

VIABILIDADE TÉCNICA DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO ÚMIDA (WAO) PARA TRATAMENTO DE PERCOLADOS DE ATERROS SANITÁRIOS: UM ESTUDO DE CASO

José Beldson Elias Ramos¹ (beldson.elias@ifrn.edu.br), Juan Ramón Portela
Miguélez² (juanramon.portela@uca.es)

1 Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnológica do Rio Grande do Norte (IFRN), Brasil

2 Universidad de Cádiz (UCA), Espanha

RESUMO

A depuração de percolados de aterros sanitários nas estações de tratamento convencionais, envolve volumes consideráveis e, geralmente, constatam-se deficiências de performance no seu tratamento, devido o extensivo tempo de residência, tendência para elevadas concentrações de carga orgânica e metais pesados nos percolados de descarte. No trabalho em foco apresenta-se uma metodologia alternativa (Oxidação Úmida - WAO) para melhorar substancialmente a degradação da matéria orgânica recalcitrante contida no chorume, associada a uma redução nas concentrações de alguns metais pesados do efluente. O equipamento de bancada utilizado no experimento WAO, para tratamento do percolado em estudo (2008), foi desenvolvido pelo grupo de investigação de "Análisis y Diseño de Procesos con Fluidos Supercríticos", da Universidad de Cádiz (UCA), Espanha, e foi concebido para operação em descontínuo, projetado para funcionar numa faixa de temperatura de até 350°C e pressão máxima de 200 bar. A performance do processo de WAO mostrou-se bastante eficiente na descoloração do percolado bruto (>95%) e remoção de substâncias recalcitrantes, apresentando uma remoção máxima de 77,6% para DQO, num tempo de reação da ordem de 2 horas. A condição operacional mais eficiente no trabalho de eliminação da DQO foi: T(°C) de 325, Pressão de 152 bar e Coeficiente de excesso de oxigênio de 8,4.

Palavras-chaves: Aterro Sanitário, Percolado, Oxidação Úmida.

ABSTRACT

Debugging leachate from landfills through conventional treatment plants, involves considerable volumes and generally, they find themselves performance deficiencies in their treatment, because the extensive residence time trend to high concentrations of organic matter and heavy metals in the leachate disposal. Focus on work presents an alternative methodology (Wet Air Oxidation Processes, WAO) to substantially enhance the degradation of recalcitrant organic matter contained in manure, associated with a reduction in the concentrations of some heavy metals from wastewater. The bench WAO equipment used in the experiment, for the treatment of leachate under study (2008), was developed by the research group "Analysis and design of Processes with Supercritical Fluids", the University of Cádiz (UCA), Spain, and was designed for batch operation, designed to operate over a temperature range up to 350 ° C and a maximum pressure of 200 bar. The performance of the WAO process proved to be very effective in bleaching the raw leachate (> 95 %) and removal of recalcitrant substances, with a maximum removal of 77.6% for COD, a reaction time of about 2 hours. The most efficient operating condition at work elimination of COD were: T (°C) = 325, P (bar) = 152 and excess oxygen ratio = 8.4.

Key-Words: Landfill, Leachate, Wet Oxidation Processes.

1. INTRODUÇÃO

A depuração de chorume de aterros sanitários em Estações de Tratamento de Percolados (ETP's) envolve volumes consideráveis e, geralmente, são constatadas deficiências de performance em seu tratamento. Os resultados das pesquisas voltadas para remediação das características tóxicas desses efluentes, que variam de aterro para aterro, vêm conduzindo a propostas em que,

tanto o produto residual líquido (chorume tratado), quanto à pasta adensada de resíduos (lodo), terminam sempre indesejavelmente descartados na natureza.

O tratamento de efluentes líquidos (percolados) realizados nos maiores aterros de RSU do Brasil utilizam uma diversidade de técnicas. Em geral, são adotados sistemas mistos de tratamento, em razão da variabilidade de composição e complexidade desses efluentes. As técnicas de tratamento mais conhecidas na literatura são: tratamento primário, tratamento oxidativo, tratamento biológico (lagoas de estabilização, lodos ativados e filtros biológicos), processos de separação de membranas, evaporação, recirculação, neutralização, processo eletroquímico, wetlands, remoção de voláteis e amônia e remoção de metais (Silva,2002).

