

## PROCESSOS COMBINADOS DE OXIDAÇÃO SUPERCRÍTICA E ADSORÇÃO PARA REMOÇÃO DE METAIS TÓXICOS DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

Matheus Grignani Linhares (PROCAD/CAPES), Ana Paula Jambers Scandelai (PEQ/UEM), Danielly Cruz Campos Martins (PEQ/UEM), Renan Souza de Syllos (PROCAD/CAPES), Frank Bruno Moro (PROCAD/CAPES), Lúcio Cardozo Filho (PEQ/UEM), Célia Regina Granhen Tavares (Orientadora), e-mail: mglinhares15@gmail.com

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Tecnologia / Departamento de Engenharia Química / Maringá, PR

### Engenharia Química – Tratamento e Aproveitamento de Rejeitos

**Palavras-chave:** zeólita, OASc, tratamento.

#### Resumo:

O lixiviado, efluente gerado pela decomposição dos resíduos sólidos em aterros, é composto por poluentes diversos, incluindo metais, os quais possuem potencial de toxicidade e de bioacumulação na cadeia trófica. Dessa forma, este estudo objetivou avaliar a redução dos metais tóxicos Al, As, Cr, Fe e Pb de um lixiviado, pelos processos combinados de oxidação em água supercrítica (600 °C, 230 bar e tempo espacial de 27 s) e adsorção com zeólita clinoptilolita comercial (OASc/Zeo). Os resultados mostraram que, com exceção ao Pb, o lixiviado apresentou concentrações de metais acima do permitido pela legislação ambiental brasileira. O processo de OASc/Zeo proposto promoveu elevadas remoções dos metais do lixiviado bruto: 99% de Fe, 97% de Al e de As, 94% de Pb e 76% de Cr. As elevadas reduções obtidas indicam que o processo OASc/Zeo, nas condições estudadas, possui potencial de redução da toxicidade de lixiviado de aterro sanitário.

#### Introdução

O lixiviado, efluente gerado pela decomposição dos resíduos sólidos em aterros, apresenta alta coloração e é composto por diversos poluentes orgânicos e inorgânicos, como os metais tóxicos, provenientes de compostos químicos e de resíduos domésticos (KJELDSEN et al., 2002). Embora os metais sejam, normalmente, encontrados em baixas concentrações em lixiviados, a sua investigação é importante devido o seu potencial tóxico e de bioacumulação em organismos, o que pode afetar todo o ecossistema (LIMA e MERÇON, 2011).

Em vista de seu potencial poluidor, o lixiviado necessita de tratamento antes de ser lançado em corpos hídricos receptores. A remoção, especificamente, de metais se dá, comumente, por processos de tratamentos físico-químicos, como coagulação-floculação-sedimentação ou precipitação química e, de forma mais avançada, por adsorção e separação por membranas (RENOU et al., 2008). Nos processos convencionais de tratamento de lixiviado a remoção dos contaminantes se dá pela transferência de fase dos mesmos, gerando subprodutos que necessitam de posterior tratamento.

A fim de contornar essas limitações dos processos convencionais, tratamentos avançados, como a oxidação supercrítica (OASc), vêm sendo propostos. Neste processo, que ocorre em temperatura e pressão acima do ponto crítico da água ( $T_c \geq 374^\circ\text{C}$  e  $P_c \geq 221$  bar), a água, os compostos orgânicos do efluente e o oxigênio do meio tornam-se miscíveis, favorecendo a transferência de massa, promovendo a oxidação da matéria orgânica, resultando nos produtos gasosos como  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , em curto tempo reacional (BRUNNER, 2009). Os compostos inorgânicos de alta polaridade, como os metais, por sua vez, por serem pouco solúveis nessas condições, são removidos por precipitação durante o processo (FANG et al., 2000).

O uso de zeólita clinoptilolita como um processo complementar à OASc se dá devido à sua alta capacidade em reter, além de outros poluentes como amônia, os metais.

Dessa forma, este estudo objetivou avaliar a redução de metais tóxicos (Al, As, Cr, Fe e Pb) do lixiviado do aterro sanitário de Maringá, por meio da combinação dos processos de oxidação em água supercrítica e adsorção com zeólita (OASc+Zeo).

## **Materiais e métodos**

### *Coleta do lixiviado e determinação de metais*

O lixiviado foi coletado em quatro pontos do reservatório de lixiviado do aterro sanitário de Maringá, PR e homogeneizado para se obter uma amostra composta.

A concentração dos metais totais alumínio (Al), arsênio (As), cromo (Cr), ferro (Fe) e chumbo (Pb) do lixiviado, antes e após o processo de tratamento combinado (OASc/Zeo), foi determinada por espectroscopia de absorção atômica (Método 3111) (APHA, 1998), por meio de um espectrômetro de chamas Varian SpectraAA 240FS.

### *Tratamento do lixiviado*

O tratamento do lixiviado consistiu em dois processos sequenciais: oxidação em água supercrítica (OASc) e adsorção com zeólita (Zeo).

Para a OASc, a amostra de lixiviado foi previamente filtrada em papel filtro quantitativo faixa branca JP40, para remover as impurezas que pudessem prejudicar o funcionamento do sistema.

