

III-126 – TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO VIA OXIDAÇÃO EM ÁGUA SUPERCRÍTICA

Danielly Cruz Campos Martins⁽¹⁾

Engenheira Química, Mestre e Doutoranda em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá (UEM-PR).

Igor Yudi Numai⁽²⁾

Graduando em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá (UEM-PR).

Ana Paula Jambers Scandelai⁽³⁾

Engenheira Ambiental pela Universidade do Oeste Paulista (UNOESTE). Mestre e Doutoranda em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá (UEM-PR).

Lúcio Cardozo Filho⁽⁴⁾

Engenheiro Químico pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR). Mestre em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Doutor em Engenharia de Alimentos pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Pós-doutor pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), e pela University of Alberta (UALBERTA – Canadá). Professor titular no Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá (UEM-PR).

Célia Regina Granhen Tavares⁽⁵⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal do Pará (UFPA). Mestre em Engenharia Química pela Universidade de São Paulo (USP). Doutora em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) e INSA-Toulouse. Pós-doutora em Engenharia Ambiental pela Université Montpellier II. Professora titular do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá (UEM-PR).

Endereço⁽¹⁾: Av. Colombo, 5790 – Zona 7 - Maringá – PR - CEP 87020-900 –Brasil - . Tel: (44) 3011-4778 - e-mail: daniellyccampos@gmail.com

RESUMO

O lixiviado gerado nos aterros sanitários é um efluente complexo, variável e de alto potencial poluidor. Apresenta coloração escura e odor desagradável, assim como elevadas concentrações de matéria orgânica e inorgânica, compostos recalcitrantes, nitrogênio amoniacal, nitrito, nitrato, metais tóxicos, compostos orgânicos clorados, entre outros contaminantes que podem ser adversos ao ambiente. Em vista às suas características, o lixiviado necessita de tratamento antes de ser lançado no ambiente. Nesse sentido, o tratamento pelo processo de oxidação em água supercrítica (OASC), conduzido acima do ponto crítico da água, isto é, $T \geq 374 \text{ }^\circ\text{C}$ e $P \geq 22,1 \text{ MPa}$, mostra-se uma alternativa promissora para o tratamento desse efluente. Sendo assim, o presente trabalho objetivou realizar o tratamento do lixiviado do aterro sanitário de Maringá (Paraná), por meio da oxidação em água supercrítica, a fim de promover a melhoria de sua qualidade para seu enquadramento nos limites de lançamento de efluentes, impostos pelas legislações ambientais. Para tanto, o lixiviado foi submetido ao tratamento supercrítico nas condições de pressão de 225 bar, tempo espacial de 60 segundos e temperaturas de 550 °C e 600 °C. A eficiência do tratamento foi acompanhada a partir dos parâmetros cor verdadeira, turbidez, sólidos dissolvidos totais, DQO, DBO_5^{20} , absorvância em 254 nm, nitrito, nitrato, nitrogênio amoniacal total e fósforo total. O processo de OASC se mostrou eficiente no tratamento de lixiviado de aterro sanitário, apresentando, na melhor condição experimental de temperatura, 600 °C, expressiva melhoria na qualidade do efluente, possibilitando o seu enquadramento nas legislações ambientais, em relação aos parâmetros cor, turbidez, sólidos dissolvidos totais, DBO_5^{20} , nitrito e fósforo total, mostrando-se uma técnica promissora a ser aplicada no tratamento de lixiviado de aterros sanitários.

PALAVRAS-CHAVE: Oxidação Supercrítica, Água Supercrítica, Lixiviado, Tratamento, Matéria Orgânica.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento econômico, em conjunto com o crescimento populacional e a cultura do consumismo, tem conduzido a uma elevação da geração de resíduos, em nível mundial (AHMED; LAN, 2012). Dentre os métodos de disposição final, empregados aos resíduos sólidos urbanos, os aterros sanitários são os mais comuns, sendo esse o destino de aproximadamente 95% dos resíduos gerados no mundo, de acordo com Hird (2013).

Nos aterros sanitários, os resíduos dispostos passam por uma série de transformações de caráter físico, químico e biológico. Os produtos dessa degradação, associados às águas pluviais que percolam à massa dos resíduos, resultam no lixiviado, um efluente escuro e de odor desagradável (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006; GIORDANO; BARBOSA FILHO; CARVALHO, 2011).

