

III-204 - AVALIAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (O_3/H_2O_2) PARA REMOÇÃO DE COMPOSTOS RECALCITRANTES EM LIXIVIADOS DE ATERROS SANITÁRIOS

Elisa Kerber Schoenell⁽¹⁾

Gestora Ambiental pela Universidade do Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS, Mestre em Engenharia Civil na área de Gerenciamento de Resíduos – PPGEC/UNISINOS

Vanessa Schweitzer dos Santos⁽²⁾

Licenciada em Biologia pela Unisinos. Mestre em Engenharia Civil na área de Gerenciamento de Resíduos – PPGEC/UNISINOS

Nadine Vergara Schorr⁽⁵⁾

Graduanda em Engenharia de Alimentos na Universidade do Vale do Rio dos Sinos.

Luis Alcides Schiavo Miranda⁽³⁾

Professor Doutor do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos

Luciana Paulo Gomes⁽⁴⁾

Professora Doutora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos

Endereço⁽¹⁾: Laboratório de Saneamento Ambiental (6B 201) - Av. Unisinos, 950 – Cristo Rei – São Leopoldo - RS - CEP: 96022-000 - Brasil - Tel: +55 (51) 3592-1122 – R.1699 e-mail: lugomes@unisinos.br

RESUMO

Os lixiviados são efluentes gerados em depósitos de resíduos sólidos, através da decomposição da matéria orgânica, somados as águas de infiltração e a materiais suspensos. Ele possui compostos biodegradáveis e recalcitrantes – de difícil degradação biológica (biodegradação). Este efluente necessita de um tratamento antes de ser disposto no meio ambiente. O objetivo deste trabalho foi avaliar o uso de ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) como processo oxidativo avançado (POA), visando a remoção de compostos recalcitrantes em lixiviados de aterros sanitários. Foram utilizados dois lixiviados provenientes do aterro sanitário de São Leopoldo/RS: bruto e tratado por lagoas, os quais foram tratados apenas por O_3 em concentração de 29 mg.L^{-1} (gerados a partir de processo corona) ou com adição de 1000 mg.L^{-1} de H_2O_2 ao O_3 . Os ensaios ocorreram em escala piloto, sendo tratados 460 L de lixiviado em cada ensaio, os quais tiveram duração de 96 horas. O POA (operando com os oxidantes O_3 e $O_3 + H_2O_2$) mostrou-se mais eficiente no tratamento de lixiviados que tiveram as menores concentrações iniciais de DBO, DQO e COT. Obteve-se altas remoções de DQO e COT do lixiviado, chegando até 56% e 48% para o G2, respectivamente, considerando o volume de 460 L de lixiviado tratado. A maior remoção de carbono inorgânico foi 23%, porém o grupo que iniciou com a maior concentração desse parâmetro, obteve as maiores remoções para todos os outros parâmetros estudados. O POA deste estudo pode não ter sido capaz de quebrar os compostos recalcitrantes a ponto de aumentar a biodegradabilidade do lixiviado. A adição de H_2O_2 aumentou a eficiência de remoção de todos os parâmetros analisados.

PALAVRAS-CHAVE: Lixiviado, Compostos Recalcitrantes, Processo Oxidativo Avançado, Ozônio, Peróxido de Hidrogênio.

INTRODUÇÃO

Os lixiviados de aterro sanitário podem ser definidos como o líquido proveniente da umidade natural e da água de constituição presente na matéria orgânica dos resíduos, dos produtos da degradação biológica dos materiais orgânicos e das águas de infiltração do sistema, somado a materiais dissolvidos ou suspensos que foram extraídos da massa de resíduos (LANGE e AMARAL, 2009). Este efluente deve ser coletado e tratado antes de ser disposto no meio ambiente.

