

TRATAMENTO DO LIXIVIADO DO ATERRO SANITÁRIO DE MARINGÁ-PR POR PROCESSOS DE OZONIZAÇÃO E COMBINAÇÃO CATALÍTICA COM ÓXIDOS METÁLICOS (O_3/TiO_2 E O_3/ZnO)

A. P. J. SCANDELA¹, C. R. G. TAVARES¹, J. M. FRANCO¹, P. R. Z. DIAS¹ e B. L. CORSO¹

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

RESUMO – O lixiviado é um resíduo líquido de elevada carga orgânica, forte coloração e composição química variável, produzido pela decomposição química e microbiológica dos resíduos sólidos depositados em aterro sanitário e que necessita de tratamento adequado antes de seu descarte no corpo receptor. Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm se mostrado uma tecnologia eficiente no tratamento destes efluentes. A ozonização catalítica heterogênea surge como um novo tipo de oxidação avançada, processo que combina o ozônio com as propriedades adsorptivas e oxidativas de óxidos metálicos catalisadores em fase sólida, para realizar a mineralização dos poluentes orgânicos em temperatura ambiente. O presente trabalho objetivou avaliar o tratamento do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR por processos de O_3 , O_3/TiO_2 e O_3/ZnO com variação de pH e massas de catalisadores. Para realização dos tratamentos, utilizou-se um reator de ozonização e tempo de reação de 30 minutos. A eficiência dos tratamentos foi avaliada através da remoção dos parâmetros de cor verdadeira, turbidez, compostos que absorvem em 254 nm e DQO. Constatou-se que o tratamento T11 ($O_3 + 1,0$ g/L ZnO, pH 1) apresentou-se satisfatório, com maior remoção de cor verdadeira (98,24%), compostos que absorvem a 254 nm (92,22%) e DQO (64,58%). O tratamento T14 ($O_3 + 0,5$ g/L ZnO, pH Bruto) também foi atrativo, com 63% de remoção de DQO, tornando-se viável pelo menor consumo de catalisador e sem necessidade de correção de pH.

1. INTRODUÇÃO

O lixiviado, principal fonte de poluição em aterros sanitários, é uma matriz aquosa, de extrema complexidade, de coloração escura e odor desagradável (BAYRAM, 2012). Sua formação é realizada por digestão da matéria orgânica sólida, através da ação de exo-enzimas produzidas pelas bactérias. Estas enzimas solubilizam a matéria orgânica, para que esta possa ser assimilada pelas células bacterianas (COELHO *et al.*, 2002). Também podem ser gerados pela infiltração de água das chuvas que percolam através da massa de resíduos, carreando os produtos da decomposição biológica e os elementos minerais em dissolução (SOUZA, 2005). Sua composição pode variar de acordo com diversos fatores (características do aterro e do resíduo depositado, condições ambientais, variações climáticas e grau de estabilização) e apresenta altos teores de compostos orgânicos e inorgânicos, na forma dissolvida e coloidal (BAYRAM, 2012), substâncias de difícil biodegradação, que podem

causar consideráveis problemas ambientais necessitando, portanto, de coleta e tratamento adequados antes de ser lançado no ambiente.

Devido à sua complexidade, o tratamento do lixiviado por processos biológicos tem-se mostrado pouco eficiente. Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm sido considerados uma excelente alternativa para o tratamento destes efluentes e baseiam-se na geração do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), um poderoso agente oxidante, o qual pode promover a degradação de inúmeros poluentes em tempos bastante reduzidos (PACHECO e PERALTA-ZAMORA, 2004), transformando-os em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos. Os radicais ($\cdot\text{OH}$) podem ser gerados através das reações envolvendo oxidantes fortes como ozônio (O_3) e semicondutores, como dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de zinco (ZnO) (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). Segundo Silva (2008), o alto poder oxidante do ozônio é desejável porque diminui as concentrações e o tempo para desinfecção, propiciando economia na construção e operação das instalações, além de possuir vantagem na redução de cor.

