**DEGRADAÇÃO CARBONÁCEA DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO POR
OZONIZAÇÃO CATALÍTICA EM REATOR DE SISTEMA CONTÍNUO**

Hélcio José Izário Filho (*), Marco Aurélio Kondracki de Alcântara, Renata Alves de Brito

* Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, helcio@dequi.eel.usp.br

RESUMO

O chorume é um líquido produzido na decomposição dos resíduos sólidos e apresenta riscos ambientais devido à variedade de compostos presentes na matriz, muitos deles recalcitrantes. Riscos ambientais relacionados ao chorume são uma preocupação em nível mundial. Neste trabalho, utilizou-se ozonização catalítica em presença de ferro para tratar um chorume *in natura* com baixa biodegradabilidade ($DBO_5/DQO < 0.2$) proveniente do aterro sanitário de Cachoeira Paulista – SP, Brasil. Objetivou-se avaliar a redução da carga orgânica, bem como a alteração de outras características do chorume. Foram utilizados diferentes níveis de ozonização [POW], fluxo de saída do reator [FLOW], concentrações de ferro [Fe] e pH [pH]. Foi obtido redução da carga orgânica total (%TOC) de $59.20 \pm 2.37\%$, nos níveis mais elevados de [POW], [FLOW], [Fe] e [pH]. Após o tratamento por ozonização catalítica, as características químicas do chorume tratado não atingiram os níveis preconizados pela CETESB para descarte em rios. Porém, como houve aumento na biodegradabilidade, há possibilidade de posterior aplicação de um tratamento biológico. Uma inovação deste trabalho é que o tratamento por ozonização catalítica foi realizado em sistema contínuo. Atualmente, o emprego de ozonização catalítica pouco avançou além de escalas de estudo conduzidas em laboratório, em batelada. Uma das barreiras encontradas para a ampliação de escala é a manutenção de um volume constante do líquido do reator, uma vez que grandes quantidades de espuma são geradas durante o tratamento. O reator aqui utilizado apresenta uma solução para essa dificuldade, abrindo perspectivas promissoras para a utilização do processo em escalas maiores, como a piloto e, eventualmente, a industrial.

PALAVRAS-CHAVE: Tratamento de efluentes, chorume, ozonização catalítica, íon ferro, processo contínuo.

ABSTRACT

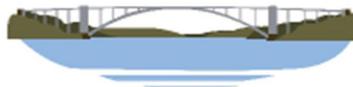
Landfill leachate is a liquid produced in the decomposition of solid waste and presents environmental risks due to the variety of compounds present in the matrix, many of them recalcitrant. Environmental risks related to leachate are a worldwide concern. In this work, catalytic ozonation in the presence of iron was used to treat a natural leachate with low biodegradability ($BOD_5 / COD < 0.2$) from the sanitary landfill of Cachoeira Paulista - SP, Brazil. The objective of this work was to evaluate the reduction of the organic load, as well as the alteration of other characteristics of the leachate. Different levels of ozonation [POW], reactor output flow [FLOW], iron concentrations [Fe] and pH [pH] were used. Total organic load reduction (%TOC) of $59.20 \pm 2.37\%$ was obtained at the highest levels of [POW], [FLOW], [Fe] and [pH]. After treatment by catalytic ozonation, the chemical characteristics of treated leachate did not reach the levels recommended by CETESB for river discharge. However, there was an increase in biodegradability, which would allow the subsequent application of a biological treatment. An innovation of this work is that the treatment by catalytic ozonation was carried out in a continuous system. Currently, the use of catalytic ozonation little advanced beyond studies conducted in laboratory scale in batch. One of the barriers encountered for scaling is the maintenance of a constant volume of the liquid from the reactor, since large amounts of foam are generated during the treatment. The reactor used here presents a solution to this difficulty, opening promising perspectives for the use of the process in larger scales such as pilot and, possibly, industrial scale.