O lixiviado possui compostos biodegradáveis e recalcitrantes. De acordo com Ferreira (2009), os compostos recalcitrantes são aqueles que resistem a biodegradação e tendem a persistir e acumular no ambiente. Tais

materiais não são necessariamente tóxicos aos microrganismos, mas simplesmente são resistentes ao ataque metabólico. Os compostos rapidamente biodegradáveis apresentam-se geralmente na forma solúvel consistindo de moléculas relativamente simples que podem ser utilizadas diretamente pelas bactérias. Já os compostos lentamente biodegradáveis e recalcitrantes apresentam-se geralmente na forma particulada, embora possa haver matéria orgânica solúvel de degradação lenta, consistindo de moléculas geralmente complexas.

Para Castilhos Jr. et al. (2006), a relação DBO/DQO sugere o estágio de degradação em que os resíduos e o lixiviado se encontram. Teoricamente, é possível dividir estes estágios de estabilidade dos aterros sanitários em função da relação DBO/DQO observada nos lixiviados, a saber: $DBO/DQO > 0,5$ indica um aterro novo e instável, com alta concentração de compostos biodegradáveis; $0,1 > DBO/DQO > 0,5$ indica um aterro moderadamente estável; $DBO/DQO < 0,1$ indica um aterro antigo e estável, contendo em sua maioria compostos recalcitrantes.

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são processos que envolvem a geração de radicais hidroxila (OH), o qual é um reativo agente oxidante (2,8 eV), e promove a degradação de inúmeros poluentes. Aken et al. (2011) afirmam que processos com ozonização (2,07 eV) alteram a estrutura molecular dos compostos recalcitrantes, convertendo-os em compostos que podem ser melhor assimilados biologicamente. Tizaoui et al (2007) e Cortez et al (2010) relatam que a eficiência do processo de ozônio pode ser aumentada com a adição de peróxido de hidrogênio ($O_3 + H_2O_2$).

O objetivo deste estudo foi avaliar o uso de ozônio e peróxido de hidrogênio como Processo Oxidativo Avançado, visando a remoção de compostos recalcitrantes em lixiviado bruto e tratado em lagoas de aterro sanitário de resíduos sólidos domésticos.

MATERIAIS E MÉTODOS

O sistema de tratamento instalado foi constituído de dois reatores de 500L (sendo 450L o volume útil de lixiviado), sendo empregado um reator de cada vez. O lixiviado tratado foi coletado na Estação de Tratamento de Lixiviado (ETLix) do aterro sanitário de resíduos sólidos domésticos do município de São Leopoldo/RS em dois pontos: entrada da ETLix, lixiviado considerado “Bruto” e saída do sistema de lagoas, chamado lixiviado “tratado”. Os ensaios tiveram duração de 96h, com amostragens diárias. Utilizou-se 4 variáveis para o estudo, sendo 2 tipos de lixiviado (bruto e tratado) e 2 tipos de tratamento (O_3 e $O_3 + H_2O_2$), as quais estão descritas no fluxograma da Figura 1.

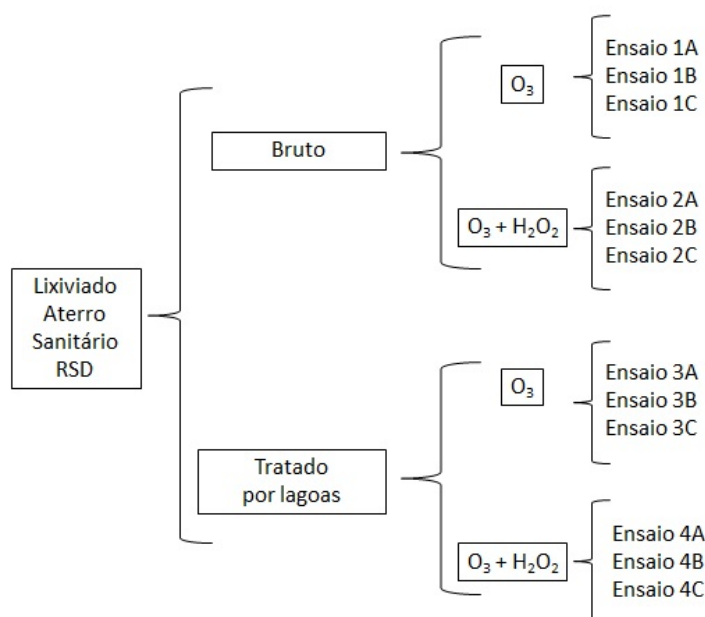


Figura 1: Fluxograma dos ensaios utilizando POA (O_3/H_2O_2) para tratar lixiviado.

