

Avaliação do processo oxidativo avançado do tipo UV/H₂O₂ como opção de pós-tratamento de lixiviado

ASSESSMENT OF THE HOMOGENEOUS ADVANCED OXIDATION PROCESS (UV/H₂O₂) WITH RECIRCULATION AS POST-TREATMENT FOR LEACHATE

Elisângela Maria Rodrigues Rocha⁽¹⁾

André Bezerra dos Santos⁽²⁾

Francisco Suetônio B. Mota⁽³⁾

Jefferson Pereira Ribeiro⁽⁴⁾

Neyliane Costa de Souza⁽⁵⁾

Ronaldo Ferreira do Nascimento⁽⁶⁾

⁽¹⁾Engenheira Sanitarista pela UFPA. Mestre em Engenharia Civil – Área Geotecnia Ambiental – Resíduos Sólidos pela UFPE. Doutoranda em Engenharia Civil – Área Saneamento Ambiental da UFC

⁽²⁾PhD em Saneamento Ambiental pela Universidade de Wageningen, Holanda. Professor Adjunto II do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da UFC

⁽³⁾Doutor em Saúde Ambiental pela Universidade de São Paulo. Professor Titular do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará. Membro da Academia Cearense de Ciências

⁽⁴⁾Químico Industrial. Mestrando em Saneamento Ambiental no Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará

⁽⁵⁾Química industrial pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Mestre em Saneamento Ambiental pela UFC. Doutoranda em Saneamento Ambiental na UFC

⁽⁶⁾Doutor em Química Analítica pelo Instituto de Química de São Carlos. Professor Associado II do Departamento de Química da Universidade Federal do Ceará

Endereço⁽¹⁾: Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Campus do Pici, bloco 713. Pici. Fortaleza, Ceará, Brasil. CEP: 60451-970 - Tel: +55 (85) 3366-9490 - e-mail: andre23@ufc.br.

Entrada: 15/6/2009 Aprovação: 16/10/2009

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi caracterizar o efluente final do sistema de tratamento do Aterro Sanitário Metropolitano Oeste de Caucaia (ASMOC), e estudar o processo oxidativo avançado (POA) do tipo catálise homogênea (UV/H₂O₂) com recirculação como opção para seu pós-tratamento. A caracterização físico-química do lixiviado mostrou que a grande maioria das variáveis analisadas não atende

dia aos limites padrão fixada na Portaria nº 154/02 da SEMACE. Nos experimentos com o POA foi possível verificar que o fotorreator A, sem agitação mecânica, apresentou resultados de remoção de DQO de 86,6% em 300 minutos. Contudo, a baixa radiação foi limitante em termos de remoção de turbidez. O fotorreator B, independente da vazão de recirculação testada, apresentou excelentes remoções de turbidez e DQO, se constituindo como uma promissora alternativa de pós-tratamento.

Palavras-chave: lixiviado; padrões ambientais; pós-tratamento; POA.

ABSTRACT

This research aimed to characterize the leachate produced on the landfill ASMOC (Aterro Sanitário Metropolitano Oeste de Caucaia) and study the homogeneous advanced oxidation process (AOP) UV/H₂O₂ with recirculation as a post-treatment option. The physical-chemical characterization showed that most of the parameters analyzed did not accomplish the limits of the Legislation nº 154/02 from SEMACE. For the experiments with AOP, the photoreactor A presented 86.6% COD removals for 300 minutes irradiation. However, the low UV intensity interfered on turbidity. The photoreactor B, independent of the flow tested, presented excellent turbidity and COD removals, showing as promising post-treatment option.

Keywords: leachate, environmental standards; post-treatment, AOP.

1. INTRODUÇÃO

Uma etapa imprescindível para seleção de uma tecnologia adequada para o tratamento ou pós-tratamento de efluentes consiste na caracterização e monitoramento qualitativo e quantitativo, principalmente por análises físico-químicas e toxicológicas. Essa caracterização torna-se ainda mais importante quando o efluente em questão possui composição diferenciada, como o lixiviado.

A composição química do lixiviado é variável e complexa, dependendo diretamente do tipo e características do resíduo que é descartado, já tendo sido comprovada a presença de sais (cloretos), compostos orgânicos biodegradáveis, compostos orgânicos refratários (fenóis, éster ftalato, bisfenol A, tolueno, benzeno), metais pesados, amônia, xenobióticos, fármacos, hormônios, etc. (NAGAMORI et al., 2005; WISZNIOWSKI et al., 2006).

O tratamento de lixiviado por meio de lagoas de estabilização é bastante utilizado, principalmente devido aos baixos custos, simplicidade de operação, em que não se exige mão de obra especializada, e a boa eficiência na remoção de matéria orgânica. Entretanto, essa eficiência dependerá de outros fatores como: clima, temperatura, regime hidráulico (fluxo pistão, mistura completa ou fluxo disperso), taxa de aplicação, condições operacionais, entre outros. Como principais desvantagens desse tipo de tecnologia, podem ser listadas a elevada demanda de área e o fato de que nem sempre os padrões de lançamento são atendidos.

No Brasil, os padrões de lançamento de efluentes são definidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama), conforme as especificações das resoluções 357/2005 e 397/08. No Estado do Ceará, o órgão ambiental competente é a Superintendência Estadual do Meio Ambiente do Ceará (Semace), a qual estabeleceu com a criação da Portaria 154/2002, os padrões e condições para lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras, como os provenientes de aterros sanitários.