KEY WORDS: Treatment of effluents, landfill leachate, catalytic ozonation, iron ion, continuous process.

INTRODUÇÃO

Em todo o mundo, a destinação inadequada dos sólidos tem se consolidado como um dos maiores problemas da atualidade. Países economicamente desenvolvidos deparam-se com um resíduo cada vez mais complexo em sua constituição e consequentes problemas relativos a seu tratamento. No Brasil, como em outros países, a globalização tem induzido ao consumo, mesmo nos aglomerados pequenos e pobres. Esse maior consumo está associado a uma maior produção de resíduos.

Após a precipitação pluviométrica sobre a massa de resíduos, o fluxo de água pelos vazios da massa sólida determina o seu contato e mistura com o chorume, resultando em um líquido que apresenta vários tipos de poluentes, entre os quais



encontram-se compostos orgânicos biodegradáveis e não biodegradáveis, compostos nitrogenados, sólidos em suspensão e, em alguns casos, metais pesados e compostos tóxicos. Este líquido (ou mistura de líquidos) tem sido denominado de lixiviado.

A liberação de lixiviado pode ocorrer tanto durante como depois da operação do aterro sanitário, devido a taxa de umidade dos resíduos no local, as reações químicas, físicas e microbiológicas dos resíduos e a água da chuva. Devido às suas características peculiares, como elevados valores de demanda química de oxigênio (COD), de carbono orgânico total (TOC), cor e potencial tóxico, o lixiviado se torna um dos problemas ambientais gerados com os resíduos sólidos urbanos (VELI *et al.*, 2007). Esse material percolado, proveniente dos aterros sanitários, pode conter grande quantidade de matéria orgânica recalcitrante, não degradada por microrganismos. Nessa matéria orgânica recalcitrante o grupo de ácidos húmicos representa uma parcela importante. A matéria orgânica pode oferecer dificuldade à biodegradação em decorrência de alguns fatores, dentre os quais podem ser destacados a estrutura química complexa desprovida de grupos funcionais reativos, a ação tóxica de compostos químicos sobre os microrganismos responsáveis pela degradação, inativando metabolismo celular dessas espécies e as interações entre compostos químicos gerando produtos não acessíveis à biodegradação.

De uma maneira geral, vem se tornando cada vez mais acentuada a busca por tecnologias limpas e altamente eficientes no tratamento de lixiviados. Existe uma opção grande de métodos que podem ser utilizados no tratamento desses lixiviados, aplicados isoladamente ou em conjunto. Uma revisão sobre alternativas para tratamento pode ser encontradas em Torreta *et al.* (2017). No caso de lixiviados provenientes de aterros antigos, é comum a presença de compostos altamente tóxicos e recalcitrantes, dificilmente tratados diretamente por outros processos, como os biológicos. Nesses casos, a utilização de Processos Oxidativos Avançados são uma alternativa a ser considerada, uma vez que apresentam potencial de degradar, ao menos parcialmente, esses compostos recalcitrantes e tóxicos. Se a sua toxicidade e recalcitrância dos lixiviados for alta, não se consegue ter êxito apenas com o tratamento biológico. Nesses casos, é necessário um pré-tratamento para degradar e mineralizar a carga orgânica suficientemente para que o resto da mesma seja degradada biologicamente.

Os processos oxidativos avançados são definidos como os processos baseados na formação de radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), altamente oxidante. Devido ao seu alto potencial padrão de redução, este radical é capaz de oxidar uma ampla variedade de compostos orgânicos a CO_2 , H_2O e íons inorgânicos provenientes de heteroátomos (NOGUEIRA *et al.*, 2007) (Equação 1).



A ozonização catalítica pode ser considerado como um processo heterogêneo, quando na presença de óxidos metálicos ou óxidos metálicos suportados. Ozonização catalítica é um método que, em algumas situações, tem-se mostrado efetivo na remoção de vários compostos orgânicos presentes em água e em efluentes aquosos. Contudo, esse método é empregado principalmente em escala laboratorial (KASPRZYK-HORDERN *et al.*, 2003).