Este trabalho apresenta o estudo de viabilidade técnica de uma nova rota de processo, alternativa e inovadora para tratamento de percolados de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos (RSU), visando, sobretudo, altas performances na degradação da matéria orgânica recalcitrante, aquela não degradada biologicamente. O escopo da investigação pretendeu, em primeira instância, reduções nos níveis de DBO, DQO e, eventualmente, de algumas espécies químicas metálicas, em escala operacional e prazo reduzido, com a condicionante de custos assimiláveis em impostos públicos.

O desenvolvimento dessa técnica teve como meta melhores desempenhos na qualidade de efluentes tratados por processos de degradação biológica da matéria orgânica (MO), utilizando-se, como caso-estudo, efluentes procedentes da Estação de Tratamento de Percolados (ETP), do Aterro Controlado da Muribeca (ACM), localizado na Região Metropolitana do Recife, Pernambuco/Brasil, no ano de 2008.

Do ponto de vista estritamente técnico, o processo desenvolvido (WAO) apresenta boas performances de eficiência, sobretudo no que concerne a redução da carga orgânica recalcitrante do percolado em estudo. Levando-se em consideração a qualidade do tratamento obtido nos experimentos, bem como o tempo de processamento, a metodologia proposta apresenta-se como viável e competitiva, indiscutivelmente atribuída ao benefício ambiental resultante da aplicação dessa tecnologia.

2. OBJETIVOS

Os experimentos do processo WAO tem como objetivos geral e específicos: avaliar o desempenho do processo WAO em relação ao “lixiviado bruto” (percolado de *input*); encontrar o “ótimo operacional” do binômio temperatura-pressão do equipamento; e produzir um efluente tratado de boa qualidade, sobretudo com uma redução significativa de DQO.

3. METODOLOGIA

Aterro Controlado da Muribeca (ACM) e Estação de Tratamento de Percolados (ETP)

O Aterro Controlado da Muribeca (ACM) situa-se no município de Jaboatão dos Guararapes, Pernambuco, próximo ao eixo da integração Prazeres - Jaboatão, distando 16 Km do centro do Recife. Essa unidade sanitária recebia cerca de 3.000 ton/dia de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) das cidades do Recife e Jaboatão dos Guararapes no ano de 2007, a uma taxa aproximada de 1.000.000 ton/ano, sendo a composição gravimétrica dos resíduos, constituída de 60% de material orgânico, 15% de papéis, 8% de plásticos, 2% de metais, 2% de vidros e 13% de outros materiais (Lins, 2006).

O ACM na época era tido como a maior unidade desse tipo em operação no Estado de Pernambuco, ocupando uma área de 60 ha na bacia hidrográfica do rio Jaboatão, onde nasce um córrego (sem nome) que desagua no rio Muribequinha, afluente da sua margem direita. O projeto de conversão em aterro sanitário ainda estava em andamento durante a realização deste trabalho investigativo, e contemplava a ampliação da ETP-Muribeca, que já apresentava vários problemas operacionais com o processo biológico de tratamento adotado.

A ETP-Muribeca foi implantada em 2002, adotando um tratamento misto para o percolado do ACM, com base em dois subsistemas distintos: lagoas de estabilização e barreira reativa associada à fitorremediação.

A sequência de lagoas era disposta em série: caixa de areia, duas lagoas de decantação, uma lagoa anaeróbia e três lagoas facultativas, além de um sistema bioquímico que utilizava o conjunto solo-plantas-barreira reativa e microrganismos para remoção e degradação de contaminantes (fitorremediação). Por fim, o percolado dito “tratado” era lançado no rio Muribequinha (Classe 3), afluente do rio Jaboatão.

O sistema de lagoas de estabilização constitui um processo biológico de tratamento caracterizado pela simplicidade e baixo custo, onde a estabilização da MO é realizada pela oxidação bacteriológica (oxidação aeróbia e/ou fermentação anaeróbia) e/ou redução fotossintética das algas, em simbiose, sob influência de condições climáticas como o vento, temperatura, chuvas e luz solar.

Jucá *et al.* (1999) assinalam que este sistema é adequado para as condições do nordeste brasileiro, em função do clima tropical (temperatura e insolação elevadas), operação simples, e necessidade de pouco ou nenhum equipamento.