A sociedade científica, em nível mundial, tem buscado alternativas de tratamento ou pós-tratamento de matrizes complexas como o lixiviado, usando processos físico-químicos convencionais, processos oxidativos avançados (POA), sistemas biológicos, entre outros.

Os POAs consistem na geração e uso de espécies transitórias, especialmente o radical hidroxila (*OH), que é altamente oxidante, e pode ser formado por meios fotoquímicos ou outras formas de energia. Geral-

mente, a fotólise do peróxido de hidrogênio (H₂O₂) é realizada sob radiação ultravioleta, quase sempre utilizando lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa e média pressão, com emissão máxima em comprimento de onda de 254 nm (POLEZI; GUIMARÃES, 2003). Para esse tipo de tecnologia, os constituintes orgânicos (biodegradáveis e não biodegradáveis) podem ser completamente mineralizados, além de não serem convertidos em lodo, comparando-se com os processos biológicos.

Os objetivos deste trabalho foram: a) caracterizar o efluente final do sistema de tratamento do Aterro Sanitário Metropolitano Oeste de Caucaia (ASMOC); b) estudar o processo oxidativo avançado (POA) do tipo catálise homogênea (UV/H₂O₂) com recirculação como opção para seu pós-tratamento.

2. METODOLOGIA

2.1. Localização e Dados Meteorológicos

O Aterro Sanitário Metropolitano Oeste de Caucaia localiza-se na região metropolitana de Fortaleza (Figura 1). Na Tabela 1 estão apresentados os valores médios das variáveis meteorológicas utilizadas como base para a área do aterro ASMOC e que foram obtidas junto à Estação Meteorológica do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Ceará no Campus do Pici: Latitude de 3°45' S, Longitude de 38°33' W e Altitude de 20 m (CARDOSO et al., 2005).

2.2. Amostragem

O sistema de tratamento de lixiviado empregado no aterro Sanitário Metropolitano Oeste (ASMOC) consiste de duas lagoas anaeróbias em série e uma lagoa facultativa, cujo efluente tratado é descartado no riacho Garoto. O vertedor de saída da lagoa facultativa foi o ponto de coleta do lixiviado para a caracterização e testes experimentais (Figura 2).

Tabela1: Dados metereológicos do período de coleta de 2007 a 2008.

| Variáveis | Período de coletas | | | | | | | | |
|-----------------------------------|--------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | Jul/07 | Ago/07 | Set/07 | Out/07 | Nov/07 | Jan/08 | Fev/08 | Mar/08 | Jun/08 |
| Temp. méd (°C) | 26,9 | 26,8 | 27 | 27,2 | 21,8 | 27,0 | 27,8 | 26,6 | 26,6 |
| Temp. máx (°C) | 30,3 | 30,7 | 31 | 30,7 | 25 | 29,9 | 31,0 | 29,8 | 30,4 |
| Evaporação acumulada (mm) | 221,4 | 275,6 | 280,1 | 297,8 | 189,5 | 165,1 | 204,6 | 130,6 | 130,3 |
| Precipitação acumulada (mm) | 78,4 | 1 | 14 | 0,9 | 4,8 | 282,7 | 75,3 | 282,7 | 77,9 |
| Velocidade média dos ventos (m/h) | 12.600 | 13.320 | 14.400 | 15.120 | 15.480 | 10.440 | 10.800 | 5.040 | 10.400 |

Fonte: Estação Metereológica do Campus Pici

Figura 1: Mapa satélite do Aterro Sanitário-ASMOC (Google Earth)



Figura 2: Coleta do lixiviado no vertedor da lagoa facultativa



Tabela 2: Variáveis físico-químicas e seus respectivos métodos de determinação.

| Variáveis | Método (APHA,2005) |
|---|--------------------------------------|
| Alcalinidade Total | 2320 B |
| Sólidos Totais, Suspensos e Dissolvidos | 2540 B e E |
| DBO ₅ | 5210 B |
| DQO _i ;DQO _f | 5220 D |
| Amônia | 4500-NH ₃ C |
| Nitrito | 4500-NO ₂ B |
| Nitrato | 4500-NO ₃ B |
| Ortofosfato | 4500-P E |
| Sulfato | 4500-SO ₄ ²⁻ E |
| Sulfeto | 4500-S ²⁻ F |
| Cloretos | 4500-Cl ⁻ B |

2.3. Caracterização Físico-Química

As variáveis físico-químicas analisadas, tanto na caracterização do lixiviado proveniente do sistema de lagoas de estabilização do aterro sanitário ASMOC, quanto no monitoramento dos experimentos de pós-tratamento, seguiram a metodologia do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005), conforme Tabela 2. Para medição de pH, utilizou-se pHmetro digital 902 – marca Analion; para condutividade elétrica, o condutivímetro C 702 - marca Alion; para determinação de oxigênio dissolvido e temperatura, o equipamento YSI 550 A. A determinação da turbidez, baseou-se no método nefelométrico, sendo utilizado um turbidímetro portátil - modelo 2100P, marca: Hach.

Para identificação dos metais presentes no lixiviado, a amostra, inicialmente, foi submetida à diluição (10x) em meio de ácido (1%v/v de HNO₃) e depois a uma injeção direta em um Espectrômetro de Emissão Atômica (ICP-OES) (modelo Optima 4300 DV, Perkin Elmer) para detecção dos elementos Na, K, Ca, Mg, Sr, Ba, Fe, Al, Cd, Cr, Zn, Ni, Sn, Se, Co, Pb, Cu, B e Mn. A quantificação foi obtida por meio do método da curva de calibração. As condições instrumentais estão descritas na Tabela 3.