Os catalisadores propostos para o processo homogêneo de ozonização catalítica são metais de transição como Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Cr^{3+} , Zn^{2+} . A natureza do metal de transição aplicado determina não somente a taxa de reação, mas, também, a seletividade e o consumo do ozônio (KASPRZYK-HORDERN *et al.*, 2003).

Para iniciar a produção de radicais hidroxila e começar as oxidações, é usada frequentemente radiação ultravioleta (UV). Comumente, adiciona-se à água poluída peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , que é irradiado na solução com ultravioleta fornecida por uma fonte potente na faixa de 200-300 nm. O peróxido de hidrogênio absorve a radiação ultravioleta (mais especialmente próxima a 200 nm do que a 300 nm, e usa a energia obtida desta maneira para clivar a ligação O-O, o que resulta na formação de dois radicais $\cdot\text{OH}$ (Equação 2).



Os sistemas de ozonização catalítica têm sido estudados principalmente em laboratório, embora alguns estudos em escala industrial existam. Em parte, a dificuldade de tratar grandes volumes de chorume utilizando ozonização catalítica, deve-se ao fato do tratamento ser efetuado em batelada. Dado o grande volume de chorume gerado em aterros sanitários, tratá-lo em sistema batelada seria, em princípio, inviável. Quando o volume a ser tratado é grande, o uso de sistema contínuo seria vantajoso em relação ao sistema em batelada. A utilização de sistemas em fluxo contínuo abre novos caminhos para ampliar a escala de laboratório para escala piloto e, eventualmente, para escala industrial. Porém, em que pese a



importância da ampliação de escala do tratamento, ainda existe grande carência de estudos conduzindo o processo em sistema de fluxo contínuo.

Diversos motivos podem ser elencados para explicar a não utilização do sistema em fluxo contínuo para tratamento do chorume. Entre eles, encontra-se a dificuldade de manter constante o volume reacional durante o sistema contínuo. O processo Fenton gera uma espuma na superfície do lixiviado. Essa espuma implica em variação de volume. A manutenção de um volume constante é crucial para que o processo Fenton possa ser conduzido.

Neste trabalho os autores desenvolveram um reator para tratamento em sistema contínuo que permite manter constante o volume a ser tratado. Isso foi possível ao promover a recirculação da espuma formada na superfície do lixiviado durante o tratamento. Essa inovação, em que pese a aparente simplicidade, mostra uma solução para que outros reatores em sistema contínuo sejam desenvolvidos. Isso abre novas opções para que esses lixiviados comecem a ser tratados em escala piloto.

OBJETIVOS

Este trabalho teve por objetivo avaliar a redução da carga orgânica de um lixiviado tratado por ozonização catalítica, em diferentes níveis de ozonização, fluxo de saída do reator, concentrações de ferro e pH. Um aspecto inovador que merece destaque é que os autores desenvolveram e utilizaram um reator em sistema contínuo.

METODOLOGIA

Utilizou-se chorume proveniente do aterro sanitário da cidade de Cachoeira Paulista, Estado de São Paulo, Brasil (22°39'4"S 45°3'18"W). O chorume foi coletado da lagoa junto ao aterro sanitário. Para a caracterização físico-química do efluente utilizaram-se os parâmetros descritos no Artigo 18 da CETESB (CETESB, 1976) e Artigo 34 do CONAMA 430/11 (CONAMA, 2011). A metodologia utilizada encontra-se em APHA (2012). Utilizou-se como variável resposta a redução percentual do teor de carbon orgânico total (%TOC). Essa porcentagem foi calculada em função da concentração de TOC (carbono orgânico total) do chorume *in natura* e do tratado (Equação 3):

$$\%TOC = \frac{TOC_{in\ natura} - TOC_{tratado}}{TOC_{in\ natura}} \times 100 \quad (3)$$

O reator desenvolvido pelos autores é apresentado na Figura 1 (IZÁRIO FILHO et al., 2016). Uma inovação importante desse reator é o acoplamento de uma saída localizada no topo com retorno ao lixiviado sendo tratado. A espuma formada na superfície do lixiviado é arrastada pelos gases e retorna ao corpo do reator. Com isso, é possível manter o volume do líquido no reator constante, o que é importante para que o sistema seja conduzido em sistema contínuo.