A geração do ozônio ocorreu através do método corona, em que se concentra oxigênio do ar e aplica-se sobre ele uma descarga elétrica, formando ozônio. A concentração de ozônio foi de 29 mg O₃/L. Os ensaios com peróxido de hidrogênio (H₂O₂) utilizaram 1000 mg.L⁻¹ de H₂O₂. O sistema de tratamento utilizado pode ser visualizado na Figura 2.



Figura 2: Sistema de Geração e Transferência de Ozônio BRO3-PLUS.

A entrada do ozônio para o reator de lixiviado ocorreu através de uma mangueira conectada na saída do gerador de O₃ e no Venturi, utilizando bombas de recirculação (vazão de 7m³.h⁻¹) do lixiviado. O retorno do lixiviado para o reator, após receber ozônio, ocorreu através de uma tubulação perfurada, permitindo uma melhor homogeneização do ozônio no lixiviado.

Os parâmetros de monitoramento, os métodos empregados e a frequência de análise realizadas nas amostras de lixiviado estão descritos na Tabela 1. Quando não foi possível realizar a análise imediatamente após a coleta, as amostras foram preservadas conforme APHA (1995). Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Saneamento Ambiental da Unisinos.

Tabela 1: Parâmetros, Métodos de análises e Frequência das análises realizadas nas amostras de lixiviado.

Parâmetros Analisados	Método de Análise	Frequência
pH	Potenciométrico (SM 4500 H ⁺)	Diária
COT, CIT e CT	Deteção de CO ₂ , formada pelo detector de infravermelho não dispersivo de radiação focalizada (FR-NDIR) (SM 5310 B)	Diária
DQO	Refluxo fechado, método colorimétrico (SM 5220D)	Diária
DBO	Manométrico (SM 5210D)	0 h, 24 h e 96 h
Série de Sólidos	Gravimétrico (SM 2540B e E)	Inicial (0 h) e final (96 h)
Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂) residual	Iodométrico (UFMG) – Iodometric Titration; SAWER et al (1994)	Diária ou até não detectar
Temperatura ambiente e do lixiviado	Termômetro de mercúrio (SM 2550)	Diária

SM: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1995)

A fim de verificar se os ensaios do mesmo grupo podem ser considerados iguais e se houve diferença significativa entre os grupos de ensaios, estatística descritiva (média, desvio padrão e coeficiente de variação - CV) foram realizadas com as concentrações iniciais dos parâmetros para cada grupo (t = 0).

RESULTADOS

A Tabela 2 apresenta a média, o desvio padrão e o respectivo CV da caracterização inicial entre os lixiviado brutos e entre os lixiviado tratados por lagoas.

Tabela 2: Média, Desvio Padrão e CV para o tempo zero dos lixiviado brutos e tratados.

Parâmetro	Lixiviado Bruto			Lixiviado Tratado		
	Média	Desvio Padrão	CV	Média	Desvio Padrão	CV
DQO (mg.L ⁻¹)	2264	1795	79%	2771	619	22%
DBO (mg.L ⁻¹)	335	167	50%	380	112	29%
DBO/DQO	0,203	0,094	46%	0,142	0,043	30%
STV (mg.L ⁻¹)	1580	1212	77%	1838	387	21%
CT (mg.L ⁻¹)	1771	1335	75%	1719	272	16%
CI (mg.L ⁻¹)	895	658	74%	689	116	17%
COT (mg.L ⁻¹)	876	680	78%	1030	191	19%

Pode-se observar na Tabela 2 altos valores de CVs entre os ensaios que trataram lixiviado bruto e tratado, principalmente entre os lixiviados brutos, o que pode ter ocorrido pela mudança das estações do ano e características meteorológicas das datas de coleta. Através da Tabela 2 também pode-se verificar que os dois lixiviados possuem características recalcitrantes visto a relação DBO/DQO e pH característico de aterros antigos.