Tabela 3: Variáveis instrumentais para o ICP-OES

| Variável | Valor |
|--------------------------------------|-------------------------|
| Potencia da fonte de radiofrequência | 1100 W |
| Fluxo do nebulizador | 0,8 L min ⁻¹ |
| Fluxo do gás auxiliar | 15 L min ⁻¹ |
| Fluxo do gás do plasma | 1,8 L min ⁻¹ |
| Fluxo do gás da amostra | 0,8 L min ⁻¹ |
| Posição do detector | Radial |
| Número de réplicas | 3 |

2.4. Estudo de pós-tratamento do lixiviado pelo Processo de Oxidação Avançada (POA) do tipo catálise homogênea por UV/H₂O₂

Os primeiros ensaios com POA foram desenvolvidos no Laboratório de Análises Traços (LAT) do Departamento de Química – UFC, utilizando-se um fotorreator de 64 mL com uma lâmpada germicida de 8 W localizada no seu interior, o qual foi denominado de Fotorreator A (Figura 3).

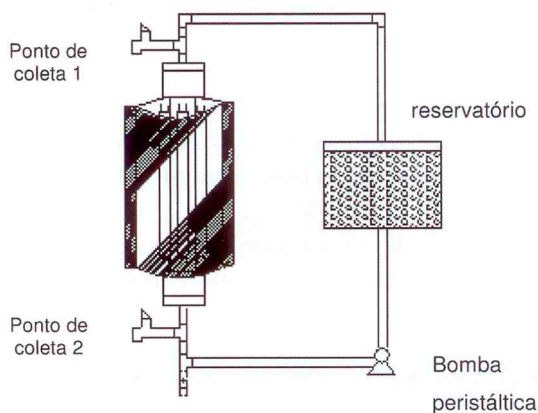
Figura 3: Fotorreator A.



No fotorreator A foram realizados dois ensaios em batelada com recirculação, com volume de recirculação de 800 mL de lixiviado e tempo total de reação de 5 horas. O primeiro ensaio foi feito sem agitação mecânica (AM_{-sagit}) e o segundo com agitação mecânica (AM_{-cagit}), no intuito de avaliar a influência da agitação na interação do H_2O_2 com a amostra.

Posteriormente, foi confeccionado um novo fotorreator, denominado Fotorreator B, geometria anular, composto por um tubo de quartzo central, volume útil de 453 mL, com 7 lâmpadas germicidas (UV) de 15 W da marca Phillips (Figura 4).

Figura 4: Representação gráfica do fotorreator B utilizado.



No fotorreator B são possíveis três diferentes configurações: a) batelada com recirculação; b) batelada sem recirculação e c) fluxo contínuo. Todos os ensaios foram realizados com a concentração de H_2O_2 de 1% e pH 9 (natural da amostra), sendo determinadas as variáveis: Turbidez, DQO, pH e H_2O_2 residual.

A determinação do H_2O_2 foi feita pelo método de permanganometria, que se baseia na determinação do teor de peróxido de hidrogênio em amostras de água oxigenada (H_2O_2 comercial). O método é fundamentado na condição que o H_2O_2 comercial não é apenas formado pelas substâncias de H_2O_2 contendo uma quantidade de água, proveniente do uso como solvente, mas também porque o próprio H_2O_2 se decompõe espontaneamente no decorrer do tempo. O procedimento consiste na titulação, com uma solução de $KMnO_4$ da amostra contendo H_2O_2 em meio ácido. O fim da titulação ocorrerá no momento em que todo o peróxido de hidrogênio tiver reagido com o permanganato adicionado. Após agitação, se a amostra permanecer incolor significa que ainda há H_2O_2 em excesso, sendo que, no final, quando já existir somente permanganato em excesso, a solução apresentará a coloração roxa. Com base no volume da amostra de água oxigenada, e nos volumes da solução padrão de $KMnO_4$ $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ gastos nas titulações, o teor de H_2O_2 é expresso em percentagem (m/v).

Os testes de batelada com recirculação foram realizados com um volume de recirculação total de 1000 mL, tempo de reação de 300 minutos (5 horas) e, para 3 vazões distintas: Q_1 = mínima (1000 mL/h), Q_2 = média (1500 mL/h) e Q_3 = máxima (3000 mL/h).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Fatores ambientais avaliados no sistema de lagoas de estabilização do aterro

Para um bom desempenho das lagoas facultativas, os ventos e a temperatura são fatores importantes, pois influenciam na mistura da lagoa. A temperatura média de $27 \pm 0,4^\circ\text{C}$ favoreceu a atividade fotossintética da lagoa facultativa, pois, segundo UEHARA (1989), os melhores rendimentos das lagoas facultativas ocorrem nos dias ensolarados, céu sem nuvens, temperatura ambiente acima de 20°C e ventos moderados.

O aumento da velocidade dos ventos em Fortaleza (os quais podem chegar a 50 km/hora) foi um fator positivo durante o período de estiagem (julho a novembro), visto que minimizou a ocorrência de zonas estagnadas e auxiliou na distribuição vertical do oxigênio. Nos meses de janeiro a março, e também em junho, a velocidade média dos ventos diminuiu. Entretanto, as precipitações nesses meses foram maiores, o que favoreceu a homogeneização das lagoas (Tabela 1).

