

III-204 - PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO PARA O TRATAMENTO DE LIXIVIADO GERADO EM ATERROS DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS

Maria Monize de Moraes

Engenheira Agrícola e Ambiental pela Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE). Tecnóloga em Gestão Ambiental pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Pernambuco (IFPE). Mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE). Doutoranda do Programa de Pós-Graduação em Eng. Civil da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

Geysiane Augusta de Moraes

Aluna do curso de Engenharia Agrícola e Ambiental da Universidade Federal Rural de Pernambuco.

Luiz Carlos Zoby Junior

Possui especialidade em Fluidos de Perfuração, Completação e Estimulação pela UFRN (2012), Mestre em Engenharia Química pela UFPE na área ambiental (2011) e graduado em Engenharia Química pela UFPE (2008). Aluno de Doutorado do PPG em Engenharia Química pela UFPE.

Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti

Possui graduação (2005), Mestrado (2008) e Doutorado (2012) em Engenharia Química pela UFPE. Atualmente é Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Química da UFPE. Trabalha com pesquisa relacionada ao desenvolvimento de processos físico-químicos aplicados aos tratamentos de efluentes e resíduos e tem experiência nas áreas de adsorção, oxidação avançada e cromatografia instrumental.

Maurício Alves da Motta Sobrinho⁽¹⁾

Engenheiro Químico pela Universidade Católica de Pernambuco (UNICAP), mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) e doutor em Engenharia de Processos pelo Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL) França. Atualmente é Professor Associado do Departamento de Eng. Química da UFPE, Coordenador do PPG Eng. Química e professor do PPG Eng. Civil da UFPE. Pesq. 2 CNPq.

Endereço⁽¹⁾: Departamento de Engenharia Química da UFPE. Rua Prof. Arthur de Sá, s/n – Cidade Universitária – Recife – PE – 50.740-521 - e-mail: mottas@ufpe.br

RESUMO

A quantidade e as características qualitativas dos RSU podem variar de acordo, principalmente, com aspectos culturais, sociais, econômicos e climáticos. O tipo mais comum de destinação final de RSU no Brasil é a deposição sobre o solo, que pode ser de três formas, a saber: vazadouros a céu aberto ou lixões, aterro controlados ou aterros sanitários. Seja qual for a forma, durante a degradação haverá a formação dos lixiviados, possuem altas concentrações de substâncias orgânicas e inorgânicas com elevado potencial poluidor de águas subterrâneas e superficiais. Este trabalho teve por objetivo mostra a variabilidade da composição do lixiviado de aterros do estado de Pernambuco, assim como avaliar a degradação dos mesmos pelo processo foto-Fenton. Foram coletados lixiviados dos aterros das cidades de Igarassu, Altinho e Garanhuns. Inicialmente realizou-se uma caracterização físico-química, para, em seguida, serem realizados os ensaios de oxidação com radiação solar utilizando o reagente de Fenton. Após os ensaios de tratamento foram realizados os estudos de toxicidade. Pôde-se inferir que o tratamento Foto-Fenton é eficaz na remoção da DQO e de outros parâmetros do lixiviado. Através dos ensaios de toxicidade observou-se que ainda não foi atingida a mineralização total do efluente. Para tanto, novos ensaios serão realizados.

PALAVRAS-CHAVE: Lixiviados, Aterros Sanitários Urbanos, POA, foto Fenton.

INTRODUÇÃO

O lixiviado é o produto de água que se infiltrou através de depósitos de resíduos com os produtos da decomposição microbiana no aterro de resíduos sólidos, conteúdo, assim, inúmeros poluentes (BRENANN et al., 2016). Em aterros de resíduos sólidos urbanos, o lixiviado é advindo de líquidos de origem externa (precipitação, escoamento superficial, águas subterrâneas e outras fontes que possam existir), que se mistura com a água que é gerada na degradação microbiana e da umidade inicial dos resíduos, que percola através das camadas do aterro (MANNARINO et al., 2013).

Um dos grandes desafios encontrados no desenvolvimento de projetos de aterros sanitários é com relação ao tratamento da fração líquida gerada na decomposição biológica dos resíduos sólidos, devido a grande geração, composição bastante variada e elevado potencial poluidor. Esse potencial de causar degradação ao meio biótico e antrópico está relacionado com os elevados valores de carga orgânica e sólidos em suspensão.