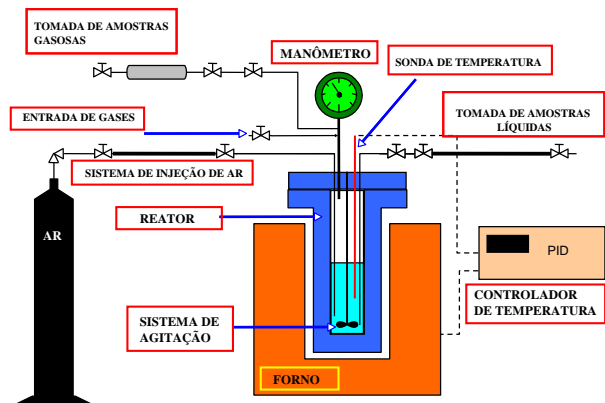
O sistema bioquímico (SBQ) do tratamento é definido como a utilização do conjunto solo-plantas-microrganismos com a finalidade de remover, degradar ou isolar substâncias tóxicas do efluente. A descontaminação ocorre de formas variadas e concomitantes, partindo dos princípios de tratamento de efluentes: barreira reativa e fitorremediação. A primeira é representada por uma parede permeável de material reativo que retém poluentes quimicamente e/ou fisicamente, a segunda apresenta-se em forma de charco artificial. Os principais processos de remoção de poluentes no SBQ são: degradação dos contaminantes através da biomassa aderida ao material de suporte (biofilme); absorção pelas raízes ou degradação dos poluentes por bactérias aderentes ao sistema radicular; e Sorção via percolação através da barreira reativa, ou retenção física de contaminantes sólidos (Beltrão, 2006).

Equipamento WAO

O equipamento de bancada utilizado no experimento de oxidação úmida (Wet Air Oxidation Processes - WAO), para tratamento do percolado do ACM, foi desenvolvido pelo grupo de investigação de “Análisis y Diseño de Procesos con Fluidos Supercríticos”, do Departamento de Ingeniería Química, Tecnología de Alimentos y Tecnologías del Medio Ambiente, da Universidad de Cádiz (UCA), Espanha.

A “Autoclave Engineers” foi a empresa responsável pela montagem e adaptações do equipamento. O equipamento WAO (Figura 1) foi concebido para operação em descontínuo, projetado para funcionar numa faixa de temperatura de até 350°C e pressão máxima de 200 bar. Os dispositivos mecânicos e de comando estão indicados (Portela, 2006).

Figura 1 – Vista esquemática do equipamento WAO e de seus elementos operacionais



Legenda numérica:

- | | |
|----------------------|---------------------------------|
| 1. Forno | 7. Controlador de temperatura |
| 2. Reator | 8. Entrada dos gases |
| 3. Cilindro de gás | 9. Injetor |
| 4. Agitador mecânico | 10. Tomada de amostras líquidas |
| 5. Manômetro | 11. Tomada de amostras gasosas |
| 6. Termopar | |

Determinações Analíticas

As seguintes determinações analíticas foram realizadas nas alíquotas líquidas e gasosas de cada prova experimental: **amostras líquidas:** DQO, metais pesados, pH e cor; **amostras gasosas:** CO, H₂, CO₂, O₂, N₂ e CH₄.

Foram realizados 10 testes (vide Tabela 1), cada um envolvendo a análise dos seguintes parâmetros: evolução do reator (alimentação, aquecimento, reação, resfriamento, separação de fases líquido-gás), DQO e pH (efluentes bruto e tratado), composição da fase gasosa (H₂, CO₂, O₂, N₂ e CH₄), e algumas espécies metálicas no experimento mais eficiente (Zn, Cu, Cd, Pb, Cr, Ni e Hg).

Tabela 1 - Condições operacionais dos testes nos experimentos de WAO

Prova	Po (bar)	T (°C)	P (bar)	V inic. (ml)	Coef. exc	DQOo (mgO ₂ /L)	v agit (rpm)	Tempo reac (h)
Lix-1	70	150	105	100	15,9	2393	450	2
Lix-2	60	200	115	100	13,5	2393	450	2
Lix-3	50	250	142	100	11,5	2393	450	2
Lix-4	30	300	115	100	7	2393	450	2
Lix-5	15	325	139	100	4,7	2111	450	2
Lix-6	15	340	175	100	4,35	-	450	2
Lix-7	50	250	105	100	10,6	2902,4	450	2
Lix-8	35	300	140	85	10,1	2731,8	450	2
Lix-10	23	325	152	70	8,4	2253,2	450	2

