



OXIDAÇÃO EM ÁGUA SUPERCRÍTICA: INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA DEGRADAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA E AMÔNIA DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

R. S. SYLLOS¹, A. P. J. SCANDELA¹, D. C. C. MARTINS¹, L. CARDOZO FILHO¹ e C. R. G. TAVARES¹

¹ Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: renansyllos@outlook.com

RESUMO – Os lixiviados gerados em aterros sanitários apresentam composição variada e complexa, o que dificulta o seu tratamento por um único processo. A técnica de oxidação em água supercrítica (OASc) tem sido eficiente para a degradação dos poluentes desse efluente; entretanto, tem sido verificada a formação de nitrogênio amoniacal total (N-NH₃) após esse processo. Diante disso, este estudo objetivou avaliar a influência da temperatura de OASc na remoção de N-NH₃ do lixiviado pré-tratado do aterro sanitário de Maringá-PR. A OASc foi realizada com pressão de 23 MPa, temperaturas de 600 e 700 °C e tempos espaciais de 31 e 32 s, respectivamente. A OASc, em ambas as temperaturas, se apresentou eficiente na despoluição do lixiviado, no entanto, não foi capaz de remover completamente o N-NH₃, embora o aumento de temperatura tenha favorecido a oxidação de compostos nitrogenados. Dessa forma, condições ainda mais severas de operação seriam necessárias para promover a completa remoção desse composto recalcitrante. Alternativamente, processos específicos poderiam ser adicionados sequencialmente a OASc como, por exemplo, a adsorção.

1. INTRODUÇÃO

No processo da decomposição dos resíduos sólidos nos aterros sanitários ocorre a geração de subprodutos em estado gasoso (biogás) e líquido (lixiviado). O lixiviado é um efluente com composição físico-química e microbiológica bastante complexa e variável, possuindo poluentes de difícil remoção (Kjeldsen *et al.*, 2002). Essas características evidenciam a sua necessidade de ser tratado antes do lançamento em corpos receptores.

Devido a essa complexidade e à baixa eficiência de processos únicos ou convencionais para sua degradação, alternativas avançadas de tratamento, combinadas ou não com outras técnicas, têm sido investigadas, como a oxidação em água supercrítica (OASc). Devido às altas taxas de transferências de massa e energia que ocorrem nas condições supercríticas de pressão e temperatura da água, isto é, 22,1 MPa e 374,1 °C, a OASc apresenta elevada eficiência de remoção de compostos orgânicos de efluentes diversos, incluindo lixiviados de aterros sanitários, em curtos tempos reacionais (Weijin e Xuejun, 2010).

A formação de nitrogênio amoniacal total (N-NH₃) durante a degradação de lixiviado pelo processo supercrítico foi recentemente verificada por nosso grupo de pesquisa (Scandelai

et al., 2018) e, diante disso, este estudo objetivou verificar a influência da temperatura supercrítica na remoção de N-NH₃ do lixiviado pré-tratado do aterro sanitário de Maringá-PR.

2. METODOLOGIA

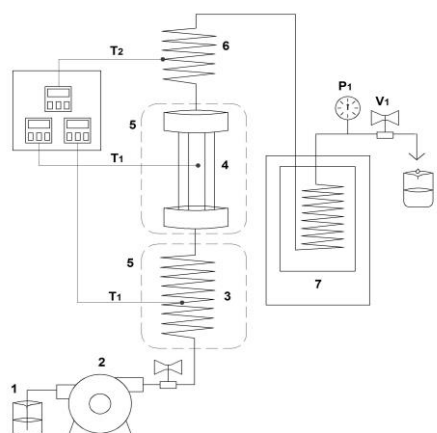
2.1. Coleta do Lixiviado

O lixiviado gerado no aterro sanitário de Maringá-PR é tratado no próprio aterro pelas técnicas convencionais de coagulação-floculação-sedimentação, degradação biológica e decantação. O efluente resultante desse processo (lixiviado pré-tratado - LPT) foi coletado na lagoa de decantação da estação de tratamento do local e armazenado a 4 °C até a sua caracterização e realização dos ensaios experimentais, conforme recomendado por APHA/AWWA/WEF (1998).

2.2. Tratamento do Lixiviado

Após caracterização físico-química, o LPT foi filtrado em papel quantitativo faixa branca JP40, para remoção de impurezas grosseiras que pudessem comprometer o sistema supercrítico. Posteriormente, foi submetido à degradação por OASc (Figura 1). O processo se iniciava pela sucção do LPT, contido em um reservatório (1), por uma bomba de alta pressão (Thar Process, P50) a 5,0 g min⁻¹ (2), sendo enviado ao pré-aquecedor (mantido a 250 °C) (3) e ao reator supercrítico (4), os quais eram envoltos por fornos bipartidos (5). Posteriormente, o fluido seguia para o trocador de calor (6) e para o condensador (7), o qual era refrigerado por um banho termostatzado mantido a 10 °C, permitindo o retorno do fluido ao estado líquido. O efluente tratado era coletado ao final do sistema (8) e analisado físico-quimicamente. As temperaturas do pré-aquecedor e do reator supercrítico eram controladas por meio de termopares (T1 e T2). A pressão do sistema era ajustada por uma válvula de contrapressão (V1) e monitorada por um manômetro (P1). Detalhes do sistema de OASc foram previamente descritos por Scandelai *et al.* (2018).