O lixiviado é altamente complexo e variável. Apresenta características de acordo com os fatores referentes aos resíduos, como composição e teor de umidade; fatores de decomposição, relativo à fase de biodegradação na qual o resíduo se encontra; fatores climatológicos, como precipitação e escoamento superficial; e fatores relativos ao sistema operacional do aterro, como o nível de compactação dos resíduos (CHRISTENSEN et al., 2001; EL-FADEL et al. 2002; CLARKE et al., 2015).

Apesar de sua variabilidade, comumente apresenta em sua constituição altas concentrações de matéria orgânica e inorgânica, contendo compostos orgânicos de difícil degradação, como substâncias húmicas, além de compostos xenobióticos e nitrogenados, como nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato, bem como sais inorgânicos, metais tóxicos, entre outros (KJELDSEN et al., 2002). Em vista desses poluentes, os lixiviados são potencialmente adversos ao ambiente e podem contaminar o solo e as águas subterrâneas e superficiais, caso não sejam tratados de forma eficiente anteriormente ao seu lançamento (LI et al., 2009; KATTEL; TRAPIDO; DULOVA, 2016; ZHAI et al., 2016).

Tendo em vista diminuir os impactos causados pelo lançamento de efluentes, a Legislação Brasileira, por meio das Resoluções CONAMA nº 430 de 2011 (BRASIL, 2011) e nº 357 de 2005 (BRASIL, 2005), estabeleceu os limites dos padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos. De forma complementar a essas resoluções, no Paraná tem-se a Resolução nº 070 de 2009 (PARANÁ, 2009) do Conselho Estadual de Meio Ambiente (CEMA), a qual também estabelece condições e padrões de lançamento de efluentes líquidos.

Diversas técnicas de tratamento têm sido aplicadas aos lixiviados, antes desses serem lançados ao ambiente, como processos biológicos aeróbios e anaeróbios, processos de coagulação-floculação, separação por membranas, adsorção, entre outros. No entanto, os processos biológicos apresentam limitações ao tratamento de lixiviados de baixa biodegradabilidade, uma vez que não são aplicáveis à remoção de contaminantes recalcitrantes, comuns a esses efluentes (KURNIAWAN et al., 2010). Os processos físico-químicos, por sua vez, realizam a transferência de fase do poluente, gerando resíduos que também necessitam de tratamento (WISZNIOWSKI et al., 2006). Assim, torna-se necessário a aplicação de novas tecnologias que sejam eficazes à degradação desse efluente. Nesse sentido, o processo de oxidação em água supercrítica (OASC) apresenta-se como uma alternativa promissora para o tratamento de lixiviados, visto a sua capacidade de descontaminação de efluentes orgânicos de difícil degradação (WANG et al., 2011).

O processo de oxidação em água supercrítica (OASC) opera em condições de temperatura e pressão acima do ponto crítico da água, isto é, $P \geq 22,1$ MPa (221 bar) e $T \geq 374$ °C. Nessas condições, a água apresenta propriedades únicas, como alta difusividade, baixa viscosidade, mínima limitação de transporte de calor e massa e altas taxas reacionais. Além disso, nessas condições, a água comporta-se como um fluido de fase única, com propriedades similares a um solvente de baixa polaridade, o que possibilita a completa miscibilidade tanto dos compostos orgânicos, quanto do oxigênio molecular, permitindo a oxidação da matéria orgânica e a sua mineralização em curtos tempos de reação. Ainda, promove a precipitação dos compostos inorgânicos, visto que esses apresentam alta polaridade (COCERO, 2001; KRITZER; DINJUS, 2001; ERKONAK; SÖĞÜT; AKGÜN, 2008; CIVAN et al., 2015).

Em vista disso, o objetivo deste trabalho foi realizar o tratamento do lixiviado do aterro sanitário da cidade de Maringá (Paraná), por meio da oxidação em água supercrítica, a fim de promover melhoria de sua qualidade para seu enquadramento nos limites de lançamento impostos pelas legislações ambientais.

MATERIAIS E MÉTODOS

O lixiviado utilizado nesse estudo foi coletado no aterro sanitário da cidade de Maringá (Paraná, Brasil) e caracterizado em relação aos seguintes parâmetros: pH, cor verdadeira, turbidez, absorvância em 254 nm, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅²⁰), nitrogênio amoniacal total, nitrito, nitrato, fósforo total e sólidos dissolvidos totais.