Segundo EPA (1998), a formação ($\cdot\text{OH}$) pode ser intensificada na ozonização a partir da adição de catalisadores, removendo compostos refratários ao processo de ozonização convencional (ASSALIN e DURÁN, 2006). Dentre os inúmeros óxidos metálicos utilizados na ozonização catalítica heterogênea, tem-se o dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de zinco (ZnO) que, segundo Assalin e Durán (2006) e Naik e Fernandes (1999) apresentam alta atividade catalítica, não-tóxicos e de custo relativamente baixo.

Considerando o alto grau de complexidade do lixiviado de aterro sanitário e a baixa eficiência de processos convencionais de tratamento, o objetivo deste trabalho foi avaliar a remoção porcentual de DQO, cor verdadeira, turbidez e compostos que absorvem radiação UV-vis em 254 nm absorvidos a 254 nm do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR por processos de ozonização e combinação catalítica com óxidos metálicos (O_3/TiO_2 e O_3/ZnO), variando o pH e as massas dos catalisadores.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Substratos e Reagentes

As amostras de lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR foram coletadas do tanque de armazenamento pertencente à empresa responsável pelo seu tratamento e destinação final, já que o aterro sanitário não possui estação de tratamento local. As amostras coletadas foram armazenadas em galões de polietileno, conduzidas ao Laboratório de Gestão Controle e Preservação Ambiental (LGCPA) da UEM e, após a caracterização do efluente e testes de ozonização, foram armazenadas em refrigerador a 4°C, seguindo a descrição dos métodos de preservação e armazenagem das amostras líquidas estabelecidas na NBR 10007:2004 da ABNT.

Os catalisadores TiO_2 Anatase Cotiox KA-100 (Cosmo Chemical Co., Korea) e ZnO comercial (Betania Química, São Paulo) foram utilizados sem nenhum tratamento prévio. Os reagentes utilizados nas análises foram de grau analítico.

2.2. Caracterização do Lixiviado

O lixiviado utilizado nos estudos foi preliminarmente caracterizado através dos seguintes parâmetros: pH, cor verdadeira, turbidez, Demanda Química de Oxigênio (DQO) e compostos que absorvem radiação UV-vis em 254 nm.

2.3. Tratamentos

Para todos os tratamentos, utilizou-se um reator de ozonização construído a partir de uma coluna de acrílico transparente de 1,0 m de altura e 0,14 m de diâmetro interno, fixada em um suporte de aço com sistema de operação descontínuo (em batelada) e capacidade para 5 litros de lixiviado. A distribuição do fluxo de ozônio se dava por nove pedras porosas fixadas no fundo da coluna que possuía, em sua parte superior três aberturas, que permitiam a alimentação manual do lixiviado no reator, a saída do gás não absorvido pela massa líquida e a lavagem do reator. O tempo de reação foi de 30 minutos para cada condição experimental e todos os testes foram realizados em triplicata e em temperatura ambiente. Nos testes que envolviam as correções de pH utilizou-se NaOH (1 mol.L⁻¹) e HCL (1 mol.L⁻¹) e, quando necessário, o pH era corrigido a cada 10 minutos.

O sistema de fornecimento do O₃ consistia em um concentrador de O₂ da marca Millennium Resperonics (responsável por produzir oxigênio concentrado com alta pureza, a partir do ar ambiente) acoplado ao gerador de ozônio da Oxiclean Soluções Ambientais (responsável pela transformação do O₂ em O₃, por meio de descargas elétricas, conhecido como descarga corona). O concentrador de O₂ foi operado de acordo com a vazão de 4,0 L O₂/min (240 L O₂/h), gerando 3,98 g O₃/h.