A evaporação é um outro fator natural que compromete diretamente a qualidade de qualquer tipo de amostra aquosa. No caso do lixiviado final, nos meses de julho a outubro (período de estiagem), a evaporação acumulada foi bem mais significativa. A partir de outubro/07, foi verificada uma redução nos valores de DBO_5 , e a relação DBO_5/DQO atingiu valores abaixo de 0,3, o que indica as características recalcitrantes do lixiviado estudado.

3.2. Caracterização físico-química do lixiviado e avaliação do atendimento aos padrões ambientais

Na Tabela 4 são apresentados os valores das variáveis físico-químicas monitoradas. O meio alcalino na lagoa facultativa possivelmente foi mantido devido à intensa atividade fotossintética das algas, favorecida pelas ótimas condições climáticas da região. A elevação do pH em lagoas facultativas, para valores maiores que 8, em decorrência da atividade fotossintética das algas, tanto produz efeitos benéficos, como a precipitação de certos compostos como fosfato de cálcio e íons metálicos, quanto efeitos adversos, como a maior predominância do nitrogênio amoniacal na forma de NH_3 , tóxico para alguns macro-invertebrados (peixes) e inibidor da fotossíntese e do crescimento de várias espécies de algas (UEHARA, 1989).

Em termos médios de DQO_{total} e DBO₅, o lixiviado efluente do sistema de tratamento atual foi, aproximadamente, 12 e 7 vezes, respectivamente, mais poluente em relação aos padrões ambientais. Os valores médios obtidos estão acima dos limites padrão estabelecidos pela Portaria nº 154/02 do órgão ambiental do Estado do Ceará, Semace, a qual define o valor de 200 mg/L para Demanda Química de Oxigênio (DQO) e 60 mg/L para Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅). Isto caracteriza a importância do pós-tratamento para o referido efluente, antes do seu lançamento no corpo receptor.

A Portaria nº 154/02, da Semace, também estabelece limites padrão para os sólidos em suspensão totais, de 100 mg/L para os efluentes industriais e de 50 mg/L para os efluentes predominantemente domésticos. A mesma Portaria ainda estabelece o limite de 150 mg/L para efluentes provenientes de sistemas de lagoas de estabilização. Essa parcela de sólidos teve um percentual baixo em relação aos sólidos totais do lixiviado efluente, aproximadamente 2%. Contudo, mesmo com esse percentual baixíssimo verificou-se que em termos de valores médios, 213 mg/L, o lixiviado não atende aos limites padrão determinados para efluentes oriundos de sistemas de lagoas de estabilização (150 mg/L). Destaca-se que, tanto no lixiviado bruto quanto no tratado, os sólidos dissolvidos totais (SDT) corresponderam, aproximadamente, a 98% dos sólidos totais.

De acordo com a Resolução Conama nº 397/08, o padrão de nitrogênio amoniacal total para lançamento de efluentes é de 20 mg N/L. Entretanto, a Portaria nº 154/02 da Semace define 5 mg N/L. Esse valor da Semace é um limite estabelecido tanto para o lançamento de efluentes oriundos de sistema de tratamento particular, quanto para os efluentes de lagoas de estabilização. Contudo, é questionável esta diferença de limites entre as duas normas. Verificou-se que a média obtida para amônia, de 42 mg/L, foi superior aos limites padrão estabelecidos por ambas as normas, sendo mais crítica quando comparada com os padrões ambientais definidos pelo órgão ambiental estadual.

A Portaria nº 154/02 da Semace define de 500 mg/L e 1 mg/L como os valores máximos para sulfato e sulfeto, respectivamente, semelhantes aos valores estabelecidos na resolução Conama nº 397/08. O valor médio obtido para o sulfato encontra-se dentro dos limites padrão, porém, houve coletas em que a concentração foi bem superior ao limite. Ao analisar os valores médios obtidos para o sulfeto, de 232 mg/L, verificou-se que este valor esteve aproximadamente 200 vezes acima do limites padrão.

Resumindo, em termos de atendimento aos padrões estabelecidos em normas para que não se comprometa a qualidade do corpo receptor, constatou-se que apenas o pH, com 64%, os sólidos suspensos totais com

22% e o sulfato com 89%, foram as variáveis que estiveram, na maioria das coletas, dentro dos limites padrão (Figura 5).

A turbidez é uma variável que mede a dificuldade de um feixe de luz atravessar uma amostra. Ela não possui limite padrão definido, contudo, como foi estudada no presente trabalho, o valor médio do lixiviado efluente foi de 332 UNT.

Na Tabela 5 são apresentados os valores médios, mínimos e máximos dos metais que possuem limites especificados em norma. Foram realizadas três coletas no período da estiagem (outubro e novembro de 2007) e quatro coletas no período chuvoso (janeiro e março de 2008), totalizando sete coletas.

Dentre os principais metais pesados comumente estudados, o Cádmio (Cd) não se encontra listado na Tabela 5, devido aos valores obtidos terem ficado abaixo do limite de detecção da análise (<0,05 mg Cd/L). A Resolução Conama nº 397/08 e a Portaria nº 154/02

Figura 5: Percentual de atendimento aos limites padrão das normas para lançamento de efluentes e as respectivas variáveis.