Foram utilizados os seguintes fatores para o estudo exploratório e otimização do tratamento do chorume: [POW]: potência do ozonizador; [FLOW]: vazão de saída do reator, [Fe]: concentração de Fe^{2+} e [pH]: pH. Para cada fator, foram utilizados três níveis: (-1), (0) e (+1). Os níveis para cada fator foram os seguintes: [POW]: 32, 56 e 80 W; [FLOW]: 1.31, 1.97 e 2.63 L h⁻¹; [Fe]: 100, 300 e 500 mg L⁻¹ e [pH]: 2, 3 e 4.

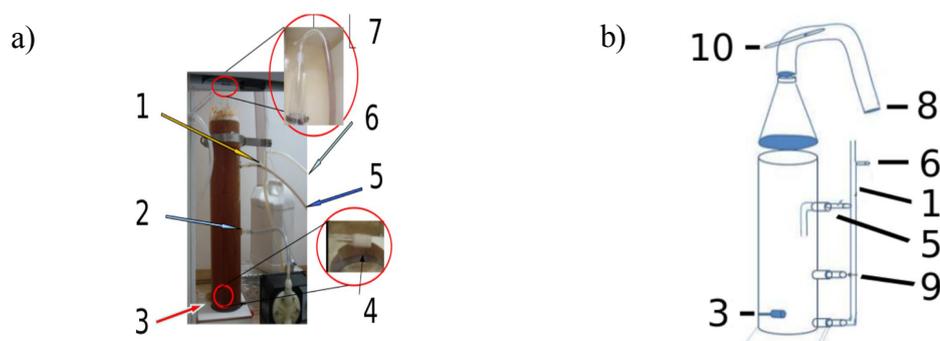
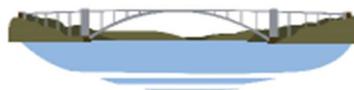


Figura 1. Reator de borossilicato para tratamento do lixiviado em sistema contínuo. a) fotografia e b) esquema.

1) entrada da solução catalítica ácida; 2) retorno da espuma arrastada pelo gás não reagido; 3) entrada do ozônio; 4) detalhe: vidro sinterizado para dispersão do gás; 5) entrada do chorume *in natura*; 6) saída do chorume tratado; 7) detalhe: entrada de ar para quebra da espuma; 8) saída da espuma (quebrada); 9) retorno da espuma (quebrada) e 10) entrada de ar comprimido para quebra da espuma.



Para avaliar e otimizar os níveis dos fatores, foi elaborado um planejamento fatorial fracionado com replicata e triplicata no ponto central. Essa matriz experimental do planejamento fatorial fracionado 2^{4-1} utilizou o conceito de confundimento, onde a interação dos três primeiros fatores da matriz, resultou no quarto fator, o pH. O pH é um fator de difícil controle, pois a sua correção no chorume *in natura* é dada pela entrada de solução catalítica (catalisador + ácido) em sistema contínuo.

Evidentemente, na avaliação do tratamento do chorume é necessário considerar diversos outros parâmetros, além da redução nos teores de TOC. Para isso, caracterizou-se uma amostra do chorume antes e depois do tratamento (na melhor condição).

RESULTADOS

Redução porcentual de Carbono Orgânico Total (%TOC)

Na [Tabela 1](#) encontram-se os resultados da %TOC obtidos nas condições experimentais propostas. Pode-se verificar que a %TOC obtidas no tratamento de chorume por ozonização catalítica variaram de 35.90 ± 2.04 % (Condição IV) a 59.20 ± 2.37 % (Condição III). O processo apresentou baixa eficiência, com relação a redução de TOC (%TOC).

