

## **PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS: REMOÇÃO DE METAIS EM LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO COM $O_3$ , $O_3/TiO_2$ e $O_3/ZnO$**

B. L. CORSO<sup>1</sup>, A. P. J. SCANDELA<sup>1</sup>, C. R. G. TAVARES<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química  
E-mail para contato: beatrizlcorso@gmail.com

**RESUMO** – O monitoramento dos níveis de metais pesados de lixiviados gerados em aterros sanitários é um importante instrumento de gestão ambiental, pois sua presença em corpos d'água pode afetar os seres vivos, podendo ser diretamente tóxico aos organismos ou bioacumulado. O presente trabalho objetivou avaliar a eficiência da ozonização e ozonização catalítica ( $O_3/TiO_2$ ,  $O_3/ZnO$ ) na remoção de metais pesados (Ag, Cd, Mn, Ni, Pb, Ti e Zn) presentes no lixiviado gerado no aterro sanitário de Maringá-PR. A eficiência dos tratamentos foi avaliada por meio das remoções percentuais de metais e seu enquadramento na Resolução nº 430/2011 do CONAMA. Os tratamentos por ozonização e combinação com  $TiO_2$  apresentaram altas remoções para todos os metais analisados, porém o tratamento por meio de ozonização catalítica com  $ZnO$  não foi eficiente para atender o que preconiza a legislação para os metais manganês e zinco.

### **1. INTRODUÇÃO**

Os resíduos sólidos urbanos (RSU) depositados em aterros sanitários são submetidos à transformações físicas, químicas e biológicas, gerando o lixiviado - um líquido de coloração escura e odor desagradável formado pela decomposição anaeróbia da matéria orgânica dos RSU, somado à água da chuva que percola os aterros (Bila *et al.*, 2005). Segundo Renou *et al.* (2008), o lixiviado pode conter grande quantidade de matéria orgânica biodegradável e compostos refratários à biodegradação (como compostos húmicos), nitrogênio amoniacal, metais pesados, compostos organoclorados e sais inorgânicos. A concentração de metais pesados no lixiviado depende, principalmente, das propriedades dos resíduos sólidos depositados e da estabilidade do aterro sanitário (Slack *et al.*, 2005; Zhang *et al.*, 2013).

O estudo dos metais pesados no lixiviado e em outros efluentes vem sendo considerado prioritário nos programas de promoção à saúde em escala mundial, uma vez que todas as formas de vida podem ser afetadas de algum modo pela sua presença (Celere *et al.*, 2007), pois quando presente em um corpo hídrico, pode ser tóxico aos organismos que ali vivem ou ser bioacumulado, tendo seu efeito potencializado ao longo da cadeia alimentar, mesmo se descartado em concentração reduzida, podendo trazer dano ao ecossistema (Braga *et al.*, 2005).

Vários processos de tratamentos físico-químicos vêm sendo empregados no tratamento de efluentes industriais e domésticos, porém quando se tem um efluente de difícil degradação, como é o caso do lixiviado, é necessária a utilização de outros recursos. Neste sentido os

Processos Oxidativos Avançados (POA) vêm se mostrando eficiente no tratamento desses efluentes, pois envolvem a geração do radical hidroxil ( $\bullet\text{OH}$ ), oxidante eficiente da destruição de moléculas orgânicas (Coelho *et al.*, 2012). Trabalhos apontam que a produção do  $\bullet\text{OH}$  pode ser intensificada pela adição de catalisadores, como os óxidos metálicos (EPA, 1998).

Neste contexto, o objetivo desse estudo foi avaliar a eficiência dos POA ozonização ( $\text{O}_3$ ) e ozonização catalítica ( $\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ,  $\text{O}_3/\text{ZnO}$ ) na remoção de metais pesados presentes no lixiviado gerado no aterro sanitário de Maringá-PR.

## **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1. Sistema de Ozonização e Tratamentos**

Os experimentos foram realizados em um sistema de ozonização constituído por um reator em coluna, um concentrador de oxigênio ( $\text{O}_2$ ) e um gerador de ozônio ( $\text{O}_3$ ). O reator foi operado descontinuamente (batelada) e a distribuição de  $\text{O}_3$  se deu por placas porosas fixadas na base da coluna. O sistema de fornecimento do  $\text{O}_3$  consistiu de um concentrador de  $\text{O}_2$  (responsável por produzir oxigênio concentrado com alta pureza, a partir do ar ambiente) acoplado ao gerador de  $\text{O}_3$  (responsável pela transformação do  $\text{O}_2$  em  $\text{O}_3$ , por meio de descargas elétricas). O concentrador de  $\text{O}_2$  foi operado com vazão de  $4 \text{ L O}_2 \text{ min}^{-1}$ , gerando  $3,98 \text{ g O}_3 \text{ h}^{-1}$ . Para cada ensaio foi utilizado um volume fixo de 5 litros de lixiviado e tempo de reação de 90 minutos. Os tratamentos utilizados foram:  $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_3 + 0,5 \text{ g TiO}_2 \text{ L}^{-1}$  e  $\text{O}_3 + 0,5 \text{ g ZnO L}^{-1}$ , todos com o pH original do efluente, próximo do neutro.