A remoção porcentual (η) do parâmetro avaliado, foi determinada de acordo com a equação 1.

$$\eta (\%) = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) * 100 \quad (1)$$

Sendo: C_i a concentração do parâmetro no efluente bruto (sem tratamento prévio) e (C_f) a concentração do parâmetro no efluente tratado, em cada condição estabelecida.

Ozonização: Os testes de ozonização foram realizados no reator de acrílico, com volume fixo de lixiviado 5 litros para cada tratamento, sendo: T1 = O₃ em pH 4; T2 = O₃ em pH Bruto e T3 = O₃ em pH 11. Todos os tratamentos foram realizados em triplicada.

Ozonização catalítica com TiO₂: Os testes de ozonização foram realizados no reator de acrílico, com volume fixo de lixiviado 5 litros para cada tratamento, sendo: T4 = O₃ + 0,5 g/L TiO₂ em pH 4; T5 = O₃ + 1,0 g/L TiO₂ em pH 4; T6 = O₃ + 0,5 g/L TiO₂ em pH Bruto; T7 = O₃ + 1,0 g/L TiO₂ em pH Bruto; T8 = O₃ + 0,5 g/L TiO₂ em pH 11 e T9 = O₃ + 1,0 g/L TiO₂ em pH 11. Todos os tratamentos foram realizados em triplicada.

Ozonização catalítica com ZnO: Os testes de ozonização foram realizados no reator de acrílico, com volume fixo de lixiviado 5 litros para cada tratamento, sendo: T10 = O₃ + 0,5 g/L ZnO em pH 1; T11 = O₃ + 1,0 g/L ZnO em pH 1; T12 = O₃ + 0,5 g/L ZnO em pH 4,3; T13 = O₃ + 1,0 g/L ZnO em

pH 4,3; T14 = O_3 + 0,5 g/L ZnO em pH Bruto e T15 = O_3 + 1,0 g/L ZnO em pH Bruto. Todos os tratamentos foram realizados em triplicada.

2.4. Controles analíticos

A determinação de pH foi feita pelo método potenciométrico em pH-metro digital Digimed, modelo DM/2. A cor verdadeira foi determinada em espectrofotômetro, a um comprimento de onda de 455 nm pelo Método 8025 (HACH, 1996). A turbidez foi determinada em espectrofotômetro HACH modelo DR/2010 pelo Método 8237 (HACH, 1996), e os resultados expressos em FAU (Formazin Attenuation Unit), unidade de medição de turbidez, normalmente utilizada em espectrofotômetros e colorímetros, que indica a intensidade da luz transmitida em um ângulo de 180°. A determinação de DQO da amostra filtrada foi realizada de acordo com a metodologia descritas no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Método 5220D (APHA, 1998). A leitura dos compostos que absorvem radiação UV-vis em 254 nm foi realizada em um espectrofotômetro HACH LANGE, modelo DR/5000 pelo Método 10054 (HACH, 1996). Estes procedimentos foram utilizados tanto para caracterização das amostras de lixiviado, como para os controles dos tratamentos de ozonização.

3. RESULTADOS

3.1. Caracterização do Lixiviado

Os parâmetros de caracterização do lixiviado de aterro sanitário de Maringá- PR são apresentados na Tabela 1. As médias e os desvios padrões dos parâmetros do lixiviado bruto foram calculados a partir de dados obtidos em análises durante cinco dias aleatórios.

Tabela 1 – Caracterização do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR

	Parâmetro				
	pH	Cor Verdadeira (mg Pt/L)	Turbidez (FAU*)	Abs. 254 nm	DQO filtrada (mg.L ⁻¹)
Lixiviado Bruto	7,70	10980 ± 2893	1600 ± 756	54,660 ± 5,231	1918 ± 261

Nota: FAU = Formazin Attenuation Unit.