Existem diversas técnicas que são aplicadas ao tratamento do lixiviado. Em geral, as técnicas utilizadas no tratamento de lixiviados são as baseadas em processos biológicos (JUCÁ, 2002; SARRIA *et al.*, 2002; GOGATE; PANDIT, 2004; MORAVIA; LANGE; AMARAL, 2011). Mas, lixiviados de aterros sanitários podem conter substâncias orgânicas recalcitrantes e/ou não biodegradáveis, desse modo sistemas biológicos podem não ser eficientes (CHO; HONG; SUK-IN HONG, 2002; LOPEZ *et al.*, 2004).

Além dos sistemas biológicos existem as técnicas de tratamento físico-químico, que, em geral, são divididas pelos métodos que apenas separam o poluente e os que destroem os poluentes. Os processos Oxidativos Avançados (POA) são técnicas que atuam na destruição dos poluentes.

Esses processos atuam na degradação de poluentes a partir da geração de radicais livres durante a reação, principalmente o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Esses radicais altamente reativos atacam o composto orgânico levando à sua oxidação completa, produzindo CO_2 e H_2O , ou sua oxidação parcial. Esse processo também é importante por promover um aumento da biodegradabilidade do poluente (LIU *et al.*, 2015; MORAVIA; LANGE; AMARAL, 2011), sendo possível a aplicação de um tratamento biológico para remoção.

O presente trabalho tem como objetivo mostrar a composição físico-química, no que se refere a pH, cor, turbidez, condutividade, demanda química de oxigênio (DQO), nitrato, nitrogênio amoniacal e a série de sólidos (totais, voláteis totais e fixos totais), de lixiviados gerados nos aterros sanitários, situados no estado de Pernambuco e avaliar a eficiência de remoção da Demanda Química de Oxigênio (DQO), através do tratamento por Foto-Fenton.

METODOLOGIA

O presente trabalho foi desenvolvido nos aterros sanitários situados nas cidades de Igarassu, Altinho e Garanhuns, no estado de Pernambuco.

Coleta de Dados

Para caracterização físico-química dos lixiviados gerados nos aterros de resíduos sólidos estudados nessa pesquisa, foram realizadas visitas aos locais, no período de Março/2016 a Julho/2016. As coletas foram realizadas na caixa de areia dos aterros que possuíam Estação de Tratamento de Lixiviado (ETL) e nos que não possuíam, foram coletados em poços centrais situados na parte inferior das células de resíduos sólidos (Figura 1). A técnica utilizada na coleta foi a descrita pela CETESB (1998).

Após a coleta, todas as amostras foram acondicionadas em bombonas plásticas e armazenadas em freezer, local como mínima exposição ao ar, a aproximadamente 4°C , para que suas características inerentes fossem preservadas.



Figura 1. Coleta de lixiviado. Fonte: Dados da pesquisa

Caracterização Físico-Química

Para todas as amostras de lixiviado, os parâmetros físico-químicos analisados foram: pH, Cor, Turbidez, Condutividade, DQO, Nitrato, Nitrogênio Amoniacal e Série de Sólidos. Na caracterização dos parâmetros citados, foram utilizados os procedimentos metodológicos estabelecidos *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005) (Tabela 1). Todos os parâmetros analisados para caracterização dos lixiviados, foram executados nos laboratórios de Análise de Efluente do Grupo de Processos e Tecnologias Ambientais (GPTA), pertencente a Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

Tabela 1 - Parâmetros utilizados na caracterização das amostras de lixiviado

PARÂMETROS	UNIDADE	TÉCNICA ANALÍTICA	REFERÊNCIA
pH	-	Método Eletrométrico	SMEWW 4500B
Cor	Hazen	Fotocolorimétrico	SMEWW2120 C
Turbidez	NTU	Nefelométrico	SMEWW 2130 B
Condutividade	mS/m	Condutância elétrica	SMEWW2510 B
DQO	mg/L	Colorimétrico (Digestão com K ₂ Cr ₂ O ₇)	SMEWW 5220 C
DBO	mg/L	Manométrico	Adaptado do SMEWW 5210
Nitrato	mg/L	Fotométrico	SMEWW 4500 NO ₃ - D
Nitrogênio Amoniacal	mg/L	Fotométrico	SMEWW 4500 NH ₃ - D
Série de Sólidos	mg/L	Gravimétrico	Adaptado do SMEWW 2540 B, 2540 D

Fonte: Dados da pesquisa

Foto-Fenton (Fe²⁺/H₂O₂/UV)

O processo oxidativo avançado (POA) utilizado para o tratamento dos lixiviados foi o foto-Fenton, em escala de bancada e utilizando-se a radiação solar. Todas as análises foram realizadas em duplicata.