### **2.2. Coleta, Preservação e Caracterização do Lixiviado**

As amostras de lixiviado foram coletadas no tanque de armazenamento de lixiviado, instalado no aterro sanitário de Maringá-PR e conduzidas ao Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental (LGCPA) da Universidade Estadual de Maringá (UEM), no qual os ensaios foram realizados. Preliminarmente foram determinadas as concentrações dos metais prata (Ag), cádmio (Cd), manganês (Mn), níquel (Ni), chumbo (Pb), titânio (Ti) e zinco (Zn), presentes no lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR. Estes procedimentos foram utilizados tanto para caracterização das amostras de lixiviado bruto como para os controles dos tratamentos de ozonização e ozonização catalítica. As concentrações dos metais dos lixiviados bruto e tratados foram comparadas às estabelecidas pela Resolução nº 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), a qual define os valores máximos permitidos para concentração de metais no lançamento de efluentes líquidos.

### **2.3. Controles Analíticos**

Para determinação dos metais, as amostras foram preliminarmente concentradas em chapa aquecedora, com a adição de 12 mL de mistura digestora para cada 100 mL de amostra. A solução digestora de metais foi preparada com 500 mL de água deionizada, 500 mL de ácido clorídrico concentrado PA e 182,2 mL de ácido nítrico concentrado PA. A leitura dos metais foi realizada em Espectrômetro Varian, modelo SPECTRA 240 FS, pela técnica de espectroscopia de absorção atômica (APHA, 1998 – Método 3111).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta as concentrações de metais determinadas no lixiviado bruto e seus valores máximos permitidos pela Resolução nº 430/2011 do CONAMA. Vale ressaltar que a legislação nacional não apresenta limite para lançamento do metal Ti.

Por meio dos resultados obtidos, observa-se que o teor de metais presentes no lixiviado bruto é inferior ao limite estabelecido para a maioria dos metais, com exceção do manganês (Mn). Vários estudos indicam que lixiviados provenientes de aterros sanitários de resíduos domésticos normalmente apresentam baixas concentrações de metais pesados (Christensen *et al.*, 2001; Silva, 2002; Telles, 2010; Morais, 2005).

A alta concentração de Mn pode ser responsável pela cor escura do lixiviado, pois a presença do Mn pode influenciar na coloração do efluente (Von Sperling, 2014) ou pode estar relacionada à presença de alguns materiais aterrados (como aço, baterias, palitos de fósforo, porcelanas, ligas metálicas, tintas e fertilizantes) (Celere *et al.*, 2007), que se solubilizam na forma de  $Mn^{+2}$  e  $Mn^{+4}$ , forma mais solúvel e menos solúvel, respectivamente, do metal manganês (Nagashima, 2009).

Tabela 1 – Concentração de metais no lixiviado bruto comparados aos limites estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 430/2011

Metal	Lixiviado Bruto	CONAMA 430/11
	ppm	ppm
Ag	0,014	0,1
Cd	nd	0,2
Mn	6,684	1,0
Ni	0,141	2,0
Pb	0,144	0,5
Ti	0,819	-
Zn	0,161	5,0

Nota: nd = não detectado pelo equipamento; ppm= parte por milhão.

Como é possível observar na Tabela 2, após o tratamento por ozonização, a concentração de todos os metais analisados presentes no lixiviado tratado foi inferior ao limite estabelecido pela Resolução nº 430/2011 do CONAMA, inclusive a concentração de Mn, que estava inicialmente acima da faixa. Os metais cujas remoções percentuais se destacaram neste tratamento foram o manganês (85,7%), o chumbo (90,3%) e o titânio (76,7%).

Tabela 2 – Concentração de metais no lixiviado após o processo de ozonização

<b>Tratamento O<sub>3</sub></b>		
Metal	ppm	% de remoção
Ag	0,009	37,1
Cd	nd	nd
Mn	0,955	85,7
Ni	0,112	20,7
Pb	0,014	90,3
Ti	0,191	76,7
Zn	0,067	58,1

Nota: nd = não detectado pelo equipamento; ppm= parte por milhão.

A Tabela 3 apresenta os resultados encontrados para a redução da concentração dos metais no lixiviado após processo de ozonização catalítica com TiO<sub>2</sub>. Assim como no tratamento por ozonização, a concentração de todos os metais analisados foi inferior ao limite estabelecido pela legislação. Neste tratamento, as maiores remoções percentuais foram alcançadas para os metais manganês e chumbo, 81,4% e 96,1%, respectivamente.

Tabela 3 – Concentração de metais no lixiviado após o processo de ozonização catalítica com TiO<sub>2</sub>

<b>Tratamento O<sub>3</sub> + 0,5 g/L TiO<sub>2</sub></b>		
Metal	ppm	% de remoção
Ag	0,007	50,0
Cd	nd	nd
Mn	0,994	81,4
Ni	0,118	16,2
Pb	0,006	96,1
Ti	0,410	49,9
Zn	0,125	22,1

Nota: nd = não detectado pelo equipamento; ppm= parte por milhão.