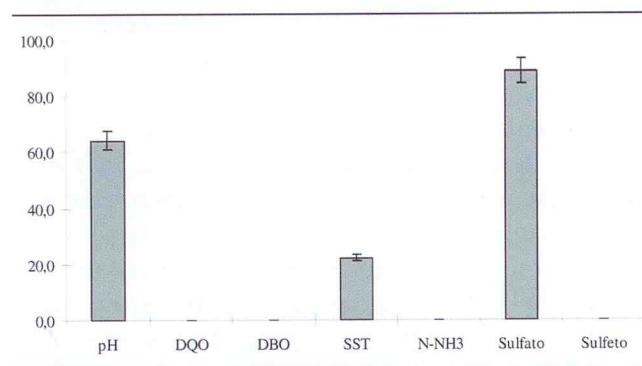


Tabela 4: Valores mínimos, médios e máximos das variáveis determinadas na caracterização do lixiviado efluente às lagoas de estabilização.

| Parâmetro | Unidade | Lixiviado Efluente | | | | | Limite SEMACE |
|----------------------|------------------------------------|--------------------|-----|-------|-------|----------|---------------|
| | | nº | Mín | Máx. | Média | Desv.Pad | |
| pH | - | 14 | 7 | 10 | 9 | ±0,6 | 9 |
| DQO _{total} | mg O ₂ /L | 14 | 670 | 9.327 | 2.431 | ±2352,5 | 200 |
| DBO | mg O ₂ /L | 10 | 86 | 761 | 435 | ±239,3 | 60 |
| DBO/DQO | mg/L | 10 | 0 | 1 | 0 | ±0,3 | - |
| Sódios Susp | mg/L | 9 | 112 | 447 | 213 | ±103,6 | 150 |
| Amônia | mgNH ₃ /L | 12 | 6 | 88 | 42 | ±29,9 | 5* |
| Sulfato | mgSO ₄ ⁻² /L | 9 | 23 | 1.418 | 284 | ±443,2 | 500 |
| Sulfeto | mgS ⁻² /L | 5 | 133 | 411 | 232 | ±105,2 | 1 |

A resolução do Conama 397/08 define como limite padrão 20 mgN/L.

Tabela 5: Concentrações de metais no lixiviado efluente ao sistema de tratamento do ASMOC

| Elemento (mg/L) | Lixiviado Efluente | | | | Limite de descarte |
|-----------------|--------------------|------|-------|----------|--------------------|
| | Média | Min. | Máx. | Desv.Pad | |
| Fe | 1,20 | 0,20 | 2,60 | 0,80 | 15,00 |
| Ba | 0,70 | 0,30 | 1,40 | 0,40 | 5,00 |
| Cr total | 0,10 | 0,05 | 0,11 | 0,02 | 0,5 / 5,00*** |
| Ni total | 0,96 | 0,12 | 4,82 | 0,96 | 2,00 |
| Sn total | 1,40 | 0,16 | 3,98 | 1,50 | 4,00 |
| Se total | 5,50 | 0,37 | 11,97 | 4,00 | 0,30 / 0,05*** |
| Pb | 2,21 | 0,01 | 5,47 | 2,30 | 0,50 |
| Cu | 0,05 | 0,01 | 0,10 | 0,04 | 1,00 |
| Zn | 1,00 | 0,20 | 2,05 | 0,90 | 5,00 |
| B | 1,70 | 0,75 | 3,61 | 1,10 | 5,00 |
| Mn | 0,59 | 0,08 | 1,73 | 0,60 | 1,00 |

Desv.Pad = desvio padrão; * CONAMA 397/08; ** CONAMA 357/05; *** SEMACE 154/02

da Semace estabelecem o limite máximo de 0,2 mg Cd/L, para lançamento de efluentes. Assim, com relação ao cádmio, o lixiviado, no período analisado, apresentou valores bem abaixo do que preconizam as normas ambientais.

Analisando-se os valores médios obtidos para metais que possuem padrões definidos, observa-se que o elemento selênio (Se) apresentou valores superiores aos máximos permissíveis para lançamento de efluentes diferenciados. Na Resolução nº 397/08 do Conama, o valor é 0,30 mg/L e na Portaria nº 154/02 da Semace o limite é mais restrito, de 0,05 mg/L. Assim, a média dos valores determinados para o selênio apresentou-se acima desses limites aproximadamente 18 vezes, em relação à Resolução nº 397/08 do Conama, e 110 vezes, quanto à Portaria nº 154/02 da Semace.

O valor máximo permitido para chumbo (Pb) é 0,50 mg/L, para lançamento de efluentes. Portanto, o teor de chumbo no lixiviado foi, em termos de valores médios, mais de 4 vezes superior ao referido valor padrão.

Em relação ao percentual de atendimento definido nas resoluções do Conam 397/08 e 357/05, bem como na Portaria nº 154/02 da Semace, verificou-se que a maioria dos teores dos elementos analisados no lixiviado atendeu aos limites estabelecidos, exceto o do selênio (Se), que não atendeu o limite de descarte em nenhuma das análises. Os níveis dos metais níquel (Ni) e manganês (Mn), apesar de, em termos médios, terem atendido aos limites de descarte, em algumas análises, principalmente no período de estiagem, extrapolaram os limites.

3.3. Estudo de pós-tratamento do lixiviado pelo Processo de Oxidação Avançado: UV/H₂O₂

3.3.1. Estudos iniciais com o Fotorreator A

A eficiência dos ensaios foi avaliada em termos de DQO_{total} e turbidez, conforme Tabela 6. O sistema sem agitação mecânica apresentou melhores resultados de eficiência em termos de DQO, sendo que a partir de 180 minutos não houve diferenças. Por sua vez, no sistema com agitação mecânica, ocorreram suaves de-

créscimos com o passar do tempo, sendo o melhor resultado alcançado com 60 minutos (75,89%). Provavelmente, o sistema de agitação contribuiu para a evaporação do H₂O₂ antes do processo de geração dos radicais hidroxila.