A determinação do pH foi realizada pelo método potenciométrico, de acordo com o manual do equipamento Digimed DM20. A cor verdadeira foi analisada em espectrofotômetro HACH DR/2010, em comprimento de onda de 455 nm, por meio do método platina-cobalto, de acordo com o Método 8025 (HACH, 1996). A determinação da turbidez, por sua vez, foi realizada em turbidímetro portátil HACH, modelo 2100P, a partir do método nefelométrico, de acordo com a metodologia do equipamento (HACH, 1998) e Método 2130 B (APHA, 1998). A determinação da absorvância molecular foi realizada em comprimento de onda de 254 nm, em espectrofotômetro Shimadzu UVmini-1240, segundo o Método 5910B (APHA, 1998). A DQO foi determinada por colorimetria, em espectrofotômetro HACH DR/2010, pelo Método 5220 D (APHA, 1998). A determinação da DBO₅²⁰ ocorreu pelo método respirométrico, por meio do equipamento BOD Track™ II (HACH Company), segundo descrito no Método 5210 B (APHA, 1998). O nitrogênio amoniacal total foi analisado pelo método de eletrodo seletivo, de acordo com o Método 4500-NH₃ D e E (APHA, 1998), utilizando eletrodo seletivo de íons (ISE) da marca Thermo Scientific, modelo Orion Star 4. As análises de nitrito e nitrato foram realizadas de acordo com as técnicas de diotização e redução de cádmio, seguindo os Métodos 8153 e 8039 (HACH, 1996), respectivamente, e ambas foram analisadas em espectrofotômetro HACH DR/2010. A determinação de fósforo total foi realizada pelo método PhosVer® 3 com digestão em ácido persulfato, de acordo com o Método 8190 (HACH, 2007), e lida em espectrofotômetro HACH DR 2800. Por fim, os sólidos dissolvidos totais foram determinados pela técnica gravimétrica, de acordo com o Método 2540 C (APHA, 1998).

Anteriormente aos ensaios, o lixiviado foi filtrado a vácuo em papel filtro quantitativo faixa branca JP 40 para remoção das partículas suspensas. O processo de oxidação em água supercrítica, por sua vez, foi realizado sob as seguintes condições experimentais: pressão de 225 bar, temperaturas de 550 °C e 600 °C e tempo espacial no reator supercrítico de 60 segundos.

O esquema do aparato experimental, o qual é composto por um reator de fluxo contínuo, fabricado em Inconel 625, um pré-aquecedor, um condensador e com tubulações fabricadas em aço inoxidável 316, é apresentado na Figura 1.

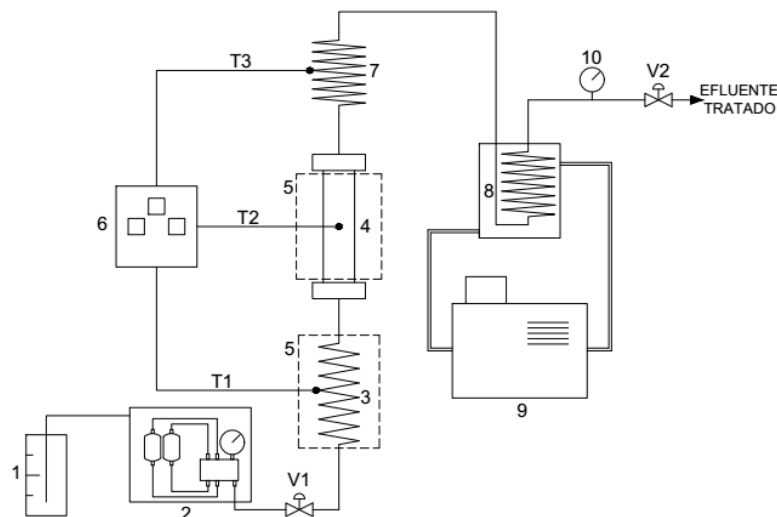


Figura 1: Aparato experimental da oxidação supercrítica.

(1) Reservatório de efluente; (2) Bomba de alta pressão; (3) Pré-aquecedor; (4) Reator supercrítico; (5) Forno bipartido; (6) Controlador de temperatura; (7) Trocador de calor; (8) Condensador; (9) Banho termostático; (10) Manômetro; (T₁ T₂) Termopar para controle de temperatura; (T₃) Termopar para monitoramento de temperatura; (V₁) Válvula de via única; (V₂) Válvula *back-pressure*.

