

III-370 - REMOÇÃO DA COR DE CHORUME PRÉ-TRATADO BIOLOGICAMENTE POR MEIO DA SEDIMENTAÇÃO QUIMICAMENTE ASSISTIDA

Marcio Antonio do Rosario Miranda⁽¹⁾

Engenheiro Civil pela Universidade de Brasília.

Genilda Maria de Oliveira⁽¹⁾

Bióloga pela Universidade Federal de Uberlândia (UFU). Mestre em Ecologia pela Universidade de Brasília (UnB). Professora efetiva no Instituto Federal de Tecnologia do Triângulo Mineiro (IFTM). Doutoranda em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos na Universidade de Brasília (UnB).

Ariuska Karla Barbosa Amorim⁽¹⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Mestre e Doutora em Engenharia Civil, área de concentração Hidráulica e Saneamento, pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) da Universidade de São Paulo (USP). Professora adjunta do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Brasília (UnB).

Endereço⁽¹⁾: Universidade de Brasília, Faculdade de Tecnologia. Campus Universitário Darcy Ribeiro, Prédio SG12. Asa Norte. CEP 70919-900. Brasília, DF, Brasil. ariuska@unb.br

RESUMO

O chorume, efluente proveniente de aterros sanitários, é composto por uma série de substâncias com elevado potencial poluidor. A utilização apenas de processo biológico no tratamento do chorume pode não ter a efetividade para prover os níveis aceitáveis de remoção das cargas poluidoras, fazendo-se necessário a utilização de um tratamento complementar. O objetivo principal deste trabalho foi avaliar por meio dos processos físico-químicos de coagulação-floculação-sedimentação, a remoção de matéria orgânica recalcitrante e da cor do chorume tratado biologicamente por meio do processo de nitrificação/desnitrificação. Os experimentos foram realizados em duas etapas com a utilização de equipamento de testes de jarros. Na primeira etapa foi avaliada a utilização de sulfato de alumínio como coagulante e na segunda etapa foi testado o cloreto férrico como coagulante. Para cada coagulante utilizado foram avaliados dois valores de pH (4 e 11) para coagulação. Para o sulfato de alumínio foram testadas cinco dosagens (0 mg/L, 1175mg/L, 2350 mg/L, 3525mg/L e 4700 mg/L), que apresentou melhores resultados na dosagem de 2350 mg/L em condição de pH 4, tendo resultados em eficiências de remoção de cor verdadeira, DQO, turbidez e absorvância a 254 nm de 89,6%, 74,0%, 90,0% e 21,8%, respectivamente. Na segunda etapa foi utilizado o cloreto férrico, também em cinco dosagens (0 mg/L, 290 mg/L, 580 mg/L, 870 mg/L e 1160 mg/L) que apresentou melhores resultados na dosagem de 870 mg/L em condição de pH 4, tendo resultados em eficiências de remoção de cor verdadeira, DQO, turbidez e absorvância de 77,4%, 50,3%, 88,0% e 17,0%, respectivamente. Os resultados indicam que o sulfato de alumínio em pH 4 foi o melhor coagulante testado para o processo de remoção de matéria orgânica recalcitrante e da cor.

PALAVRAS-CHAVE: Chorume, Tratamento Físico-Químico, Coagulação, Floculação, Sedimentação.

INTRODUÇÃO

A produção de chorume é uma consequência inevitável da deposição de resíduos sólidos urbanos em aterros sanitários. O chorume resulta da interação entre o processo de biodegradação da fração orgânica do lixo e da infiltração de águas pluviais que solubilizam componentes orgânicos e inorgânicos (Kurniawan, 2005). Com o aumento da idade de um aterro, observam-se mudanças nas características físico-químicas do chorume, com o decréscimo nas frações de ácidos graxos voláteis e um aumento nas substâncias húmicas e fúlvicas (Chu, 1994).

As substâncias húmicas, que fazem parte das substâncias orgânicas dissolvidas, apresentam estrutura química complexa com grupos funcionais importantes como os carboxílicos e os fenólicos; no meio ambiente essas substâncias húmicas comportam-se como ligantes aniônicos. Apesar de sua complexidade estrutural não é considerada uma substância tóxica. No entanto sua presença no meio ambiente torna-se um fator complicador quando se trata da remoção de íons metálicos pesados, dada a capacidade de complexação entre íon metálico-ácido húmico (Stumm e Morgan, 1981). O outro problema consiste na resistência dos ácidos húmicos ao

ataque de microorganismos, afetando a eficiência do tratamento biológico. Contribuem também, para a coloração escura do chorume (Tatsi *et al.*, 2004).

No chorume, proveniente de aterros mais antigos, a utilização apenas de tratamento biológico pode não ser capaz de conduzir aos níveis satisfatórios de remoção de poluentes, devido às características recalcitrantes do chorume nessa fase (Amokrane *et al.*, 1997). Sendo assim, tratamentos físico-químicos têm sido estudados como pós-tratamento ao biológico.