Após análise dos dados iniciais, os grupos tiveram que ser reajustados conforme a caracterização inicial dos mesmos. Este reajuste ocorreu através da retirada de 1 ensaio de cada grupo (1C, 2A, 3C e 4C) para que o CV do tempo 0h fosse menor que 20%. Portanto, para comparativo entre grupos, foi considerado duplicata de ensaios nas mesmas condições operacionais e com o mesmo lixiviado de entrada. A Tabela 3 mostra a eficiência de remoção para cada parâmetro para cada grupo.

Tabela 3: Eficiência de remoção dos Grupos 1, 2, 3 e 4 dos parâmetros DQO, DBO, STV, COT, CI e CT.

Grupo	DQO	DBO	STV	COT	CI	CT
G1	42%	8%	26%	29%	11%	20%
G2	56%	35%	37%	48%	20%	32%
G3	44%	19%	28%	36%	10%	20%
G4	47%	31%	36%	43%	5%	29%

Através da Tabela 3, pode-se observar que o G2 obteve os melhores percentuais de remoção para todos os parâmetros se comparado aos outros grupos. Isso pode ter ocorrido pois apesar de ter tratado lixiviado bruto, o G2 iniciou com as menores concentrações de todos os parâmetros (menos o CI) se comparado aos outros grupos – o que de fato faz com que o tratamento químico seja mais eficiente, bem como os valores de CI comecem maiores que o COT, o que também indicaria um tratamento químico ao lixiviado. A relação DBO/DQO deste grupo aumentou de 0,187 para 0,275. A relação DBO/DQO do G1 teve um aumento de 0,114 para 0,179, o que indica que o lixiviado continua com características recalcitrantes.

No G3 e no G4 a eficiência de remoção de CI foi baixa (10% para G3 e 5% para G4) e menor que no G1 e G2, quando esperava-se uma alta eficiência visto o tratamento químico ser indicado tanto para lixiviados tratados biologicamente, como para remoção de compostos recalcitrantes. A relação DBO/DQO final destes grupos (0,160 para G3 e 0,162 para G4) também foi menor do que a dos G1 e G2.

Em geral, a relação DBO/DQO não aumentou conforme esperado para o tratamento químico (POA). Uma relação DBO/DQO acima de 0,4, que é o valor considerado apropriado para um tratamento biológico não foi alcançada, o que também enfatizou as características recalcitrantes do lixiviado tratado.

Apesar de Wu et al. (2004) relatarem que a remoção de COT é limitada mesmo com altas doses de O_3 , aplicando $29 \text{ mg } O_3.L^{-1}$, as remoções obtidas neste estudo variaram de 29 a 48% para este parâmetro. Os autores conseguiram remoção de apenas 15% de COT aplicando $1,2 \text{ g } O_3.L^{-1}$ e tratando 4L de lixiviado.

Não foi observado aumento da DBO e sim remoção desta, o que pode indicar que os oxidantes utilizados neste estudo não foram capazes de quebrar os compostos recalcitrantes a ponto de aumentar a biodegradabilidade do lixiviado deste estudo.

As remoções de DQO encontradas para os grupos foram: 42% para o G1; 56% para o G2; 44% para o G3 e 47% para o G4. O parâmetro STV acompanhou o comportamento dos outros parâmetros de matéria orgânica. Ele obteve remoções maiores (aproximadamente 10% a mais) nos G2 e G4, os quais adicionaram H_2O_2 ao O_3 . Nos ensaios que utilizaram H_2O_2 (G2 e G4), não foi detectado H_2O_2 residual.