No tratamento supercrítico, o lixiviado pré-filtrado, mantido em reservatório de vidro (1) era bombeado até o pré-aquecedor (3) (mantido a 250 °C) por uma bomba de alta pressão, modelo Thar P50 (2), operando a 225 bar. Em seguida, o efluente pré-aquecido era alimentado ao reator tubular (4), de volume real de 37,13 cm³, o qual teve sua temperatura variada em 550 °C e 600 °C, de forma que o fluido se encontrasse em condição supercrítica. O aquecimento de ambos, pré-aquecedor e reator, era realizado por meio de fornos bipartidos (5), equipados com duas cerâmicas infravermelhas de potência 1000 W (marca Corel). O acionamento das resistências ocorria por intermédio de controladores (Marca Novus) (6), conectados a termopares (T₁ e T₂) em contato com o pré-aquecedor e o reator. Sequencialmente, o efluente tratado seguia por um tubo em espiral para troca de calor com o ambiente (7), no qual a temperatura era monitorada por um termopar tipo T (T₃) e, então, encaminhado a um condensador (8), composto por serpentina de aço inoxidável 316 e submerso em água a 10 °C, resfriada em banho termostático (9). A pressão do sistema era ajustada por intermédio da válvula *back-pressure* (V₂) e monitorada por meio do manômetro (10). Por fim, o lixiviado tratado e resfriado era coletado ao final da linha, após cerca de 30 minutos, depois de alcançar as condições operacionais requeridas, e encaminhado para uma nova caracterização dos parâmetros físico-químicos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização do lixiviado bruto (não tratado) foi realizada para determinação das suas características físico-químicas iniciais, conforme apresentado na Tabela 1, e, dessa maneira, avaliar, posteriormente, os percentuais de remoção obtidos com a aplicação do processo de OASC.

Tabela 1: Parâmetros físico-químicos do lixiviado bruto.

Parâmetro	Lixiviado Bruto	Limite de lançamento
pH	7,47	5,0 - 9,0 ^b
Cor verdadeira (mg PtCo L ⁻¹)	400	75 ^a
Turbidez (NTU)	141	100 ^a
Absorbância _{254 nm}	3,51	-
Sólidos dissolvidos totais (mg L ⁻¹)	2841	500 ^a
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	684,5	200 ^c
DBO ₅ ²⁰ (mg L ⁻¹)	235	50 ^c
Nitrogênio amoniacal total (mg L ⁻¹)	78	20 ^b
Nitrito (mg N-NO ₂ ⁻ L ⁻¹)	32	1,0 ^a
Nitrato (mg N-NO ₃ ⁻ L ⁻¹)	15,9	10,0 ^a
Fósforo total (mg P L ⁻¹)	1,38	0,05 ^a

(a) Resolução CONAMA n° 357/2005 (BRASIL, 2005); (b) Resolução CONAMA n° 430/2011 (BRASIL, 2011); (c) Resolução CEMA n° 070/2009 (PARANÁ, 2009).

Dentre os parâmetros físico-químicos analisados na caracterização do lixiviado, somente o potencial hidrogeniônico (pH) se enquadrou nos padrões de lançamento de efluentes, determinados pelas legislações ambientais, encontrando-se próximo à neutralidade (7,47). Os demais parâmetros excederam os limites estabelecidos pelas legislações.

A cor verdadeira apresentou-se em elevada concentração (400 mg PtCo L⁻¹), conferindo coloração marrom-amarelada ao efluente. As altas concentrações de cor são características em lixiviados de aterros sanitários, em função da presença de sólidos dissolvidos, substâncias húmicas e metais, como ferro e manganês, os quais podem influenciar direta ou indiretamente nesse parâmetro, como já apresentado por Scandelai (2015). Tendo em vista isso, atribui-se relação direta entre a elevada presença de sólidos dissolvidos totais (2841 mg L⁻¹) observada, ocasionada por substâncias dissolvidas como sais e matéria orgânica, e a elevada concentração de cor, detectados no lixiviado analisado.