Tabela 1: Redução porcentual de TOC (%TOC) em função dos fatores e níveis para o planejamento fatorial fracionado, para o tratamento de chorume *in natura* por ozonização catalítica.

Condição experimental	Níveis dos fatores ¹	Experimentos	%TOC ² Média ± Desvio
I	+1, -1, -1, +1	1 e 12	38.15 ± 2.69
II	+1, -1, +1, -1	2 e 7	41.38 ± 2.34
III	+1, +1, +1, +1	3 e 17	59.20 ± 2.37
IV	-1, -1, -1, -1	4 e 5	35.90 ± 2.04
V	0, 0, 0, 0	6, 13 e 16	50.65 ± 3.27
VI	-1, +1, -1, +1	8 e 11	53.27 ± 0.81
VII	-1, +1, +1, -1	9 e 10	39.47 ± 1.12
VIII	-1, -1, +1, +1	14 e 18	55.98 ± 5.29
IX	+1, +1, -1, -1	15 e 19	38.78 ± 4.10

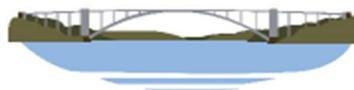
¹ Níveis para os fatores na seguinte ordem: [POW], [FLOW], [Fe], [pH]

² Redução porcentual de Carbono Orgânico Total (obtido a partir da [Equação 1](#))

Avaliação da ozonização catalítica sobre outras características do chorume

Para avaliação do efeito do tratamento sobre as demais características analisadas do chorume (além da %TOC), considerou-se a condição experimental em que ocorreu maior %TOC (Condição III da [Tabela 1](#)). Esses resultados encontram-se na [Tabela 2](#). Verifica-se que, mesmo depois do tratamento, alguns parâmetros (redução de BOD₅, TOC, cor e N-amoniaco) não atingiram os limites estabelecidos pela legislação para descartes em rios. A redução de BOD₅ foi de apenas 30.3 %, enquanto que, de acordo com [CETESB \(1976\)](#) para descarte em rios, é recomendado o mínimo na redução dos valores de BOD₅ (< 60.0 mg.L⁻¹), ou o mínimo de 80.0% em eficiência no processo de tratamento de remoção da carga orgânica. A cor e o Nitrogênio amoniacal estão, respectivamente, 1.8 vezes e 34.2 vezes acima do estabelecido na legislação. Por outro lado, o processo de ozonização catalítica apresentou alta eficiência na redução de COD (na ordem de 82.3%). O índice de biodegradabilidade, que tem sido estimado a partir da relação BOD₅/COD ([BERNARDO-BRICKER et al., 2014](#)), aumentou 74.55% (passou de 0.099 para 0.389). Quando o chorume apresenta esse valor, é considerado como passível de biodegradação. Ou seja, a utilização do processo de ozonização catalítica deve ser vista como etapa prévia para o tratamento do chorume, necessária para que este possa ser degradado por processos biológicos.

[Souza et al. \(2013\)](#), utilizando o mesmo efluente e processo de tratamento por ozonização (catalisado pelo íon férrico), porém com níveis mais altos para a vazão de oxigênio (2 L h⁻¹, 4 L h⁻¹ e 6 L h⁻¹) e potência do ozonizador (20 W, 40W e



60W), obtiveram uma redução de 71.5% de TOC, 62.24% de COD, 29.2% de BOD₅ e 0.475 para a razão BOD₅/COD. As características do chorume obtido por este tratamento, também não permitem seu descarte em rios.

Tabela 2: Caracterização físico-química do Chorume do aterro sanitário de Cachoeira Paulista –SP antes (in natura) e após tratamento (Condição III) por ozonização catalítica.