3.2. Ozonização

Os parâmetros analisados e as remoções percentuais dos testes de ozonização são apresentados na Tabela 2. As médias e os desvios padrões dos tratamentos com ozonização foram calculados a partir dos três dados obtidos pela realização em triplicata dos tratamentos. Observa-se na Tabela 2 que o tratamento T1 se destacou dos demais tratamentos, apresentando maior remoção percentual em todos os parâmetros avaliados: 96,33% de cor verdadeira, 89,69% da turbidez, 89,35% de compostos que absorvem radiação UV-vis em 254 nm e 44,02% de DQO. Apesar dos tratamentos T1, T2 e T3 apresentarem alta remoção de cor verdadeira, turbidez e compostos que absorvem radiação UV-vis

em 254 nm, todos apresentaram baixa remoção da matéria orgânica (DQO), o que sinaliza a baixa remoção porcentual da tratabilidade do lixiviado apenas por ozonização.

Tabela 2 – Parâmetros do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR após tratamento por ozonização

		Parâmetro							
		Cor Verdadeira (mg Pt/L)		Turbidez (FAU)		Abs. 254 nm		DQO filtrada (mg.L ⁻¹)	
Tratamento		Média	η (%)	Média	η (%)	Média	η (%)	Média	η (%)
T1	O ₃ - pH 4	403 ± 82	96,33	165 ± 42	89,69	5,820 ± 0,580	89,35	1074 ± 100	44,02
T2	O ₃ - pH Bruto	1178 ± 107	89,27	230 ± 19	85,63	6,592 ± 0,588	87,94	1329 ± 49	30,71
T3	O ₃ - pH 11	573 ± 177	94,78	477 ± 41	70,19	5,135 ± 0,643	90,61	1286 ± 96	32,95

Nota: η = remoção porcentual e FAU = Formazin Attenuation Unit.

3.3. Ozonização Catalítica com TiO₂

Os parâmetros analisados e as remoções porcentuais dos testes de ozonização catalítica com TiO₂ são apresentados na Tabela 3. As médias e os desvios padrões dos tratamentos de ozonização catalítica com TiO₂ foram calculados a partir dos três dados obtidos pela realização em triplicata de cada tratamento. Observa-se na Tabela 3 que, para a ozonização catalítica com TiO₂, houve uma grande variabilidade nas eficiências dos tratamentos. Para o parâmetro cor verdadeira, todos os tratamentos de ozonização utilizando o catalisador TiO₂ alcançaram redução maior que 92,6%, sendo a maior remoção obtida no tratamento T4 (95,42%). Para a turbidez, o tratamento T6 obteve maior remoção porcentual (88,13%), seguido dos tratamentos T4 (86,13%) e T7 (86,06%). Para os compostos que absorvem radiação UV-vis em 254 nm, todos os tratamentos com TiO₂ apresentaram alta remoção porcentual (acima de 89,5%), sendo que o melhor resultado foi obtido no tratamento T8, com remoção de 91,12%. Em relação à DQO da amostra filtrada, todos os tratamentos apresentaram remoção menor que 50% e máxima remoção foi obtida no tratamento T4 (46,03%), seguido pelo T5 (45,13%), evidenciando maiores remoções de matéria orgânica nos tratamentos ácidos. Nota-se também que, em quase todos parâmetros (exceto a turbidez), os tratamentos com menor massa de catalisador apresentaram melhor porcentual de remoção.

Tabela 3 – Parâmetros do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR após tratamento por ozonização catalítica com TiO_2