Figura 1 – Aparato experimental do processo de OASc. Adaptado de Scandelai *et al.* (2017).



As temperaturas do reator supercrítico foram mantidas em 600 ou 700 °C, a fim de avaliar a sua influência na remoção de matéria orgânica e amônia. A pressão foi mantida em

23 MPa e o tempo espacial (τ) foi calculado utilizando a Equação 1, adaptada de Van Bennekom *et al.* (2011), considerando: o volume geométrico do reator supercrítico (V_r , em cm^3); a densidade do fluido na temperatura e pressão de operação ($\rho_{T,P}$, em g cm^{-3}), obtida pelo *National Institute of Standards and Technology* (2018); o fluxo mássico de alimentação em temperatura e pressão ambiente, 25 °C e 101,325 kPa ($\phi_{m,SATP}$, em g min^{-1}); e a porosidade do leito do reator (ε).

$$\tau = \frac{V_r \times \rho_{T,P} \times \varepsilon}{\phi_{m,SATP}} \quad (1)$$

Para cada experimento, a vazão mássica (ϕ_m) era medida a cada 30 min, com o auxílio de uma balança analítica (Bel Engineering, L-12001) e obtidas utilizando a menor vazão permitida pela bomba de alta pressão. Na OASc, a 600 °C e 700 °C, as ϕ_m foram, respectivamente, de $4,65 \pm 0,05 \text{ g min}^{-1}$ e $4,49 \pm 0,14 \text{ g min}^{-1}$ (média \pm desvio), com τ de 31 e 32 s, respectivamente.

2.3. Caracterização do Lixiviado

A caracterização físico-química do lixiviado foi realizada tanto para o LPT quanto para o efluente resultante da OASc. Os valores de pH, condutividade elétrica (CE) e turbidez foram determinados por potenciometria utilizando, respectivamente, um pH-metro Digimed DM/20, um medidor multiparâmetro Hanna HI4522 e um turbidímetro portátil Digimed DMTU, de acordo com a metodologia dos equipamentos. A cor aparente e verdadeira foi quantificada por colorimetria em espectrofotômetro visível Hach DR-2010 (Hach Company, 1996, Método 8025). A demanda química de oxigênio (DQO) foi determinada em triplicata pelo método colorimétrico (APHA/AWWA/WEF, 1998, Método 5220D) utilizando um espectrofotômetro Hach DR-2010, com amostras previamente digeridas a 150 °C em um Hach COD-Reactor 45600. O carbono orgânico total (COT) foi analisado em triplicata pelo método de combustão a alta temperatura (APHA/AWWA/WEF, 1998) utilizando um analisador de COT Shimadzu TOC-L CSH. A determinação do nitrogênio amoniacal total (N-NH_3) ocorreu por potenciometria, utilizando um eletrodo seletivo de íons amônia (Thermo Scientific Orion 9512BNWP) e um medidor multi-parâmetro Thermo Scientific Orion 4-Star, de acordo com a metodologia do fabricante.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 estão apresentadas as características do LPT e após a oxidação pelo processo supercrítico.

Conforme apresentado na Tabela 1, foi verificado que, mesmo após tratamento por processos físicos, químicos e biológicos, o lixiviado não se enquadrou nos parâmetros de lançamento exigidos pelas legislações ambientais, em relação às concentrações de matéria orgânica, em termos de DQO, e amônia. Esse fato é decorrente da alta complexidade desse efluente e indica a necessidade de seu tratamento adicional. De acordo com Kylefors *et al.* (2003), a alta DQO ocorre devido à presença de compostos inorgânicos no lixiviado, como Fe(II), Mn(II), sulfeto, compostos nitrogenados e íons amônia e cloretos.

Tabela 1 – Características do lixiviado pré-tratado (LPT) e após OASc a 600 e 700 °C

Parâmetros	LPT	Limite para descarte	OASc 600°C	OASc 700°C
pH	7,8	5,0-9,0 ^a	7,3	6,9
Cor Aparente (mg Pt-Co L ⁻¹)	608	-	27	21
Cor Verdadeira (mg Pt-Co L ⁻¹)	351	-	16	20
Turbidez	18,3	-	1,6	1,4
DQO (mg L ⁻¹)	395	200 ^b	153	15
COT (mg L ⁻¹)	130	-	22	13
COT/DQO	0,3	-	0,1	0,9
CE (µS cm ⁻¹)	8065	-	824	703
N-NH ₃ (mg L ⁻¹)	25	20 ^a	104	82

Notas: Estabelecido pelas Resoluções (a) CONAMA n° 430 (Brasil, 2011) e (b) CEMA n° 070 (Paraná, 2009).