Em termos de turbidez, os resultados não foram tão satisfatórios. Esse fato possivelmente foi decorrente da baixa intensidade da lâmpada utilizada (8 W), aliada à presença de compostos que impediram a passagem da radiação UV na solução. Segundo BILOTTA (2006), a intensidade com que a radiação é assimilada dependerá, em grande parte, de certas características do meio, tais como: concentração de material particulado, espessura da camada líquida percorrida, temperatura e a própria eficiência de emissão da lâmpada.

SHU *et al.* (2006) avaliaram a influência da intensidade UV na remoção de DQO e cor de lixiviados e verificaram que a melhor eficiência do sistema UV/H₂O₂ foi obtida quando aplicaram a capacidade máxima de 144 W de lâmpadas UV de baixa pressão. Nessa condição, provavelmente houve maior quantidade de formação de radicais hidroxila, visto que, em baixas intensidades, a forte carga e a coloração do lixiviado reduziram a eficiência do sistema. Esses fatores limitantes verificados por esses autores, provavelmente, também interferiram nos resultados finais do fotorreator A.

A Figura 6 apresenta as alíquotas coletadas a cada hora para análises de pH, H₂O₂ residual, turbidez e DQO. Percebe-se visualmente que houve mudança gradativa na coloração do lixiviado, porém ainda há presença de compostos que contribuem para sua cor, mesmo após 300 minutos de operação do sistema.

3.3.2. Estudos complementares com o Fotorreator B

O efeito da recirculação na remoção de poluentes ambientais baseia-se na condição que quanto mais vezes houver o contato da amostra com luz ultravioleta melhor a eficiência do sistema. Contudo, tal eficiência também depende da concentração de H₂O₂ residual. KURNIAWAN *et al.* (2006) e SHU *et al.* (2006) afirmam que a radiação UV e H₂O₂ isoladamente não são tão eficientes, sendo necessária uma dosagem ótima tanto de radiação quanto de concentração de reagente.

No teste de batelada com recirculação, duas variáveis foram inicialmente avaliadas em relação à remoção de turbidez: tempo de reação e vazão de recirculação, ambos com intensidade de radiação de 105 W (capacidade máxima do sistema), tempo total de 300 minutos e 1% H₂O₂.

Os ensaios com as amostras AM_1 e AM_2 foram realizados com vazão de recirculação de 1500 mL/h, sendo que o ensaio AM_1 foi até 180 minutos. Os ensaios com as amostras AM_3, AM_4 e AM_5 foram

realizados com uma nova amostra de lixiviado, com as vazões de recirculação de 1000 mL/h, 1500 mL/h e 3000 mL/h, respectivamente.

As remoções de turbidez para as amostras de 1 a 5 são mostradas na Figura 7. Observou-se que, a partir de 120 minutos de reação, não há diferenças marcantes de remoção de turbidez. Para 120 minutos, os percentuais de remoção foram: 96% para AM_1; 94% para AM_2; 93% para AM_3; 89% para AM_4; e 92% para AM_5.

Como as amostras AM_3, AM_4 e AM_5 foram testadas para diferentes vazões de recirculação, pode-se concluir que, independente da vazão de recirculação, foi possível obter remoções em torno de 90% a partir de 120 minutos de ensaio.

O tempo de exposição da amostra à radiação UV foi determinado a partir da equação 1 (POLEZI E GUIMARÃES, 2003):

$$Tr = Trec/Q * (Vr/ V_{tot})$$

(equação 1)

Onde: Tr = tempo de exposição, Trec= tempo de recirculação (min), Q = vazão (L/min), Vr = o volume útil do reator (L) e Vtot = volume total da solução (L).

Assim, para o tempo de 120 minutos, o tempo de exposição de 1 litro de lixiviado a radiação UV, para as vazões testadas de 1000 mL/h, 1500 mL/h e 3000 mL/h foram, respectivamente, 54,36, 36,24 e 18,12 minutos.

Na Tabela 7 são mostrados os resultados de DQO_{medida}, DQO_{estimada}, H₂O₂ e suas respectivas eficiências de remoção durante 300 minutos de ensaio, para as três diferentes vazões de recirculação estudadas.

O H₂O₂ residual interfere na análise de DQO, pois o

mesmo reage e consome dicromato de potássio, sendo assim, para eliminar essa interferência adotou-se a equação 2, encontrada por KANG et al. (1999):

$$DQO \text{ (mg/L)} = DQO_m - f [H_2O_2]$$

(equação 2)

Onde: f = 0,4706 - 4,06 x 10⁻⁵[H₂O₂] e DQO_m = DQO medida no teste.

KANG et al. (1999) adotaram uma DQO estimada para o H₂O₂ presente na amostra com base em estudos com esgoto sintético contendo H₂O₂, nos quais observaram, por regressão linear, uma boa correlação (R² = 0,9997).

Neste trabalho considerou-se a equação 1 e a correlação linear observada mesmo em altas concentrações de H₂O₂, para se estimar os valores de DQO nas concentrações residuais de H₂O₂ (Tabela 7).

De acordo com os resultados, observou-se que, nos 30 minutos iniciais, a vazão de 1.500 mL/h apresentou uma remoção aproximada de 90%, o que foi bem diferente para as outras duas vazões testadas de 1.000 e 3.000 mL/h. Comparando as três vazões testadas, na menor vazão, remoções de DQO superiores a 90% só foram obtidas a partir de 180 minutos, enquanto que na vazão de 1.500 mL/h tal eficiência era alcançada em 60 minutos de radiação.