Silva, Dezotti e Sant'Anna Jr (2004), obtiveram resultados semelhantes de remoção de DQO, sendo a maior de 48%. Cabe ressaltar que estes autores trataram uma quantidade menor que 460 L (100 L) de lixiviado através de coagulação, floculação e ozonização e utilizaram uma concentração maior de O_3 ($3 \text{ g } O_3.L^{-1}$) do que a deste estudo.

Foram alcançados remoções de DQO maiores do que as do estudo de Tizaoui et al. (2007), os quais observaram aumento da eficiência de O_3 ao tratar 150 mL de lixiviado quando H_2O_2 (2 g.L^{-1}) foi adicionado ao processo. Os autores relataram que o uso de O_3 ($80 \text{ g } O_3.m^3.s^{-1}$) sozinho alcançou uma remoção de DQO de 27% após 60 minutos de ozonização, enquanto que a combinação de O_3 e H_2O_2 aumentou a remoção de DQO para 48%.

Os resultados nesse estudo também foram melhores do que aqueles apresentados por Cortez et al. (2010), os quais trataram, com uma dose de $112 \text{ mg } O_3.L^{-1}$, 1 L de lixiviado pré-tratado biologicamente com ajuste de pH para 7 e tempo de contato foi de 60 minutos. As eficiências máximas de DQO foram de 30% e de COT de 21%, enquanto que o G1 e o G3 obtiveram 42% e 44% de remoção de DQO e 29 e 36% de remoção de COT, respectivamente. Cortez et al. (2010) também adicionaram H_2O_2 a 200, 400 e 600 mg.L^{-1} e observaram que as eficiências de remoção aumentaram se comparado ao uso único de O_3 . Conforme a concentração de H_2O_2 aumentou, as remoções também aumentaram: DQO: 47, 57 e 63%; COT: 38, 50 e 53%, respectivamente. Já estas remoções ficaram próximas as remoções do G2 e G4, os quais adicionaram 1000 mg.L^{-1} de H_2O_2 aos 460 L de lixiviado tratados com $29 \text{ mg } O_3.L^{-1}$: 56 e 47% de DQO e 48 e 43% de COT, respectivamente. Isto pode indicar que, neste caso, ampliando-se a escala de tratamento 460 vezes e utilizando concentrações próximas de O_3 e H_2O_2 , os resultados podem ser semelhantes, mesmo as concentrações de entrada sendo maiores (G2: 1792 mg.L^{-1} de DQO e 679 mg.L^{-1} de COT; G4: 2949 mg.L^{-1} de DQO e 1115 mg.L^{-1} de COT).

Por fim, pode-se verificar que para todos os grupos houve maior remoção de COT do que de CI, quando esperava-se que a parte inorgânica (CI) tivesse melhores remoções com o uso do O_3 e H_2O_2 . A eficiência de todos os parâmetros (com exceção do CI no G4) aumentaram com a adição de H_2O_2 ao O_3 . Mesmo assim, estudos aprofundados dos resultados tornam-se necessários para verificar se há necessidade de adição de H_2O_2 ao tratamento, pelo fato do uso deste reagente acrescentar custos ao sistema de tratamento.

Goi, Veressinina e Trapido (2009) não indicam a adição de H_2O_2 ao O_3 para tratamento de lixiviado, visto que em seu estudo não houve aumento da remoção de DQO e nem aumento da biodegradabilidade do lixiviado. Além disso, o H_2O_2 também não aumentou a mineralização de carbono orgânico.