O processo de OASc a 600 °C foi eficiente para a degradação do lixiviado, promovendo altas reduções dos parâmetros de cor aparente (96%) e verdadeira (95%), turbidez (91%), COT (83%) e DQO (61%). Uma vez que a cor e a turbidez estão relacionadas com as concentrações de materiais dissolvidos e suspensos, respectivamente, e a CE com os sais do efluente, há a indicação de que estes compostos também foram removidos pela OASc. Por outro lado, o N-NH₃ teve a sua concentração aumentada após a OASc a 600 °C. Isso indica que os compostos nitrogenados presentes no lixiviado foram apenas parcialmente oxidados, formando a amônia que é subproduto recalcitrante intermediário nesse processo de oxidação.

A menor redução de DQO pela OASc a 600 °C indicou que ainda estavam presentes no lixiviado significativas concentrações de compostos inorgânicos e orgânicos nitrogenados, os quais também são oxidados na técnica analítica utilizada para o dimensionamento da DQO. Devido a isso, a remoção de material orgânico em processos de tratamento tem sido avaliada pela relação COT/DQO. Após elevação da OASc para 700 °C, essa relação se elevou, indicando que os compostos ainda presentes no lixiviado eram de natureza orgânica, provenientes de compostos carbonáceos.

Ao elevar a temperatura do sistema supercrítico para 700 °C, foi verificado pouco incremento na redução dos parâmetros avaliados, com exceção da matéria orgânica, representada pela DQO e pelo COT, os quais alcançaram remoções de 96% e 90%, respectivamente, em relação à concentração inicial do LPT. Além disso, o aumento da temperatura de OASc permitiu a degradação da amônia formada no processo, o que corrobora com a afirmação de Zou *et al.* (2014), os quais citam que, para uma completa degradação de compostos nitrogenados, são necessárias elevadas temperaturas e/ou tempo de reação. Nesse sentido, devido à complexidade do lixiviado, ainda seria necessário aumentar esses parâmetros para se alcançar uma qualidade no nível de lançamento em corpos hídricos.

4. CONCLUSÃO

O processo de OASc, em ambas as temperaturas, 600 e 700 °C, foi eficiente na degradação do lixiviado pré-tratado por processos convencionais no próprio aterro, com exceção do N-NH₃. O aumento de temperatura favoreceu a oxidação de compostos

nitrogenados; entretanto não foi suficiente para a sua completa transformação a N_2 . Dessa forma, condições ainda mais severas de operação do processo de OASc seriam necessárias para promover a completa redução desse composto recalcitrante e complexo. Alternativamente, o mesmo poderia ser removido por adsorção, utilizando materiais adsorventes específicos, como zeólitas.

5. REFERÊNCIAS

- APHA (American Public Health Association), AWWA (American Water Works Association), WEF (Water Environment Federation). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 20th ed. USA: APHA, 1998.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente). *Resolução n° 430, de 13 de maio de 2011*.
- HACH COMPANY. *Procedures Manual of Spectrophotometer DR/2010*. USA: Hach Company, 1996.
- KJELDSSEN, P. BARLAZ, M. A.; ROOKER, A. P.; BAUN, A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T. H. Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, v. 32, p. 297-336, 2002.
- KYLEFORS, K.; ECKE, H.; LAGERKVIST, A. Accuracy of COD test for landfill leachates. *Water Air Soil Pollut.*, v. 146, p. 153-169, 2003.
- NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (NIST). *NIST Standard Reference Database 69: NIST Chemistry WebBook*. U.S. Secr. Commer. behalf United States Am. URL <https://webbook.nist.gov/chemistry/>. Acesso em 13 jul. 2018.
- PARANÁ. CEMA (Conselho Estadual de Meio Ambiente). Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos - SEMA. *Resolução n° 070, de 01 de outubro de 2009*.
- SCANDELA, A. P. J.; CARDOZO FILHO, L.; MARTINS, D. C. C.; FREITAS, T. K. F. S.; GARCIA, J. C.; TAVARES, C. R. G. Combined processes of ozonation and supercritical water oxidation for landfill leachate degradation. *Waste Manage.*, v. 77, p. 466-476, 2018.
- SCANDELA, A. P. J.; F. B. MORO; M. G. LINHARES; MARTINS, D. C. C.; CARDOZO FILHO, L.; TAVARES, C. R. G. Oxidação em água supercrítica como tratamento complementar de lixiviado de aterro sanitário. In: Simpósio de Engenharia Química, VII, 2017, Maringá. *Anais...* Maringá: UEM, 2017.
- VAN BENNEKOM, J. G.; VENDERBOSCH, R. H.; ASSINK, D.; HEERES, H. J. Reforming of methanol and glycerol in supercritical water. *J. Supercrit Fluids*, v. 58, p. 99-113, 2011.
- WEIJIN, G.; XUEJUN, D. Degradation of landfill leachate using transpiring-wall supercritical water oxidation (SCWO) reactor. *Waste Manage.*, v. 30, p. 2103-2107, 2010.
- ZOU, D.; CHI, Y.; DONG, J.; FU, C.; NI, M. Supercritical water oxidation of MSW leachate: factor analysis and behavior of heavy metals. *Environ. Prog. Sustain. Energy*, v. 33, n. 4, p. 1117-1124, 2014.