A turbidez do lixiviado, que é causada, segundo Von Sperling (2014), pela presença de sólidos suspensos, de caráter tanto orgânico quanto inorgânico, e de microrganismos, mostrou-se moderada (141 NTU) e conferiu aparência turva ao lixiviado. A DQO (684,5 mg O₂ L⁻¹) e a DBO₅²⁰ (235 mg L⁻¹), embora apresentem valores

moderados quando comparados a outros trabalhos realizados com lixiviados, caracterizam um efluente de baixa biodegradabilidade, visto que a razão DBO_5/DQO é menor que 0,5, indicando a presença majoritária de compostos orgânicos refratários, segundo Renou et al. (2008). Da série de compostos nitrogenados, o nitrogênio amoniacal se apresentou predominante em relação às demais formas de nitrogênio (nitrito e nitrato), mas, de igual modo, todas as formas necessitam ter suas concentrações reduzidas, assim como o fósforo total, para que se enquadrem nas devidas resoluções que delimitam seus valores de lançamento, uma vez que podem colaborar com problemas aquáticos, como a eutrofização e a intoxicação do meio, devido ao potencial tóxico do nitrogênio amoniacal.

A partir do tratamento do efluente em água supercrítica, constatou-se que as características do mesmo foram modificadas, aumentando a sua qualidade, como apresentado na Tabela 2.

Tabela 2: Características do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR após tratamento em água supercrítica a 225 bar, 60 segundos de tempo espacial, nas temperaturas de 550 °C e 600 °C.

Parâmetro	Temperatura	
	550 °C	600 °C
pH	7,67	7,57
Cor verdadeira (mg PtCo L ⁻¹)	140	30
Turbidez (NTU)	120	76
Absorbância _{254 nm}	1,38	1,12
Sólidos dissolvidos totais (mg L ⁻¹)	134	89
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	532,5	291
DBO_5^{20} (mg L ⁻¹)	189	19
Nitrogênio amoniacal total (mg L ⁻¹)	98	174
Nitrito (mg N-NO ₂ - L ⁻¹)	10	8
Nitrato (mg N-NO ₃ - L ⁻¹)	15	8,2
Fósforo total (mg P L ⁻¹)	0,02	0,01

De maneira complementar, na Figura 2 são apresentadas as remoções dos parâmetros físico-químicos do lixiviado tratado, referentes aos valores apresentados na Tabela 2.

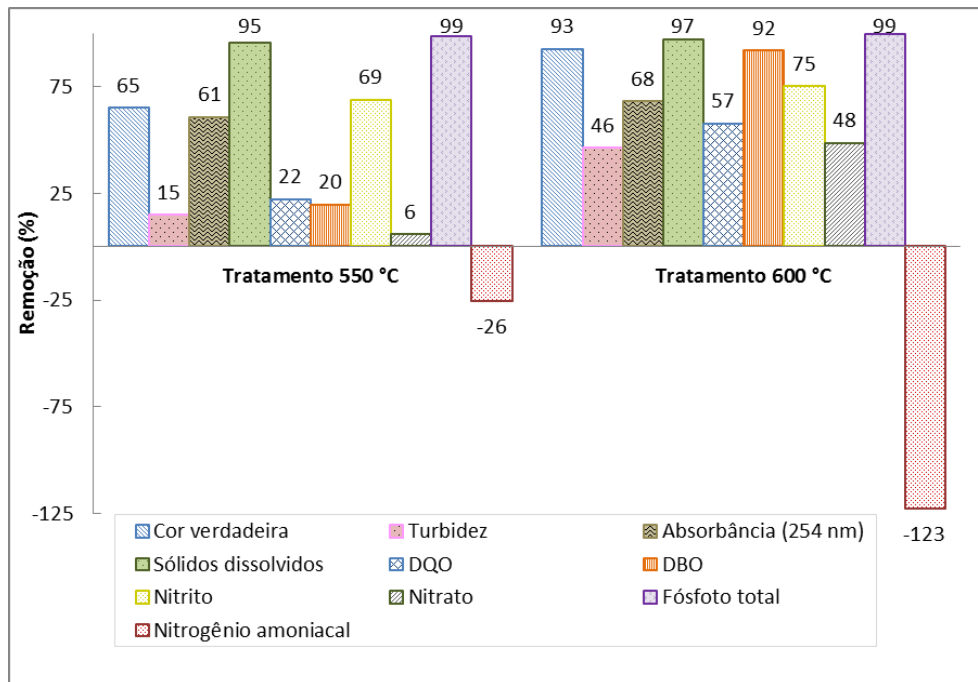


Figura 2: Comportamento do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR após tratamento em água supercrítica.

A partir dos dados apresentados na Tabela 2, foi possível verificar que, para ambas as condições de tratamento, o valor do pH não sofreu modificações, permanecendo próximo à neutralidade, e dentro da faixa estabelecida pela Resolução CONAMA n° 430/2011.