Os processos de coagulação e floculação agem por meio de mecanismos de neutralização de cargas e adsorção em precipitados amorfos reduzindo assim a solubilidade das substâncias húmicas e fúlvicas na fase aquosa e consequentemente a remoção das mesmas por sedimentação (Maranõn *et al.*, 2010). A remoção de compostos recalcitrantes, como as substâncias húmicas e fúlvicas, podem ser correlacionadas com parâmetros de análise tais como cor, absorvância a 254 nm, DQO e turbidez.

Este trabalho visou investigar a eficiência de remoção de compostos recalcitrantes e da cor do chorume, pré-tratado biologicamente por processo de nitrificação/desnitrificação, por meio da sedimentação quimicamente assistida.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento dos experimentos foi utilizado um aparelho de Teste de Jarros, com 5 jarros em acrílico com volume de 2,0 L cada. O ensaio completo consistiu-se em cinco etapas: ajuste do pH (alcalinização/acidificação), coagulação, floculação, sedimentação e análises (Figura 1).

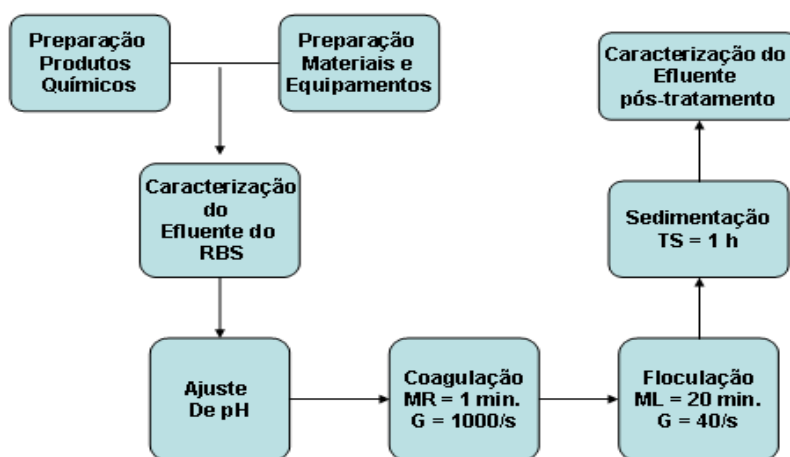


Figura 1 – Fluxograma com a rotina experimental.

Os jarros foram preenchidos com chorume tratado por meio do processo de nitrificação/desnitrificação. O tratamento biológico foi realizado em um reator de bateladas sequenciais (RBS), em escala de bancada. O chorume utilizado nos experimento de coagulação-floculação e sedimentação foi resultante da mistura de todas as amostras obtidas ao longo da operação do RBS no período de dezembro/2009 a agosto/2010, guardadas sob refrigeração a 4°C. A caracterização dessa amostra mista foi realizada por meio dos seguintes parâmetros: alcalinidade, pH, cor aparente, cor verdadeira, DQO, turbidez e absorvância a 254 nm.

Os coagulantes Sulfato de Alumínio – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ e Cloreto Férrico – FeCl_3 foram utilizados em (4) quatro diferentes dosagens e testados nos pH 4 e 11 para a coagulação. As dosagens utilizadas para o sulfato de alumínio foram de 1175 mg/L; 2350 mg/L; 3525 mg/L e 4700 mg/L. Enquanto para o cloreto férrico foram de 290 mg/L; 580 mg/L; 870 mg/L e 1160 mg/L. Também foram analisados jarros sem adição de coagulantes para verificar o efeito dos processos de acidificação/alcalinização, agitação e sedimentação sobre o chorume.

Para o ajuste do pH de coagulação foram construídas curvas de calibração, que são as curvas de resposta do pH do chorume pré-tratado biologicamente à adição de diferentes volumes de coagulante, alcalinizante e acidificante nas concentrações usadas no teste de jarros.

Para a correção do pH, foram utilizadas soluções de Ácido Clorídrico HCl – 5N e de Hidróxido de Sódio NaOH – 6 N.

Os parâmetros para os ensaios dos testes de jarros, baseados nas pesquisas de Aziz *et al.*, 2007; Tatsi *et al.*, 2003 e Amokrane *et al.*, 1997 foram de 1 minuto para mistura rápida em gradiente de velocidade de $1000s^{-1}$ e de 20 minutos para a floculação em gradiente de velocidade de $40s^{-1}$. O tempo para sedimentação foi de 60 minutos.

Para a verificação da eficiência do tratamento estudado foram avaliadas, no afluente e no efluente, a concentração de matéria orgânica medida indiretamente como DQO, a turbidez, a absorvância a 254 nm em UV, a cor aparente e verdadeira. As análises foram realizadas de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (2005).

Para cada coagulante, dosagem e pH avaliados, foram feitas duas repetições. E de cada jarro foram retiradas duas alíquotas do licor sobrenadante para as análises (Figura 2). Os resultados são apresentados em valores médios.



Figura 02: Alíquotas do licor sobrenadante após teste de coagulação, floculação e sedimentação nos jarros, usando como coagulante o sulfato de alumínio. (0 = 0 mg/L, 1 = 1175mg/L, 2 = 2350 mg/L, 3 = 3525mg/L e 4 = 4700 mg/L do coagulante sulfato de alumínio).