Onde:

Lix = amostras; **P_o** = pressão inicial (bar); **P** = pressão final (bar); **T** = temperatura (°C); **V_{inic}** = volume inicial da amostra (mL); **V_f** = volume final da amostra (mL); **Coef. exc.** = coef. de excesso de O₂; **DQO_o** = DQO inicial (mgO₂/L); **Q_{of}** = DQO final (mgO₂/L); **v_{agit.}** = velocidade de agitação; **Tempo reac** = tempo de reação (h); **pH_{inic}** = pH inicial da amostra; **pH_{final}** = pH final da amostra; **C(%) de H₂** = concentração de H₂; **C(%) de CO₂** = concentração de CO₂; **C(%) de O₂** = concentração de O₂; **C(%) de N₂** = concentração de N₂; **% elim DQO** = % remoção DQO.

Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Este parâmetro é um indicativo da quantidade de MO oxidável (não específico) presente no meio, sendo de grande interesse conhecer sua evolução, pois indica o alcance da oxidação e o grau de depuração conseguido por WAO.

As análises de DQO foram feitas por espectrofotometria segundo o método do dicromato (APHA, 2005), utilizando-se um espectrofotômetro SQ-118 Merck. Este método é válido apenas para condições de DQO < 3.000 mgO₂/L, porque acima desse valor as amostras têm um conteúdo de MO oxidável elevado, necessitando de diluição prévia com água destilada. O padrão de calibração utilizado foi o de glicose dissolvida em concentrações pré-estabelecidas.

Determinação da Composição do Gás do Reator

Este tipo de análise estima a evolução dos gases produzidos durante a oxidação, possibilitando determinar os balanços de carbono no processo WAO, assim como verificar a permanência de oxigênio em excesso ao finalizar a reação.

A amostragem gasosa era feita em temperatura ambiente, cada vez que se concluía um experimento. As determinações foram produzidas em triplicata, com o emprego de um Cromatógrafo de Gases Hewlett Packard HP 6890 Plus (Figura 2). Para calibração metodológica utilizou-se um gás de ensaio “padrão” (fornecido por Carburos Metálicos S.A), de composição conhecida, composto de H₂, O₂, N₂, CO₂ e CH₄.

Figura 2 – Equipamento e sistema de cromatografia gasosa



Determinação do pH e cor aparente

Empregou-se um pH-metro 2002 Crison de alta resolução, calibrado diariamente com soluções “tampão” de pH 7.02, 4.00 e 2.00. Este equipamento dispõe de uma sonda de temperatura que realiza a compensação automática das soluções e permite um resultado confiável e seguro.

A cor aparente foi determinada em espectrofotômetro HACH modelo DR/2010, de acordo com metodologia do equipamento, sendo seu resultado expresso em mg/LPtCo. O comprimento de onda foi de 455 nm. Foram utilizados 15 ml para leitura de cada alíquota.

Determinação da Concentração dos Metais Pesados

Um dos inconvenientes do processo WAO é a sua incapacidade para eliminar compostos refratários, tipo MP (Metais Pesados). Considerando-se a natureza fortemente contaminante do percolado, optou-se por averiguar o comportamento dos principais MP: Pb, Cd, Ni, Co e Hg, antes e depois dos experimentos. Estas análises foram produzidas conforme critérios estabelecidos pelo "21th Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (2005)".

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Testes nos Experimentos

Os experimentos do processo WAO tiveram como objetivo encontrar uma condição operacional "ótima" para uma máxima oxidação possível das substâncias orgânicas e inorgânicas dissolvidas no percolado bruto. Os resultados dos 10 testes realizados encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2 – Resultados obtidos nos experimentos de WAO

Prova	C(%), H ₂	C(%), CO ₂	C(%), O ₂	C(%), N ₂	Vf (ml)	pH inic.	pH	DQOf	%elim DQO
Lix-1	-	2,75	16,9	80,3	97	-	-	-	-
Lix-2	-	5,83	13,64	80,53	99,3	8,26	7,36	2559	(-)
Lix-3	-	7,59	11,12	81,28	97,2	8,26	7,42	1838	23,17
Lix-4	-	3,12	16,79	80,09	98,5	8,26	7,69	762	68,2
Lix-5	0,87	2,58	16,67	79,88	97,3	8,26	8,18	720	65,85
Lix-6	1,62	4,06	15,96	78,56	91,3	8,26	7,96	-	-
Lix-7	-	2,19	18,9	78,89	76	8,33	8,18	2605	10,24
Lix-8	-	1,62	18,79	79,59	80,8	8,33	8,08	1127	59
Lix-10	-	1,8	18,65	79,55	67,5	8,86	8,41	505,5	77,57