Já para a cor verdadeira, com a elevação da temperatura de 550 °C para 600 °C obteve-se um aumento de 28% em sua remoção (65% e 93%, respectivamente), possibilitando seu enquadramento ao padrão requerido pela Resolução CONAMA n° 357/2005. Nessa condição mais severa de temperatura, ocorreu o favorecimento da cinética de oxidação dos compostos orgânicos responsáveis pela coloração do lixiviado, de forma que houve a potencialização da destruição das ligações insaturadas dos grupos cromóforos, que, de acordo com Gonsalves, Serra e Piñeiro (2005), são grupos covalentes insaturados formados por grupos C=C, R₂C=O, C=N, C=s, N=N, N=O e C≡C, os quais transportam cor na faixa Uv-Vis, que estão presentes nos compostos orgânicos que compõem os lixiviados.

A remoção da turbidez ocorreu tanto em função da filtração prévia ao tratamento quanto pelo próprio tratamento. A parcela orgânica que confere a turbidez, remanescente à filtração, foi oxidada na água supercrítica, em especial na maior condição operacional de temperatura. A parcela inorgânica, por sua vez, também responsável pela turbidez, por ser apenas ligeiramente solúvel nas condições supercríticas, como afirmam Barner et al. (1992), pode ter precipitado durante o tratamento. É possível, ainda, que a turbidez residual do tratamento seja decorrente da presença de partículas coloidais, resultantes da parcela não oxidada do efluente bruto ou das oxidações intermediárias que ocorrem durante o tratamento. O enquadramento da turbidez na Resolução n° CONAMA 357/2005 ocorreu apenas no tratamento conduzido em maior temperatura.

Para os sólidos dissolvidos, ambas as condições operacionais promoveram expressivas remoções desse parâmetro, 95% e 97%, para os tratamentos operados a 550 °C e 600 °C, respectivamente, enquadrando o lixiviado ao limite estabelecido pela Resolução CONAMA n°357/2005, em ambas as condições.

Com relação à remoção da matéria orgânica, expressa em termos de DQO e DBO₅²⁰, observa-se que o tratamento em água supercrítica foi expressivamente mais eficiente para a temperatura de 600 °C. Enquanto que para o processo operado a 550 °C as remoções foram de 22% e 20% para a DQO e DBO₅²⁰, respectivamente, na maior temperatura (600 °C) essas remoções foram de 58% e 92%. Compreende-se que maiores reduções de DQO não foram obtidas em razão da formação de produtos intermediários refratários durante a oxidação da matéria orgânica no processo supercrítico, evidenciados pela baixa biodegradabilidade

dos efluentes tratados, os quais necessitariam de condições mais severas para sua reoxidação a moléculas mais simples até sua completa mineralização. Assim, o enquadramento do parâmetro de DQO na Resolução CEMA n° 070/2009 não ocorreu para nenhum dos tratamentos aplicados ao lixiviado, embora tenha se aproximado mais para a o lixiviado tratado na maior temperatura. Já a DBO_5^{20} enquadrou-se na referida resolução após o tratamento em condições mais severas (600 °C).

O processo de OASC também se mostrou eficiente na redução dos valores da absorvância a 254 nm, em ambas as temperaturas; e, conseqüentemente, na remoção de compostos aromáticos, como as substâncias húmicas, comumente presentes no lixiviado, uma vez que esse parâmetro é um indicador indireto da presença desses compostos. No entanto, é possível verificar que o aumento da temperatura do tratamento não favoreceu a redução desse parâmetro.

Com relação aos compostos nitrogenados, o nitrito e o nitrato apresentaram remoções de 69% e 6,0% a 550 °C, e de 75% e 48% na temperatura de 600 °C, respectivamente. A redução das concentrações, tanto de nitrato como de nitrito, podem ser função de sua atuação como oxidantes da matéria orgânica, como proposto por Savage (1999). Em condições supercríticas, ambos se apresentam como bons oxidantes, embora, de acordo com Dell'Orco et al. (1995), o nitrito seja mais reativo que o nitrato, logo, o mais consumido, corroborando com os dados apresentados no presente trabalho. O nitrogênio amoniacal, por sua vez, apresentou aumento em sua concentração de 26% no tratamento a 550 °C e de 123% a 600°C, em relação ao lixiviado bruto. Esse aumento da concentração ocorreu posto que a amônia livre (NH_3) é um produto intermediário refratário no processo de oxidação supercrítica de compostos orgânicos nitrogenados, a qual é apenas oxidada em temperaturas acima de 650 °C, como abordado nos trabalhos de Cocero (2001) e Hernández (2010). Dentre os compostos nitrogenados analisados, somente o nitrato do lixiviado tratado a 600 °C enquadrou-se ao estabelecido pela Resolução CONAMA n° 357/2005.

