S. F.; SILVA, S.Q.; CHERNICHARO, C.A.L. Considerações práticas sobre o teste de demanda química de oxigênio (DQO) aplicado a análise de efluentes anaeróbios. Engenharia Sanitária Ambiental.Vol.2, n. 4, 2006.
3. KYLEFORS, K.; ECKE, H.; LAGERKVIST, A. Accuracy of COD test for landfill leachates. Water, Air and Soil Pollution. Vol.146, p.153-169, 2003.
4. KIM, R.B. Effect of ammonia on COD analysis. Journal of Water Pollution Control Federation. v. 61, n. 5, p. 614-617, 1989.
5. WISZNIEWSKI, J.; ROBERT, D.; SURMACZ-GORSKA, J.; MIKSCH, K.; WEBER, J.V. Landfill leachate treatment methods: A review. Environmental Chemistry Letters. v. 4, n. 1, p. 51-61, 2006.