O lixiviado filtrado foi succionado por uma bomba de alta pressão (Thar Process, P50) com vazão de alimentação de  $5,0 \text{ g min}^{-1}$ , enviado ao pré-aquecedor (mantido a  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e, em seguida, ao reator de fluxo contínuo, que era operado em condições supercríticas ( $600 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $230 \text{ bar}$ ). Posteriormente, o fluido supercrítico foi encaminhado a um trocador de calor e a um condensador para retornar ao estado líquido, sendo coletado no final do processo. O lixiviado coletado e pré-tratado foi novamente submetido ao processo supercrítico para aumentar o tempo reacional e, conseqüentemente, a sua degradação. O tempo reacional médio total do processo de OASc foi de 27 s.

Posteriormente, o lixiviado tratado pela OASc, por duas vezes, foi submetido à adsorção com zeólita clinoptilolita comercial (Celfish®, Celta Brasil), com vazão de  $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ . Segundo o fabricante, a zeólita possui granulometria de 0,4-1,0 mm, área superficial de  $40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e é composta, basicamente, por  $\text{SiO}_2$  (75%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (12%),  $\text{CaO}$  (4%) e outros óxidos.

As condições operacionais utilizadas foram determinadas a partir de ensaios preliminares. Detalhes do aparato de OASc foram previamente descritos em estudos anteriores pelo mesmo grupo de pesquisa.

## Resultados e Discussão

Na Tabela 1 são apresentadas as concentrações dos metais tóxicos identificados no lixiviado bruto e após o seu tratamento pelos processos de oxidação em água supercrítica e zeólita combinados entre si.

**Tabela 1** - Concentração de metais no lixiviado antes e após tratamento por OASc e zeólita (OASc/Zeo)

	Metal ( $\text{mg L}^{-1}$ )				
	Al	As	Cr	Fe	Pb
Lixiviado bruto	11,43	53,28	0,14	29,62	0,27
Lixiviado tratado por OASc/Zeo	0,40	1,77	0,03	0,42	0,02
Limite permitido para lançamento	0,1 <sup>a</sup>	0,5 <sup>a</sup>	0,05 <sup>a</sup>	15 <sup>b</sup>	0,5 <sup>b</sup>

Nota: limite permitido para o lançamento de efluentes em corpos hídricos receptores (a) em função da característica do efluente a ser lançado (Resolução Conama nº 357, de 17 de março de 2005) e (b) em função da classe de enquadramento do corpo receptor (Resolução Conama nº 430, de 13 de maio de 2011).

Diferentemente do que é apresentado na literatura, elevadas concentrações dos metais analisados foram identificadas no lixiviado bruto. Com exceção ao Pb, o lixiviado apresentou concentrações de metais acima do permitido pela legislação ambiental para o seu descarte em corpos d'água, sejam estes limites em função das características do efluente tratado, sejam em função da classe do corpo hídrico receptor (Classe 2). Se lançado com essas concentrações, tais metais podem acarretar efeito tóxico aos organismos aquáticos, bem como se acumular ao longo da cadeia alimentar, ocasionando prejuízos a todo o ecossistema.

O processo de OASc/Zeo, nas condições avaliadas, promoveu elevadas remoções dos metais do lixiviado bruto, sendo observadas remoções de 99% de Fe, 97% de Al e de As, 94% de Pb e 76% de Cr. Apenas o Al e As

não se adequaram aos limites estabelecidos pela legislação ambiental, apesar da suas elevadas remoções pelos tratamentos.

Diferentemente do material orgânico, os metais não foram convertidos a gases pelo processo supercrítico, mas foram precipitados e acumulados no interior do reator em forma de coque, o qual, por apresentar pequeno volume, pode ser disposto em aterros industriais

## Conclusões

Os processos combinados de oxidação em água supercrítica e adsorção com zeólita (OASc/Zeo) foram altamente eficientes para a redução de metais do lixiviado do aterro sanitário de Maringá. Uma vez que os metais podem conferir toxicidade, as eficiências obtidas pela técnica OASc/Zeo indicam o seu alto potencial na redução da toxicidade de lixiviados de aterros sanitários.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo suporte financeiro a esta pesquisa, e ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP), pela realização das análises de metais.

## Referências

APHA - American Public Health Association. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20 ed. APHA: USA, 1998.

BRUNNER, G. Near and supercritical water. Part II: Oxidative process. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 47, p. 382-390, 2009.

FANG, Z.; XU, S-K.; KOZIŃSKI, J. A. Behavior of metals during combustion of industrial organic wastes in supercritical water. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 39, p. 4536-4542, 2000.

KJELDSSEN, P.; BARLAZ, M. A.; ROOKER, A. P.; BAUN, A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T. H. Present and long-term composition of msw landfill leachate: a review. **Critical Reviews in Environmental Science & Technology**, v. 32, n. 4, p. 297-336, 2002.

LIMA, V. F.; MERÇON, F. Metais pesados no ensino de química. **Química Nova na Escola**, v. 33, n. 4, 2011.