CONCLUSÕES

Em todos os ensaios houve baixa remoção de CI e maiores remoções de COT do que de CI, quando se esperava que a parte inorgânica tivesse melhores remoções com o uso do POA ($O_3/O_3 + H_2O_2$). Porém, o grupo que iniciou com a maior concentração de CI obteve as melhores remoções para todos os parâmetros;

O POA ($O_3/O_3 + H_2O_2$) foi mais eficiente no tratamento de lixiviados que tiveram as menores concentrações iniciais dos parâmetros;

A remoção de DBO e o pequeno aumento da DBO/DQO (a qual permaneceu abaixo de 0,5) pode ter indicado que não houve aumento da biodegradabilidade do lixiviado com a concentração de 29 mg O₃.L⁻¹ e a adição de 1000 mg H₂O₂.L⁻¹. Isto demonstra que o POA deste estudo pode não ter sido capaz de quebrar os compostos recalcitrantes a ponto de aumentar a biodegradabilidade do lixiviado;

Obteve-se altas remoções de DQO e COT do lixiviado, chegando até 56% e 48% para o G2, respectivamente, considerando o volume de 460 L de lixiviado tratado e a concentração de 29 mg O₃.L⁻¹ usados neste estudo;

A adição de H₂O₂ aumentou a eficiência de remoção de todos os parâmetros analisados, porém deve-se aprofundar o estudo dos resultados para verificar a necessidade de adição deste reagente visto o aumento causado nos custos do tratamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AKEN, Pieter Van; LAMBERT, Nico; DEGRÈVE, Jan; LIERS, Sven; LUYTEN, Jan. Comparison of Different Oxidation Methods for Recalcitrance Removal of Landfill Leachate. *Ozone: Science & Engineering*, v. 33, n. 4, 2011.
2. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA. AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, WATER ENVIRONMENT FEDERATION (Ed.). Standard methods for examination of water and wastewater. 19. ed. Washington: APHA, 1995.
3. CASTILHOS JÚNIOR, A. B. (Org.); FERNANDES, F.; FERREIRA, J. A.; JUCÁ, J. F. T.; LANGE, L. C.; GOMES, L. P.; PESSIN, N.; NETO, P. M. S.; ZANTA, V. M. Gerenciamento de Resíduos Sólidos Urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitários. Rio de Janeiro: ABES, 2006. 91p.
4. CORTEZ, S.; TEIXEIRA, P.; OLIVEIRA, R.; MOTA, M. Ozonation as polishing treatment of mature landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*. 182. p. 730-734, 2010.
5. FERREIRA, ChyntiaFantoni Alves. Estudo de 1 sistema biológico e físico para o tratamento de lixiviado estabilizado de aterro sanitário. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia Sanitária e Ambiental). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.
6. GOI, A.; VERESSININA, Y.; TRAPIDO, M. Combination of ozonation and the Fenton processes for landfill leachate treatment: evaluation of treatment efficiency. *Ozone: Science & Engineering*. v. 31. p. 28–36, 2009.
7. LANGE, Liséte Celina; AMARAL, Miriam Cristina Santos do. Geração e Características do Lixiviado. In: GOMES, Luciana Paulo (Org.). Estudos de caracterização e tratabilidade de lixiviados de aterros sanitários para as condições brasileiras. Rio de Janeiro: Abes, 2009. p. 26-59.
8. SAWER, C. N.; McCARTY, P. L.; PARKIN, G. F. *Chemistry for Environmental Engineers*. 4ed. New York: McGraw-Hill, 1994, 367 p.
9. SILVA, A.; DEZOTTI, M.; SANT'ANNA JR, G. Treatment and detoxification of a sanitary landfill leachate. *Chemosphere*, v. 55, p. 207-214, 2004.
10. TIZAOUI, C.; BOUSELMI, L.; MANSOURI, L.; GHRABI, A. Landfill leachate treatment with ozone and ozone/hydrogen peroxide systems. *Journal of Hazardous Materials*. v. 140, p. 316-324, 2007.
11. WU, J. J.; WU, C-C.; MA, H-W.; CHANG, C-C. Treatment of landfill leachate by ozone-based advanced oxidation processes. *Chemosphere*. v. 54,p. 997-1003, 2004.