Parâmetro	Antes do tratamento	Depois do tratamento	Valores Legislação ¹
COD (mg L ⁻¹)	3565.0	631.0	-
BOD ₅ (mg L ⁻¹)	352.3	245.55	60
Razão BOD ₅ /COD	0.099	0.389	-
TOC (mg L ⁻¹)	1233.3	501.0	-
TS (mg L ⁻¹)	11700.0	7462.0	-
FTS (mg L ⁻¹)	9180.0	5681.4	-
VTS (mg L ⁻¹)	2520.0	1780.6	-
pH	8.60	7.00	5.0 a 9.0
Óleos e Graxas (mg L ⁻¹)	184.32	16.12	20
Ferro Total (mg L ⁻¹)	15.53	3.67	15.0
Fósforo Total (mg L ⁻¹)	2.4	1.5	-
Turbidez (NTU)	610.00	4.78	40
Cor (Pt-Co / mg L ⁻¹)	1493.58	180.81	100.0
N-amoniaco (mg L ⁻¹)	1452.0	683.4	20.0
Bário (mg L ⁻¹)	0.050	0.017	1.0
Cobre (mg L ⁻¹)	0.065	0.026	1.0
Cromo Total (mg L ⁻¹)	0.495	0.116	5.0
Manganês (mg L ⁻¹)	0.223	0.137	1.0
Selênio (mg L ⁻¹)	0.035	0.010	0.01
Zinco (mg L ⁻¹)	0.1345	0.263	5.0

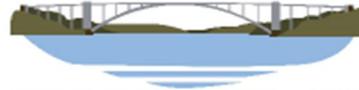
¹ CETESB (1976) e CONAMA (2011). COD: Demanda Química de Oxigênio. BOD₅: Demanda Bioquímica de Oxigênio. TOC: Carbono Orgânico Total; TS: Sólidos Totais; FTS: Sólidos Fixos Totais; VTS: Sólidos Voláteis Totais; N-Amoniacal: nitrogênio amoniacal.

CONCLUSÕES

Atualmente, o emprego de ozonização catalítica pouco avançou além de escalas de estudo conduzidas em laboratório. Uma das barreiras encontradas para a ampliação de escala é a manutenção de um volume constante do líquido do reator, uma vez que grandes quantidades de espuma são geradas. O reator aqui utilizado apresenta uma solução para essa dificuldade. Foi obtida redução da carga orgânica total (%TOC) de 59.20 ± 2.37%, nos níveis mais elevados de [POW], [FLOW], [Fe] e [pH]. Mesmo após o tratamento por ozonização catalítica, as características químicas do chorume não permitem descartá-lo em rios. A utilização do processo de ozonização catalítica deve ser vista como etapa prévia para o tratamento do chorume. O chorume, originalmente não biodegradável, passou a ser biodegradável.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 357, 17 de março de 2005**. Estabelece normas e padrões para qualidade das águas, lançamentos de efluentes nos corpos receptores e dá outras providências.
2. Dias, I. C. A. **A influência das águas pluviais no sistema de esgotamento sanitário**. V Exposição de experiências municipais em saneamento. Assem. Santo André, 2004. Disponível em http://www.semasa.sp.gov.br/Documentos/ASSEMAE/Trab_59.pdf. Acesso: 16 de dezembro de 2009.



3. Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT). **Habitação e meio ambiente: assentamentos urbanos precários.** Anais do Seminário de Avaliação de Projetos IPT. São Paulo: IPT, 2002.
4. Malheiros, R., Campos, A.C., Oliveira, D.G., Souza, H.A. **Utilização de resíduos orgânicos por meio da compostagem como metodologia de ensino de Gestão e Educação Ambiental.** Anais V Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental. Belo Horizonte: IBEAS, 2014. Disponível em: <http://www.ibeas.org.br/congresso/Trabalhos2014/VII-028.pdf>. Acesso: 15 de abril de 2016.