Em cada análise foram utilizados 100 mL do lixiviado bruto e os reagentes utilizados nas análises foram: o peróxido de hidrogênio líquido (H₂O₂) com concentração de 50% (v/v) da marca Evonik Brasil (nome comercial Hyprox); sulfato ferroso heptahidratado (FeSO₄.7H₂O) sólido da marca VETEC; ácido sulfúrico P.A (para ajuste do pH), com pureza mínima 98,5%; hidróxido de sódio (ajuste do pH) 3,0M. No processo foi utilizada a radiação solar.

A concentração de peróxido de hidrogênio inserida no processo foi calculada a partir da DQO do lixiviado bruto, utilizando o fator de multiplicação 2,125 g de H₂O₂ para cada g de DQO. A concentração de sulfato ferroso heptahidratado foi calculada a partir da proporção de 1:5 e 1:20 (Tabela 2).

Tabela 2 – Concentração dos reagentes utilizados

ATERRO	DQO (mg/L)	[H ₂ O ₂] (g/L)	FeSO ₄ .7H ₂ O:H ₂ O ₂		pH
			Proporção	[FeSO ₄] (g/L)	
Igarassu	4295,3	8,9	Proporção	[FeSO ₄] (g/L)	7,6
			1:5	8,9	
			1:20	2,2	
Garanhuns	31093,1	59,5	Proporção	[FeSO ₄] (g/L)	8,7
			1:5	59,0	
			1:20	14,7	
Altinho	5042,5	10,5	Proporção	[FeSO ₄] (g/L)	7,4
			1:5	10,4	
			1:20	2,6	

Fonte: Dados da pesquisa

O procedimento experimental utilizado foi:

1. Caracterização do lixiviado bruto;
2. Ajuste do pH com H₂SO₄, deixando-o entre 2,5 – 3,0 para ocorrência da reação;
3. Adição do FeSO₄.7H₂O e H₂O₂;
4. Exposição à radiação solar (tempo reacional de 1h);
5. Ajuste do pH com NaOH, deixando 7,0 para a ocorrência da precipitação do ferro;
7. Filtração para remoção do lodo;
8. Análise da DQO do lixiviado tratado.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

As características físico-químicas dos lixiviados das cidades estudadas estão apresentadas na Tabela 3.

Observando os valores, é possível perceber que, em relação aos parâmetros estudados, apesar dos aterros estarem localizados em diferentes mesorregiões do estado de Pernambuco, os valores não se distanciaram muito, com exceção da DQO do aterro sanitário do município de Garanhuns, que apresentou um valor pouco acima de 30.000 mg O₂.L⁻¹, diferentemente dos demais aterros, que ficaram abaixo das 10.000 mg O₂.L⁻¹. Apesar do aterro de Garanhuns ter apresentado uma DQO elevada, de acordo com Souto e Povinelle (2007), está dentro da faixa dos aterros do Brasil. LI et al. (2016), explica que o lixiviado é de fato um efluente com uma elevada carga poluidora, é formado por uma mistura complexa de compostos orgânicos, amônia, metais pesados e sais orgânicos.

Tabela 3 – Caracterização físico-química das amostras de lixiviado

Parâmetros	Igarassu	Garanhuns	Altinho
pH	7,6	8,7	7,4
Cor (Hazen)	4300,0	28700,0	2980,0
Turbidez (NTU)	396,0	755,0	148,0
Condutividade (mS/m)	16,9	19,1	33,5
DQO (mg/L)	4295,3	31093,1	5042,5
DBO (mg/L)	40,0	2000,0	30,0
NO ₃ (mg/L)	120,0	185,0	145,0
NH ₃ (mg/L)	5,0	7,0	6,0
ST (mg/L)	7120,0	97520,0	11670,0
ST (mg/L)	1640,0	13220,0	1790,0
ST (mg/L)	5480,0	843000,0	9880,0

Fonte: dados da pesquisa

O tratamento dos lixiviados utilizando foto-fenton mostrou-se bastante eficiente em ambas as proporções utilizadas (1:20 e 1:5) (Tabelas 4 e 5). Observando a conversão média, é possível inferir que a maior eficiência de remoção de DQO foi ao lixiviado gerado no aterro sanitário da cidade de Altinho, 93,6%, quando utilizou a proporção de 1:20. Mas, diferentemente dos lixiviados dos aterros de Igarassu e Garanhuns, a eficiência de remoção de DQO do lixiviado da cidade de Altinho diminuiu quando adicionou-se mais ferro ao sistema (concentração de 1:5).