O fósforo, embora se apresentasse em baixa concentração já no efluente bruto, sofreu reduções de 98,6% e 99,3% a partir dos tratamentos a 550 °C e 600 °C, respectivamente. Essa remoção ocorreu visto que, nas condições supercríticas, de acordo com Kritzer e Dinjus (2001), os heteroátomos presentes nos compostos orgânicos são convertidos em seus correspondentes ácidos minerais, no caso, em ácido fosfórico. Assim, para ambos os tratamentos esse parâmetro apresentou-se dentro do padrão estabelecido pela Resolução CONAMA n° 357/2005.

A partir dos dados apresentados, observa-se que, com exceção do nitrogênio amoniacal, a elevação da temperatura de reação no processo de oxidação em água supercrítica favoreceu o aumento das remoções dos parâmetros analisados, estando de acordo com o encontrado no estudo realizado por Ferreira-Pinto (2014). Isso ocorre uma vez que, quanto maior a temperatura supercrítica, menos polar torna-se o meio reacional, facilitando a interação entre o oxigênio molecular e os compostos de baixa polaridade, assim como menores são as limitações de transporte de massa e energia, favorecendo a cinética de oxidação, como exposto por Cocero (2001). Dessa forma, os parâmetros relacionados diretamente com a presença de matéria orgânica, como cor, turbidez, DQO e DBO_5^{20} , apresentaram significativos aumentos em suas remoções, quando se aumentou 50 °C na temperatura de tratamento.

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Este trabalho teve como proposta estudar o tratamento do lixiviado por intermédio do processo de oxidação em água supercrítica nas temperaturas de 550 °C e 600 °C, pressão de 225 bar e tempo espacial de 60 segundos. A partir desse estudo, verificou-se que a elevação da temperatura foi fator essencial nas remoções dos parâmetros analisados e na conseqüente melhoria da qualidade do lixiviado. Na melhor condição de temperatura, 600 °C, foi possível enquadrar, aos limites de lançamento, os parâmetros pH, cor verdadeira, turbidez, sólidos dissolvidos totais, DBO_5^{20} , nitrato e fósforo total, evidenciando que essa é uma técnica promissora para o tratamento de lixiviados de aterros sanitários.