Tratamento	Parâmetro							
	Cor Verdadeira (mg Pt/L)		Turbidez (FAU)		Abs. 254 nm		DQO filtrada (mg.L ⁻¹)	
	Média	η (%)	Média	η (%)	Média	η (%)	Média	η (%)
T4 $\text{O}_3 + 0,5$ g/L TiO_2 pH 4	503 ± 52	95,42	222 ± 25	86,13	5,568 ± 0,592	89,81	1035 ± 84	46,03
T5 $\text{O}_3 + 1,0$ g/L TiO_2 pH 4	640 ± 143	94,17	292 ± 56	81,75	5,722 ± 0,651	89,53	1052 ± 86	45,13
T6 $\text{O}_3 + 0,5$ g/L TiO_2 pH Bruto	812 ± 108	92,60	190 ± 20	88,13	6,142 ± 0,600	88,76	1224 ± 84	36,19
T7 $\text{O}_3 + 1,0$ g/L TiO_2 pH Bruto	782 ± 97	92,88	223 ± 29	86,06	6,658 ± 0,607	87,82	1234 ± 22	35,63
T8 $\text{O}_3 + 0,5$ g/L TiO_2 pH 11	543 ± 151	95,05	385 ± 17	75,94	4,855 ± 0,634	91,12	1267 ± 134	33,96
T9 $\text{O}_3 + 1,0$ g/L TiO_2 pH 11	707 ± 226	93,56	455 ± 76	71,56	4,968 ± 0,591	90,91	1346 ± 89	29,82

Nota: η = remoção porcentual e FAU = Formazin Attenuation Unit.

3.4. Ozonização Catalítica com ZnO

Os parâmetros analisados e as remoções porcentuais dos testes de ozonização catalítica com ZnO são apresentados na Tabela 4. As médias e os desvios padrões dos tratamentos de ozonização catalítica com ZnO foram calculados a partir dos três dados obtidos pela realização em triplicata de cada tratamento. Através da Tabela 4, observa-se que os tratamentos de ozonização catalítica com ZnO apresentaram maior homogeneidade e maior remoção porcentual dos parâmetros que os tratamentos de O_3 e O_3/TiO_2 . O tratamento T11 ($\text{O}_3 + 1,0$ g/L ZnO, pH 1) apresentou maior redução nos parâmetros de cor verdadeira (98,24%), compostos que absorvem radiação UV-vis em 254 nm (92,22%) e DQO (64,58%), um indicativo de que seja o tratamento apropriado para o tratamento do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR. Entretanto, observa-se que o tratamento T14 ($\text{O}_3 + 0,5$ g/L ZnO, pH Bruto) também se mostrou muito atrativo, pois apresentou uma remoção de DQO maior que 63% em 30 minutos de tratamento e os porcentuais de remoção dos demais parâmetros também se aproximaram do T11 e com a vantagem da utilização de menor massa de catalisador e sem a necessidade de correção do pH do efluente. Observamos também que as remoções porcentuais dos

tratamentos com massas diferentes de catalisador foram muito aproximadas.

Tabela 4 – Parâmetros do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR após tratamento por ozonização catalítica com ZnO

		Parâmetro							
		Cor Verdadeira (mg Pt/L)		Turbidez (FAU)		Abs. 254 nm		DQO filtrada (mg.L ⁻¹)	
Tratamento		Média	η (%)	Média	η (%)	Média	η (%)	Média	η (%)
T10	O ₃ + 0,5 g/L ZnO pH 1	238 ± 28	97,83	43 ± 23	97,31	4,347 ± 0,681	92,05	941 ± 103	50,95
T11	O ₃ + 1,0 g/L ZnO pH 1	193 ± 2	98,24	192 ± 2	88,00	4,252 ± 0,581	92,22	679 ± 74	64,58
T12	O ₃ + 0,5 g/L ZnO pH 4,3	320 ± 24	97,09	53 ± 29	96,69	4,782 ± 0,579	91,25	1099 ± 25	42,67
T13	O ₃ + 1,0 g/L ZnO pH 4,3	367 ± 33	96,66	20 ± 3	98,75	5,025 ± 0,582	90,81	1044 ± 19	45,58
T14	O ₃ + 0,5 g/L ZnO pH Bruto	550 ± 10	94,99	163 ± 24	89,81	6,088 ± 0,636	88,86	705 ± 188	63,24
T15	O ₃ + 1,0 g/L ZnO pH Bruto	537 ± 92	95,11	273 ± 21	82,94	5,948 ± 0,724	89,12	992 ± 54	48,26

Nota: η = remoção porcentual e FAU = Formazin Attenuation Unit.