Onde:

Lix = amostras; **P_o** = pressão inicial (bar); **P** = pressão final (bar); **T** = temperatura (°C); **V inic** = volume inicial da amostra (mL); **Vf** = volume final da amostra (mL); **Coef. exc.** = coef. de excesso de O₂; **DQO_o** = DQO inicial (mgO₂/L); **QOf** = DQO final (mgO₂/L); **v agit.** = velocidade de agitação; **Tempo reac** = tempo de reação (h); **pH inic** = pH inicial da amostra; **pH final** = pH final da amostra; **C(%) de H₂** = concentração de H₂; **C(%) de CO₂** = concentração de CO₂; **C(%) de O₂** = concentração de O₂; **C(%) de N₂** = concentração de N₂; **% elim DQO** = % remoção DQO.

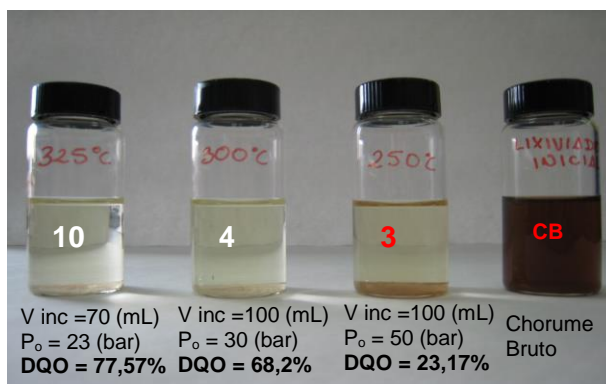
Evolução e Desempenho do Reator WAO nos Testes

Os *vertidos* com melhores performances na eliminação de DQO (Figura 3) em função da faixa de temperatura testada foram: Lix-3 (23,17%); Lix-4 (68,2%) e Lix-10 (77,57%). Este último experimento obteve uma boa redução de DQO a partir da redução do volume e pressão inicial da amostra, porém com aumento da temperatura.

Tais resultados sugerem uma maior oxidação da MO com o aumento da velocidade da reação e densidade molecular, permitindo uma reação rápida e completa. A performance do processo de WAO mostrou-se bastante eficiente na descoloração do percolado bruto (>95%) ao longo do

processo. Os produtos liberados pela oxidação são inócuos, constituídos basicamente de dióxido de carbono, água e ácidos orgânicos de baixo peso molecular, principalmente ácido acético.

Figura 3 - Vertidos com melhores performances de remoção de DQO



Metais Pesados Provenientes do Processo WAO

A Tabela 3 mostra os valores da concentração de algumas espécies metálicas (Cu, Zn, Pb, Ni, Cd, Cr e Hg) resultantes do processo WAO no chorume bruto (CB). Os resultados foram obtidos a partir do valor médio de três medidas instrumentais (espectrometro de emissão atômica de plasma, IPC-MS) do vertido Lix-4 ± seu desvio padrão (UCA-Espanha, 2007).

Tabela 3 - Concentração de MP no vertido (Lix-4) do processo WAO

Amostras	ICuI µg/Kg	IZnI µg/Kg	IPbI µg/Kg	INiI µg/Kg	ICdI µg/Kg	ICrI µg/Kg	IHgI µg/Kg
CB	118±4	410±2	<200*	328±6	<5,00*	216±5	0,421±0,040
WAO	196±6	74,4±1,3	<200*	346±4	<5,00*	2960±13	4,10±0,10
Técnica	ICP-AES	ICP-AES	ICP-AES	ICP-AES	ICP-AES	ICP-AES	FI-CVAAS

Fonte: UCA (2007); (*) Valores inferiores aos correspondentes limites de detecção de cada método analítico

Os MP que ainda persistem no vertido do reator, conforme observado na Tabela 3, na sua forma dissolvida e/ou oxidada, deverão passar por uma unidade posterior de tratamento, posto que uma das limitações do processo WAO é a sua incapacidade para eliminar compostos refratários (MP). Nesse caso, recomenda-se a utilização da técnica convencional de precipitação química (hidróxido, sulfeto ou carbonato) como meio de remoção das espécies químicas indesejáveis.