Para que o tratamento se torne ainda mais eficiente, é recomendável a utilização de oxidantes no processo, uma vez que, segundo reportado na literatura, a inserção de oxigênio no sistema pode melhorar significativamente a degradação dos efluentes; e, ainda, colaborar com a remoção de nitrogênio amoniacal.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Capes e à FINEP, pelo financiamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AHMED, F. N.; LAN, C. Q. *Treatment of landfill leachate using membrane bioreactor: a review. Desalination*, v. 287, p. 41-54, 2012.
2. APHA – American Public Health Association. *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*. 20 ed. APHA: Washington D.C – USA, 1998.
3. BARNER, H. E. et al. *Supercritical water oxidation: an emerging technology. Journal of Hazardous Materials*, v. 31, p. 1-17, 1992.
4. BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, DOU nº 053, 18 mar. 2005. p. 58-63.
5. BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, DOU nº 92, 16 maio 2011. p. 89.
6. CHRISTENSEN, T. H. et al. *Biogeochemistry of landfill leachate plumes. Applied Geochemistry*, v. 16, p. 659-718, 2001.
7. CIVAN, F. et al. *The treatment of landfill leachate over Ni/Al₂O₃ by supercritical water oxidation. Journal of Supercritical Fluids*, v. 100, p. 7-14, 2015.
8. CLARKE, B. O. et al. *Investigating landfill leachate as a source of trace organic pollutants. Chemosphere*, v. 127, p. 269-275, 2015.
9. COCERO, M. J. *Supercritical water oxidation (SCWO): Application to industrial wastewater treatment. Industrial Chemistry Library*, v. 9, p. 509-526, 2001.
10. DELL'ORCO, P. et al. *Hydrothermal oxidation of organic compounds by nitrate and nitrite (Chapter 12)*. In: HUTCHENSON, K. W.; FOSTER, N. R. (Eds). *Innovations in Supercritical Fluids Science and Technology*. Washington D. C.: American Chemical Society, 1995. p. 179-196.
11. EL-FADEL, M. et al. *Temporal variation of leachate quality from pre-sorted and baled municipal solid waste with high organic and moisture content. Waste Management*, v. 22, p. 269-282, 2002.
12. ERKONAK, H.; SÖĞÜT, O. Ö.; AKGÜN, M. *Treatment of olive mill wastewater by supercritical water oxidation. The Journal of Supercritical Fluids*, v. 46, p. 142-148, 2008.
13. FERREIRA-PINTO, L. *Oxidação úmida em condições supercríticas: tratamento de efluentes e produção de H₂ a partir de efluentes industriais e urbanos*. 2014. 142 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2014.
14. GIORDANO, G.; BARBOSA FILHO, O.; CARVALHO, R. J. *Processos físico-químicos para tratamento do chorume de aterros de resíduos sólidos urbanos. Série Temática: Tecnologias Ambientais. Vol. 4, 1ª Ed., COAMB-UERJ: Rio de Janeiro, RJ, 2011.*
15. GONSALVES, A. M. d'A. R.; SERRA, M. E. da S.; PIÑEIRO, M. *Espectroscopias vibracional e electrónica*. Coimbra: Imprensa da Universidade de Coimbra, 2005.
16. HACH Company. *Procedures Manual of Spectrophotometer DR/2010*. USA, 1996.
17. HACH Company. *Manual de Operação – Turbidímetro Portátil Modelo 2100P*. USA, 1998.
18. HACH Company. *Procedures Manual of DR 2800 Spectrophotometer*. 2 ed. Germany, 2007.
19. HERNÁNDEZ, M. J. A. *Catalytic supercritical water oxidation of nitrogen-containing organic compounds*. Birmingham, 2010. *Thesis for degree of Doctor – The University of Birmingham*, 2010.
20. HIRD, M. J. *Waste, landfills, and an environmental ethic of vulnerability. Ethics & the Environment*, v. 18, n. 1, p. 105-124, 2013.
21. KATTEL, E.; TRAPIDO, M.; DULOVA, N. *Treatment of landfill leachate by continuously reused ferric oxyhydroxide sludge-activated hydrogen peroxide. Chemical Engineering Journal*, v. 304, p. 646-654, 2016.
22. KJELDTSEN, P. et al. *Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review. Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 32, n. 4, p. 297-336, 2002.

23. KRITZER, P.; DINJUS, E. *An assessment of supercritical water oxidation (SCWO): existing problems, possible solutions and new reactor concepts*. *Chemical Engineering Journal*, v. 83, p. 207-214, 2001.
24. KURNIAWAN, T. A.; LO, W-H.; CHAN, G. YS. *Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate*. *Journal of Hazardous Materials*, v. B129, p. 80-100, 2006.
25. KURNIAWAN, T. A. et al. *Biological process for treatment of landfill leachate*. *Journal of Environmental Monitoring*, v. 12, p. 2032-2047, 2010.
26. LI, H-S. et al. *Advanced treatment of landfill leachate by a new combination process in a full-scale plant*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 172, p. 408-415, 2009.
27. PARANÁ (Estado). Conselho Estadual de Meio Ambiente - CEMA. Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos - SEMA. Resolução nº 070, de 01 de outubro de 2009. Dispõe sobre o licenciamento ambiental, estabelece condições e critérios e dá outras providências, para empreendimentos industriais. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, DOU nº 8068, 01 out. 2009.
28. RENO, S. et al. *Landfill leachate treatment: review and opportunity*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 150, p. 468-493, 2008.
29. SAVAGE, P. E. *Organic chemical reactions in supercritical water*. *Chem. Ver.*, v. 99, p. 603-621, 1999.
30. SCANDELAI, A. P. J. Tratamento do lixiviado do aterro sanitário de Maringá-PR por processos de ozonização catalítica. 2015. 246 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2015.
31. VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e o tratamento de esgotos. 4 ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2014.
32. WANG, S. et al. *Supercritical water oxidation of landfill leachate*. *Waste Management*, v. 31, p. 2027-2035, 2011.
33. WISZNIOWSKI, J. et al. *Landfill leachate treatment methods: a review*. *Environ. Chem. Lett.*, v. 4, p. 51-61, 2006.
34. ZHAI, Y. et al. *Simultaneous total organic carbon and humic acid removals for landfill leachate using subcritical water catalytic oxidation based on response surface methodology*. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 227, n. 8, p. 273-286, 2016.