4. CONCLUSÃO

A ozonização catalítica do lixiviado de Maringá-PR mostrou-se mais eficiente na redução dos parâmetros analisados quando comparado à ozonização convencional. Os resultados obtidos demonstraram a possibilidade da redução de DQO acima de 63% em apenas 30 minutos pelos tratamentos T11 (O₃ + 1,0 g/L, ZnO, pH 1) e T14 (O₃ + 0,5 g/L ZnO, pH Bruto), acima do obtido pela ozonização convencional, um indicativo de que possam ser utilizados para o tratamento do lixiviado em estudo. A ozonização catalítica com ZnO forneceu melhores remoções porcentuais quando comparadas aos testes com TiO₂, evidenciando tratabilidade do lixiviado estudado pelo catalisador ZnO. Apesar dos benefícios, deve-se destacar que estes resultados são preliminares uma vez que, devido à grande variabilidade de composição do efluente durante o ano, faz-se necessário a realização de novos testes com o lixiviado de Maringá-PR a fim de se estabelecer uma relação entre as características deste efluente com a condição ótima de tratamento.

5. REFERÊNCIAS

- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 10007: Amostragem de resíduos sólidos*, 2004, 21 p.
- APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 20 ed. APHA: USA, 1998.
- ASSALIN, M. R.; DURÁN, N. Novas tendências para aplicação de ozônio no tratamento de resíduos: ozonização catalítica. *Revista Analytica*, n. 26, p. 76-86, 2006.
- BAYRAM, S. C. Y. *Remoção de matéria orgânica e nitrogênio de lixiviados de aterro sanitário. Tratamento por nitrificação/desnitrificação biológica e processos físico-químicos*. Tese de Doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil. 2012.
- COELHO, M. G.; SANTOS, L. P.; SANTOS, C. L. dos; ANDRADE, S. M. A. de. Utilização de processos oxidativos avançados (POAs) no tratamento de líquidos percolados provenientes do aterro sanitário de Uberlândia-MG/Brasil. *XXVIII Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, Cancún, México, 27 al 31 de octubre, 2002.
- EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Advanced Photochemical Oxidation Processes*, Handbook, Washington, U.S., 1998
- HACH Company. *Procedures Manual of Spectrophotometer DR/2010*, Method 8025, 1996.
- HACH Company. *Procedures Manual of Spectrophotometer DR/2010*, Method 8237, 1996.
- HACH Company. *Procedures Manual of Spectrophotometer DR 5000*, Method 10054, 1996.
- NAIK, S. P.; FERNANDES, J. B. Temperature programmed desorption studies on a new active zinc oxide catalyst. *Thermochimica Acta*, v. 332, p. 21-25, 1999.
- PACHECO, J. R.; PERALTA-ZAMORA, P. G. Integração de processos físico-químicos e oxidativos avançados para remediação de percolado de aterro sanitário (chorume). *Eng. Sanit. Ambient.*, v. 9, n. 4, p. 306-311, 2004.
- SILVA, G. H. R da. *Formação de aldeídos e trihalometanos da desinfecção por ozonização, cloração e ozonização/cloração de efluente de tratamento anaeróbio de esgoto sanitário*. Tese de Doutorado, EESC/USP, São Carlos, SP, Brasil, 2008.
- SOUZA, G. de. *Monitoramento de parâmetros qualitativos e quantitativos de líquidos percolados de aterros sanitários – estudo em piloto experimental*. Dissertação de Mestrado, UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 2005.
- TEIXEIRA, C. P. de A. B.; JARDIM, W. de F. Processos oxidativos avançados – conceitos teóricos. *Caderno Temático*, v. 3, UNICAMP, Campinas, SP, 2004.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao PROAP e a CAPES pelo financiamento do projeto e pela concessão de bolsa.