Tabela 4 – Eficiência de remoção de DQO dos lixiviados tratados na proporção de 1:20 (1 FeSO₄.7H₂O: 20 H₂O₂)

Aterro	Média da DQOi (mg/L)	Média da DQOf (mg/L)	Média da Degradação	Desvio Padrão
Igarassu	4295,300	900,762	0,790	0,009
Garanhuns	31093,100	12413,300	0,601	0,023
Altinho	5042,500	321,105	0,936	0,006

DQOi = DQO do lixiviado bruto

DQOf = DQO do lixiviado tratado por foto-fenton

Fonte: dados da pesquisa

Tabela 5 – Eficiência de remoção de DQO dos lixiviados tratados na proporção de 1:5 (1 FeSO₄.7H₂O: 5 H₂O₂)

Aterro	Média da DQOi* (mg/L)	Média da DQOf (mg/L)	Média da Degradação	Desvio Padrão
Igarassu	4295,3	591,150	0,862	0,009
Garanhuns	31093,1	9932,875	0,681	0,013
Altinho	5042,5	1010,870	0,800	0,009

DQOi = DQO do lixiviado bruto

DQOf = DQO do lixiviado tratado por foto-fenton

Fonte: dados da pesquisa

As médias de degradação apresentadas nas Tabelas 4 e 3 representam eficiência de remoção de DQO no lixiviados tratados pelo processo Foto-Fenton. Através dos dados foi possível observar que o tratamento foi mais eficiente nos lixiviados de Altinho, remoções acima de 80% para ambas as concentrações de Fe²⁺, e de Igarassu, em que a eficiências de remoções significativas, para o lixiviado tratado em menor concentração de Fe²⁺ (79%) e em maior concentração de Fe²⁺ (86,2%). O lixiviado de Garanhuns foi o que apresentou eficiência de remoção menor, sendo 60,1% em menor concentração e 68,1% em maior concentração de Fe²⁺.

Para os lixiviados, com exceção do que foi coletado no aterro de Altinho, foi possível observar que quando foi utilizada maior concentração de Fe²⁺ a eficiência de remoção de DQO aumentou (Figura 2). O que pode ter acontecido no lixiviado do aterro de altinho foi o efeito da coagulação pelo excesso de ferro, fazendo com que não houvesse mais influência na remoção de DQO pelo processo de oxidação.

Percentuais de remoção acima de 80% também foram encontrados por Moravia, Lange e Amaral (2011), Lange *et al.* (2006) e Amuda (2006), quando aplicaram o processo ao tratamento de lixiviados. Devido a formação de produtos intermediários mais estáveis, pode justificar a DQO persistente (MORAVIA; LANGE; AMARAL, 2011).

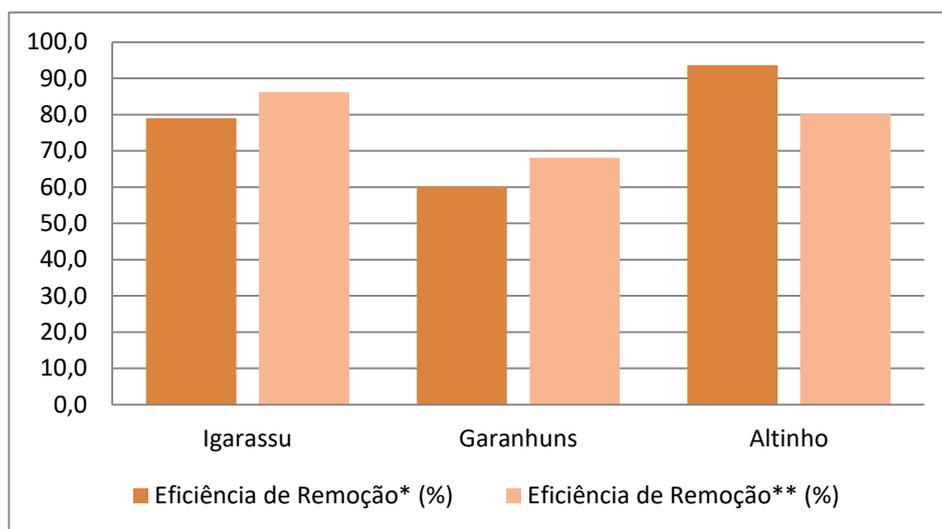


Figura 2. Eficiência de Remoção de DQO pelo processo foto-fenton

Eficiência de remoção* (%) = representa a remoção de DQO do lixiviado tratado na proporção 1:20 (1 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 20 H_2O_2).