5. CONCLUSÃO

A performance do processo de WAO (Wet Air Oxidation Processes ou Oxidação Úmida) mostrou-se bastante eficiente na descoloração do percolado bruto (>95%) e remoção de substâncias recalcitrantes, apresentando uma remoção máxima de 77,6% para DQO, num tempo de reação da ordem de 2 (duas) horas. De acordo com os experimentos, a condição operacional mais eficiente no trabalho de eliminação da DQO foram: T(°C)de 325, Pressão de 152 bar e coeficiente de excesso de oxigênio de 8,4.

A viabilidade técnica do processo WAO está explícita na elevada eficácia de eliminação da matéria orgânica do percolado bruto, através de um tempo de reação curto, onde os produtos do processo são inócuos, constituídos basicamente de dióxido de carbono, água e ácidos orgânicos de baixo peso molecular, principalmente ácido acético. Além disso, por se tratar de um sistema fechado e sob rigoroso controle técnico, não existem problemas associados a emissões incontroladas de efluentes líquidos e gasosos.

Diante do exposto, o fluxograma operacional do processo de oxidação úmida seria constituído de um reator WAO (pré-tratamento do percolado), associado a uma lagoa de estabilização à jusante, onde se faria inoculação bacteriana devido à inexistência de microrganismos no *vertido* do reator, em decorrência do aumento da temperatura no processo. Esse sistema misto certamente reduziria ainda mais a concentração de substâncias tóxicas, graças a excelente qualidade do *vertido* do reator WAO. Seguramente, a eficiência do tratamento final seria muito boa, posto que nessas condições (baixa DQO remanescente, pH satisfatório, líquido bastante claro e ácido acético disponível), a eficácia do tratamento seria otimizada na lagoa de estabilização (polimento).

6. RECOMENDAÇÕES

Com intuito de aumentar a velocidade de oxidação e favorecer uma maior remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos, poder-se-ia testar a oxidação úmida catalítica, a qual permite-se trabalhar em condições menos severas de operação, diminuindo os problemas relacionados com a corrosão. Além disso, a oxidação úmida catalítica pode ser empregada para destruição total dos contaminantes presentes no efluente, sem a necessidade de recorrer a uma combinação com tratamento biológico posterior (Levec, 1997; Yue *et al.* 1997).

REFERÊNCIAS

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. American Public Health Association, 21th Edition, Washington DC, 2005.

BELTRÃO, K. G. Q. de B. **Sistema de Barreira Bioquímica como Alternativa para Tratamento de Percolado**. Recife: Geotecnia/UFPE. Tese de Doutorado em Engenharia Civil, 2006.

JUCÁ, J. F. T.; MARIANO, M. O. H e MELO, V. L. A. de. **Recalques e Decomposição da Matéria Orgânica em Aterros de Resíduos Sólidos na Região Metropolitana do Recife**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1999.

LEVEC, J. **Wet Oxidation Process for Treating Industrial Wastewater**. Croatian Society of Chemical Engineers, v. 11, p. 47-58. ISSN 0352-9568, 1997.

LINS, E. A. M.; LINS, C. M. MOTA; FIRMO, A. L. B.; ALVES, M. C. M. e JUCÁ, J. F. T. **Sistema de Tratamento de Chorume Proposto para o Aterro Sanitário da Muribeca**. In: VIII Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Fortaleza: ABES, setembro, 6p., 2006.

PORTELA, J. R. M. **Oxidación em Agua Supercrítica: Informe del Estado del Arte**. Proyecto OSCAR. Cádiz: Universidad de Cádiz (UCA), España, 2006.

SILVA, A. C. (2002). **Tratamento de Percolado de Aterro Sanitário e Avaliação da Toxicidade do Efluente Bruto e Tratado**. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ. Dissertação de Mestrado, 126p.

YUE, P. L.; CHENG, G.; CHU, H. P.; HU, X. and LEI, L. **Catalytic Wet Air Oxidation of Dyeing and Printing Wastewater**. Water Science Technology, v. 35, n. 4, p. 311-319(9), 1997.