Todavia, os testes nas vazões de 1.000 e 3.000 mL/h apresentaram problemas operacionais, como aquecimento do fotorreator e da bomba pneumática, os quais foram menos intensos para a vazão de 1.500 mL/h, sendo esta escolhida para os próximos testes de concentração de H₂O₂ e intensidade de radiação UV.

A mudança da coloração do lixiviado foi facilmente

perceptível a olho nu. Não foi possível analisar a cor, sendo observada visualmente a eliminação da coloração do lixiviado a partir de 120 minutos de reação, onde se constatou um lixiviado completamente incolor, conforme Figura 8.

POLEZI e GUIMA-

Tabela 6: Eficiências do fotorreator A com (AM_Cagit) e sem agitação mecânica (AM_Sagit)

| Tempo de radiação (minutos) | % de Remoção de DQO | | % de Remoção de Turbidez | |
|-----------------------------|---------------------|----------|--------------------------|----------|
| | AM_Sagit | AM_Cagit | AM_Sagit | AM_Cagit |
| 60 | 71,63 | 75,89 | (-9,32) | 7,06 |
| 120 | 78,29 | 67,58 | (-9,04) | 7,91 |
| 180 | 86,16 | 66,95 | 6,78 | 14,41 |
| 240 | 87,57 | 69,37 | 7,91 | 14,69 |
| 300 | 86,59 | 66,45 | 9,04 | 19,49 |

Tabela 7: Eficiência de remoção de DQOtotal para as três vazões de recirculação testadas.

| Tempo (min) | 1.000 mL/h | | | 1.500 mL/h | | | 3.000 mL/h | | |
|-------------|----------------------------|--------------------------------------|----------|------------------------------|--------------------------------------|----------|------------------------------|--------------------------------------|----------|
| | DQO _{estimada} | | | DQO _{estimada} | | | DQO _{estimada} | | |
| | DQO _{medi} (mg/L) | H ₂ O ₂ (mg/L) | %remoção | DQO _{medida} (mg/L) | H ₂ O ₂ (mg/L) | %remoção | DQO _{medida} (mg/L) | H ₂ O ₂ (mg/L) | %remoção |
| 0 | 3177 | 4503 | - | 3177 | 4503 | - | 3177 | 4503 | - |
| 30 | 6836 | 1325 | 28,3 | 2062 | 1266 | 89,6 | 7289 | 1364 | 22,9 |
| 60 | 1622 | 670 | 87,6 | 1206 | 712 | 93,6 | 1759 | 965 | 89,7 |
| 120 | 1780 | 429 | 82,4 | 968 | 493 | 93,8 | 788 | 493 | 96,2 |
| 180 | 611 | 429 | 97,6 | 709 | 363 | 95,5 | 639 | 363 | 96,4 |
| 240 | 418 | 397 | 99,7 | 636 | 295 | 95,6 | 402 | 363 | 99,5 |
| 300 | 415 | 397 | 99,8 | 529 | 225 | 96,0 | 352 | 295 | 99,3 |

RÃES (2003) estudaram a aplicação do processo oxidativo avançado (H_2O_2/UV) no efluente doméstico da ETE Jesus Neto, para fins de reúso, e obtiveram uma eficiência de DQO entre 50 e 60% em um experimento com 4 horas de recirculação e concentrações de H_2O_2 de 40 e 20 mg/L.

O efluente deste trabalho (lixiviado) possui características bem diferentes de um efluente doméstico, como elevada concentração de compostos orgânicos recalcitrantes, elevados valores de pH e turbidez. Contudo, quando comparado à POLEZI e GUIMARÃES (2003), a eficiência de remoção de DQO da presente investigação, no tempo de 4 horas (240 minutos), foi superior a 90%, independente da vazão testada. Provavelmente fatores como: intensidade de radiação, concentração de H_2O_2 , tempo de exposição e volume de solução, contribuíram para obtenção desses bons resultados.

O processo oxidativo é dependente do pH, pois em meio alcalino ocorre a dissociação do H_2O_2 , o que favorece a formação íon HO_2^- , que apresenta maior absorvidade molar. Entretanto, a elevação excessiva do pH afeta negativamente o processo, devido ao seqüestro de radicais hidroxila por íons carbonato e bicarbonato (MELO et al., 2009). Essa dependência do pH foi verificada nos estudos com os fotorreatores A e B. O pH do lixiviado inicial dos ensaios foi $9 \pm 0,3$, sendo que os valores de pH das amostras dos fotorreatores A e B se mantiveram próximas de $8 \pm 0,5$ e $7 \pm 0,2$, respectivamente.

Nesta etapa inicial a DQO e a turbidez, foram utilizadas como variáveis representativas da matéria orgânica recalcitrante e dos compostos orgânicos e inorgânicos que impedem a passagem de luz e, conseqüentemente, reduzem a eficiência do POA. Contudo, outras variáveis como: alcalinidade, condutividade, absorvância a 254nm, concentração de íons no efluente final, identificação de compostos por cromatografia gasosa e espectrometria de massa serão monitoradas nos estudos futuros, após a avaliação do efeito do pH, concentração de H_2O_2 e intensidade de radiação.

CONCLUSÕES

Com base nos resultados da pesquisa, pode-se concluir que:

- O sistema de lagoas de estabilização do ASMOC não se mostrou capaz de produzir um efluente que atendesse aos padrões ambientais, estadual e federal, necessitando da adição de um pós-tratamento.