Eficiência de remoção** (%) = representa a remoção de DQO do lixiviado tratado na proporção 1:5 (1 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 5 H_2O_2).

A partir dos ensaios de toxicidade, tanto para o lixiviado tratado com a menor quanto para a maior concentração de íons ferrosos, pode inferir que o percentual de inibição foi significativamente elevado para todos os experimentos realizados (Tabelas 6 e 7).

Tabela 6 - Ensaios de toxicidade para o lixiviado de Altinho tratado na menor concentração de Fe^{2+}

Experimento	Comprimento médio da raiz (cm)	Inibição (%)
Controle negativo (água mineral)	3,48	0,00
Controle positivo [Zn^{2+}] = 10 mg.L^{-1}	2,05	41,09
Lixiviado bruto de Altinho	0,00	100,00
Lixiviado tratado de Altinho (diluição 1:10)	1,87	46,26
Lixiviado tratado de Altinho (diluição 1:100)	2,87	17,53

Tabela 7 - Ensaios de toxicidade para o lixiviado de Altinho tratado na maior concentração de Fe^{2+}

Experimento	Comprimento médio da raiz (cm)	Inibição (%)
Controle negativo (água mineral)	3,48	0,00
Controle positivo [Zn^{2+}] = 10 mg.L^{-1}	2,05	41,09
Lixiviado bruto de Altinho	0,00	100,00
Lixiviado tratado de Altinho (diluição 1:10)	1,50	56,90
Lixiviado tratado de Altinho (diluição 1:100)	2,66	23,56

No que se refere a quantidade de sementes germinadas, para o lixiviado bruto, como já esperado, de um total de 5 sementes utilizadas na placa de Petri, nenhuma germinou. Para os demais experimentos, todas as sementes germinaram.

O gráfico abaixo (Figura 3) mostra que somente para o experimento realizado com água mineral não houve inibição.