Como mostra a Tabela 4, os resultados de remoção alcançados para os metais, após o tratamento por ozonização catalítica com ZnO, foram satisfatórios, com exceção daquelas alcançadas para a remoção dos metais Mn e Zn, cujos valores após tratamento ficaram acima do limite estabelecido pela legislação.

Apesar da remoção do Mn ter sido alta, sua concentração ficou acima do estabelecido na legislação ( $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ ), porém bem próxima deste limite, podendo estar associado a algum possível erro de análise. O grande aumento na concentração de Zn, em relação ao lixiviado bruto, pode ser resultado da utilização do óxido de zinco (ZnO) como catalisador, uma vez que nos demais tratamentos o valor deste metal se manteve dentro do limite estabelecido pelo CONAMA. Com relação ao tratamento por ozonização catalítica com ZnO os maiores valores de remoções percentuais foram para o chumbo (83,5%), o titânio (79,0%) e o manganês (84,0%).

Tabela 4 – Concentração de metais no lixiviado após o processo de ozonização catalítica com ZnO

Tratamento $\text{O}_3 + 0,5 \text{ g/L ZnO}$		
Metais	ppm	% de remoção
Ag	0,006	58,6
Cd	nd	nd
Mn	1,068	84,0
Ni	0,110	22,2
Pb	0,024	83,5
Ti	0,172	79,0
Zn	31,020	-

Nota: nd = não detectado pelo equipamento; ppm= parte por milhão.

## 4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos permitem concluir que os tratamentos por ozonização e ozonização catalítica com  $\text{TiO}_2$ , sob as condições propostas, foram bastante eficientes na remoção de todos os metais analisados, com destaque para a remoção de Mn e Pb. A ozonização catalítica com ZnO, apesar de apresentar elevada remoção para a maioria dos metais, enquadrando-os nos limites permitidos, aumentou a concentração de Zn em relação ao lixiviado bruto.

## 5. REFERÊNCIAS

- 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.
- BILA, D. M.; MONTALVÃO, A. F.; SILVA A. C.; DEZOTTI, M. Ozonation of a landfill leachate: evaluation of toxicity removal and biodegradability improvement. *J. Hazard. Mater.*, v. B117, p. 235-242, 2005.

- BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G. L.; MIERZWA, J. C.; BARROS, M. T. L. de.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. *Introdução à engenharia ambiental*. 2ª ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.
- CELERE, S. M.; OLIVEIRA, A. S.; TREVILATO, T. M. B.; SEGURA-MUÑOS, S.I. Metais presentes no chorume coletado no aterro sanitário de Ribeirão Preto, São Paulo, Brasil, e sua relevância para saúde pública. *Cad. Saúde Pública*, Rio de Janeiro, v. 23, n. 4, p. 939-947, 2007.
- CHRISTENSEN, T. H.; KJELDSSEN, P.; BJERG, P. L.; JENSEN, D. L.; CHRISTENSEN, J. B.; BAUN, A.; ALBRECHTSEN, H.-J.; HERON, G. Biochemistry of landfill leachate plumes. *Appl. Geochem.*, v. 16, p. 659-718, 2001.
- COELHO, M. G.; SANTOS, L. P.; SANTOS, C. L.; ANDRADE, S. M. A. *Utilização de processos oxidativos avançados (POAs) no tratamento de líquidos percolados provenientes do aterro sanitário de Uberlândia-MG/Brasil*. In: Anais do XXVIII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, Cancún, 2002.
- CONAMA – CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. *Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011*. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do CONAMA.
- EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Advanced Photochemical Oxidation Processes*, Handbook, Washington, U.S., 1998.
- MORAIS, J. L. *Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário*. Tese (Doutorado em Química), UFPR, Curitiba, PR, 2005.
- RENOU, S.; GIVAUDAN, J. G.; POULAIN, S.; DIRASSOUYAN, F.; MOULIN, P. Landfill leachate treatment: review and opportunity. *J. Hazard. Mater.*, v. 150, p. 468–493, 2008.
- SILVA, A. C. *Tratamento do percolato de aterro sanitário e avaliação da toxicidade do efluente bruto e tratado*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2002.
- SLACK, R. J.; GRONOW, J. R.; VOULVOULIS, N. Household hazardous waste in municipal landfills: contaminants in leachate. *Sci. Total Environ.*, v. 337, p. 119–137, 2005.
- TELLES, C. A. S. *Processos combinados para o tratamento de lixiviado de aterro sanitário*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2010.
- VON SPERLING, M. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*. 4 ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2014.
- ZHANG, Q.-Q.; TIAN, B.-H.; ZHANG, X.; GHULAM, A.; FANG, C.-R.; HE, R. Investigation on characteristics of leachate and concentrated leachate in three landfill leachate treatment plants. *Waste Manage.*, v. 33, p. 2277–2286, 2013.