- O fotorreator A foi capaz de remover 86,6% de DQO no sistema sem agitação mecânica e 300 minutos, contudo, a baixa intensidade de radiação UV interferiu nos resultados finais de turbidez e na descoloração do lixiviado.

Figura 6: Amostras do ensaio do Fotorreator A

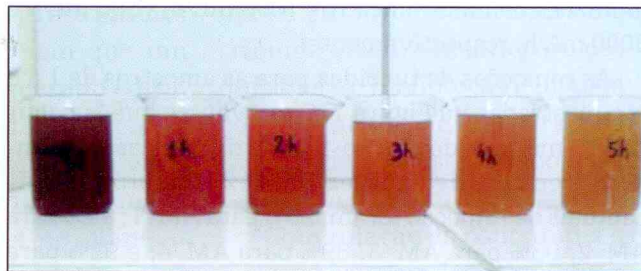


Figura 7: Remoção da Turbidez durante 300 minutos de ensaio.

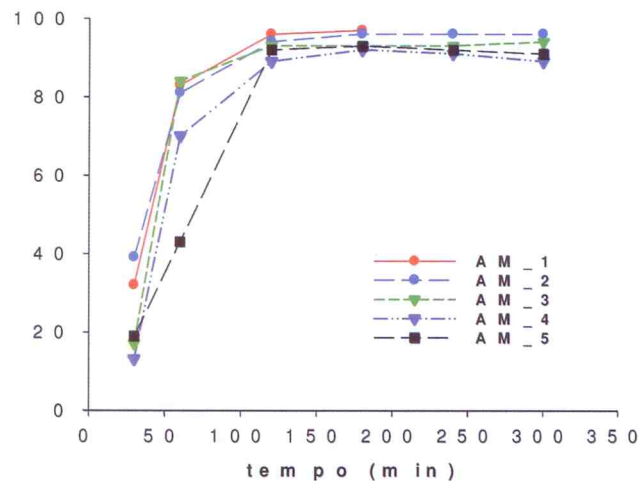


Figura 8: Amostras de lixiviado coletadas nos tempos de recirculação de 30, 60, 120, 180 e 240 minutos.



●No fotorreator B os resultados foram bem melhores, visto que a intensidade das lâmpadas foi aumentada aproximadamente em 13 vezes. Assim, o fotorreator B será o sistema adotado para os próximos testes, operado com a vazão de 1500 mL/h.

●O processo de oxidação avançada mostrou-se eficiente na descoloração e degradação de efluente colorido como o lixiviado. A partir de 120 minutos, a amostra analisada apresentou-se visualmente incolor e a DQO foi superior a 90% para vazão de 1500 mL/h.

●A boa remoção dos constituintes analisados (Turbidez e DQO) configurou o POA de catálise homogênea do tipo H_2O_2/UV em uma promissora alternativa de pós-tratamento para o lixiviado estudado.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório de Saneamento (Labosan), ao CNPq (Projeto 577000/2008-0) pelo apoio financeiro, assim como à FUNCAP pela concessão da bolsa de doutorado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA – AWWA – WEF (2005). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th edition. American Public Health association, American Water Works Association and Water Environment Federation.*

BILOTTA, P. *Inativação de indicadores patogênicos em sistemas combinados de tratamento e pré-desinfecção de esgotos sanitários.* 2006. 151 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

CARDOSO, G. B.; VIANA, T.V. de A.; AZEVEDO, B. M. de; SOUZA, V. F. de S.; SOUZA, F. *Determinação da ET de referência pela razão de Bowen com psicrômetros instalados a diferentes alturas.* Revista Ciência Agrônômica, Vol. 36, Nº.1, jan-abri, 2005: 16-23.p

KANG, Y. W.; CHO, M.; H, K. (1999). Correction of hydrogen peroxide interference on Standard Chemical Oxygen Demand Test. Wat. Res. Vol. 33, No. 5, 1247-1251 p.

KURNIAWAN, T. A.; LO, W.; CHAN, G. Y.S. (2006). *Radicals-catalyzed oxidation reactions for degradation of recalcitrant compounds from landfill leachate.* Chemical Engineering Journal, 125. 35-57p.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. *Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados.* Quim. Nova, Vol. 32, No. 1, 188-197, 2009.

NAGAMORI, M.; NARUOKA, T.; WATANABE, Y.; KURATA, Y.; ONO, Y. KAWAMURA, K. (2005) *Chemical characteristics of leachates in landfill sites of municipal solid wastes. Thenth International Waste Management and Landfill Symposium. Italy.*

POLEZI, M.; GUIMARÃES, J. R. (2003). *Aplicação*

de processo oxidativo avançado (H₂O₂/UV) no efluente da ETE Jesus Neto (Sabesp) para fins de reuso. In: 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 14 a 19 de Setembro 2003. Joinville-SC. CD rom.

SHU, H.; FAN, H.; CHANG, M.; HSIEH, W. (2006). *Treatment of MSW landfill leachate by a thin gap annular UV/H₂O₂ photoreactor with multi-UV lamps.* Journal of Hazardous Materials, B129. 73-79p.

UEHARA, M. Y. (1989). *Operação e manutenção de lagoas anaeróbias e facultativas.* São Paulo. Cetesb, 1989. 91 p. ISSN 0103-2623.

WISZNIOWSKI, J; ROBERT, D; SURMAEZ-GORSKA, J; MIKSCH, K; WEBER, J.V. (2006). *Landfill leachate treatment methods: A review.* Environ. Chem Lett. pg 51-61.