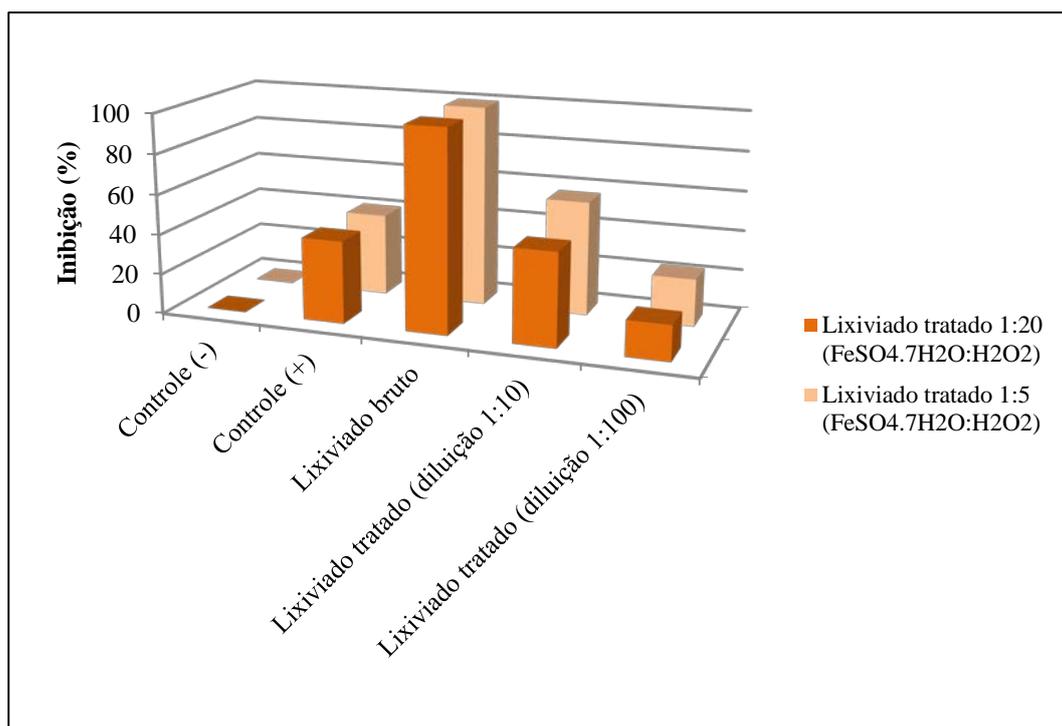


Figura 3. Percentual de inibição com base nos ensaios de toxicidade

É possível notar também que, como esperado, quanto menor a diluição, maior é o potencial de inibição, 46,26% e 56,9% tratados com menor e maior concentração de íons ferrosos respectivamente. Desse modo, todos os dados mostram o quão tóxico é o lixiviado gerado no aterro sanitário de Altinho. Essa toxicidade corre devida à presença de nitrogênio amoniacal, bem como de outros compostos inorgânicos, metais pesados e subprodutos indesejáveis da reação de Foto-Fenton (LEITE, 2016).

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

As características físico-químicas do lixiviado de aterros de resíduos sólidos urbanos situados no estado de Pernambuco foi possível avaliar quantitativamente a carga poluída que esse tipo de efluente tem, através, principalmente, dos valores elevados de DQO. Desse modo, é importante atentar para o potencial que o lixiviado tem de causar impactos significativos ao meio ambiente.

Tendo em vista os impactos o potencial poluidor que os lixiviados gerados pela degradação biológica dos resíduos sólidos urbanos, é de grande importância que sejam tomadas medidas para diminuição desse potencial poluidor. No presente trabalho, a tecnologia utilizada para o tratamento e, conseqüente diminuição desse potencial, foto-fenton, apresentou-se de forma bastante eficaz, fato este inferido pela boa eficiência de remoção de DQO nos lixiviados estudados.

Para avaliar melhor a eficácia dessa técnica de tratamento, recomenda-se a realização de ensaios de toxicidade nos lixiviados brutos e tratados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater - SMEWW. American Public Health Association – APHA, 21th ed. Washington - USA, 2005.
2. CHO, S.P.; HONG, S.C.; HONG, S-I. Photocatalytic degradation of the landfill leachate containing refractory matters and nitrogen compounds. Applied Catalysis B: Environmental, v. 39, p. 125-133, 2002.

3. GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, v. 8, n. 3-4, p. 501-551, 2004.
4. JUCÁ, J. F. T.; MONTEIRO, V. E. D.; MELO, M. C. Monitorio ambiental de la recuperación del vertedero de residuos sólidos de Muribeca, Brasil. *Revista Técnica Meio Ambiente*. Espanha: Alegre, v. 12, n. 64, p. 100-106, 2002.
5. LANGE, L. C.; ALVES; AMARAL, J. F.; M. C. S.; MELO JÚNIOR, W. R.. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente de fenton. **Eng. sanit. ambient.** V.11, N. 2, p. 175-183, 2006.
6. LI, J.; ZHAO, L.; QIN, L.; TIAN, X.; WANG, A.; ZHOU, Y.; MENG, L.; CHEN, Y. Removal of refractory organics in nanofiltration concentrates of municipal solid waste leachate treatment plants by combined Fenton oxidative-coagulation with photo – Fenton processes. *Chemosphere*, 146, p. 442–449, 2016.
7. LOPEZ, A.; PAGANO, M.; VOLPE, A.; DI PINTO, A.C. Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate. *Chemosphere*, v. 54, p. 1005-1010, 2004.
8. MANNARINO, C. F.; MOREIRA, J. C.; FERREIRA, J. A.; ARIAS, A. R. L. Avaliação de impactos do efluente do tratamento combinado de lixiviado de aterro de resíduos sólidos urbanos e esgoto doméstico sobre a biota aquática. *Ciência & Saúde Coletiva* [online], v. 18, n. 11, p.3235-3243, 2013.
9. MORAVIA, W. G.; LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S. Avaliação de processo oxidativo avançado pelo reagente de fenton em condições otimizadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário com ênfase em parâmetros coletivos e caracterização do lodo gerado. **Quim. Nova**, V. 34, N. 8, p. 1370-1377, 2011.
10. SARRIA, V.; PARRA, S.; ADLER, N.; PÉRINGER, P.; BENITEZ, N.; PULGARIN, C. Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds. *Catalysis Today*, v. 76, p. 301-315, 2002.
11. SOUTO, G. D. B. POVINELLI, J. Sanitary Landfills in Brazil: Leachate Strength Data. In: 3º Simpósio Brasil-Alemanha Desenvolvimento Sustentável, 2007.