RESULTADOS

As características avaliadas do chorume pré-tratado biologicamente no RBS após homogeneização a cada 50 litros de preparação, necessários para cada um dos coagulantes testados são apresentadas na Tabela 1.

Analisando as características desse chorume após tratamento biológico verifica-se que o mesmo apresenta-se ainda, com elevadas concentrações de matéria orgânica, provavelmente, de difícil degradação, verificada pela concentração da DQO. Os valores de cor, também elevados, podem ser atribuídos à presença de substâncias húmicas, avaliadas por meio da absorvância a 254 nm em UV. De acordo com Chang *et al.* (1998) compostos tais como, lignina, tanino, substâncias húmicas e vários compostos aromáticos, absorvem fortemente a radiação ultravioleta, sendo que existe grande correlação entre absorção UV, conteúdo de carbono orgânico e cor. A alta turbidez é associada à biomassa suspensa oriunda do processo de tratamento em reator de bateladas.

Tabela 1: Características do chorume pré-tratado biologicamente no RBS.

Parâmetros	Usado com Sulfato de Alumínio	Usado com Cloreto Férrico
Alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)	4037	3375
DQO (mg/L)	3030	2910
pH	9,24	9,19
Cor aparente (mg PtCo/L)	5840	5960
Cor verdadeira (mg PtCo/L)	4260	4910
Turbidez (UTN)	163	133
Absorbância a 254 nm em UV	4,49	4,46

Para os experimentos com o sulfato de alumínio como coagulante e em pH 4, as melhores eficiências de remoção em relação à DQO, turbidez, cor aparente e verdadeira foram obtidas para a dosagem de 2350 mg/. No entanto, a remoção das substâncias húmicas, avaliadas em termos de absorbância a 254 nm em UV não foi elevada, ficando em torno de 20% de redução (Figura 3).

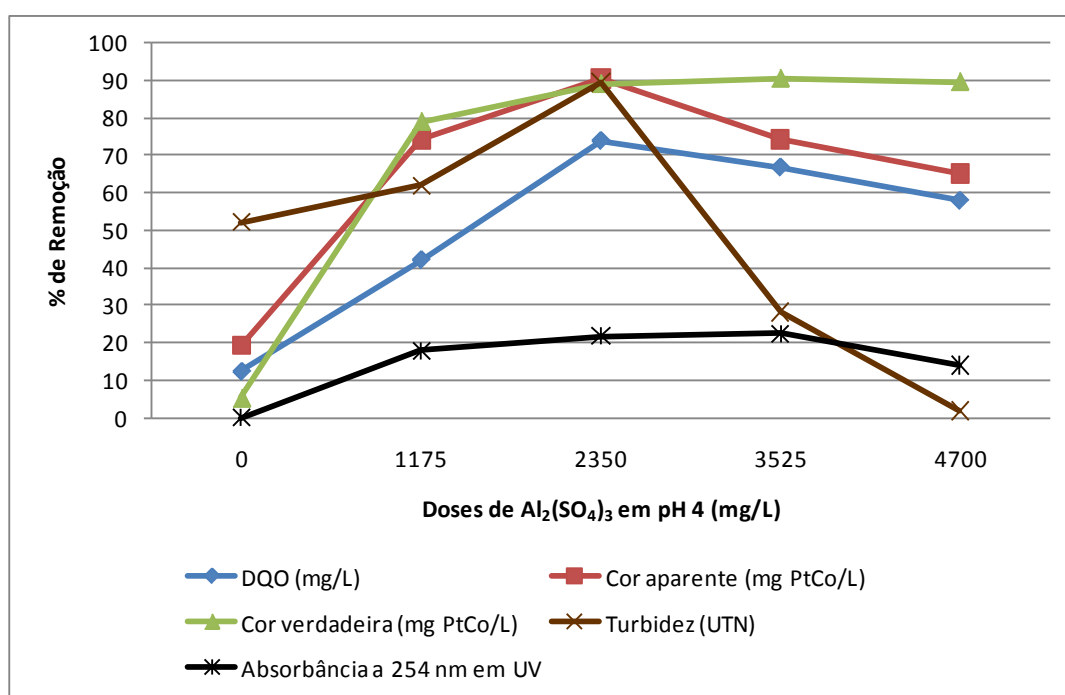


Figura 3: Eficiência de remoção de matéria orgânica do chorume usando o sulfato de alumínio como coagulante em pH 4.

O sulfato de alumínio não apresentou a mesma eficiência de remoção dos parâmetros de controle em pH 11 para coagulação quando comparados com os testes realizados com pH 4. Na Figura 4 são apresentados os percentuais de remoção para as diferentes doses de sulfato de alumínio em pH 11. Apenas o parâmetro turbidez apresentou significativa redução, 90% de remoção com o coagulantes em doses de 3525 e 4700 mg/L. O sulfato de alumínio, em todas as dosagens testadas com o pH 11, não apresentou entre essas doses diferenças significativas em termos de remoção para os diferentes parâmetros. Dessa forma, enfatiza-se, a importância do pH de coagulação para os mecanismos de floculação e sedimentação das substâncias orgânicas presentes no chorume.

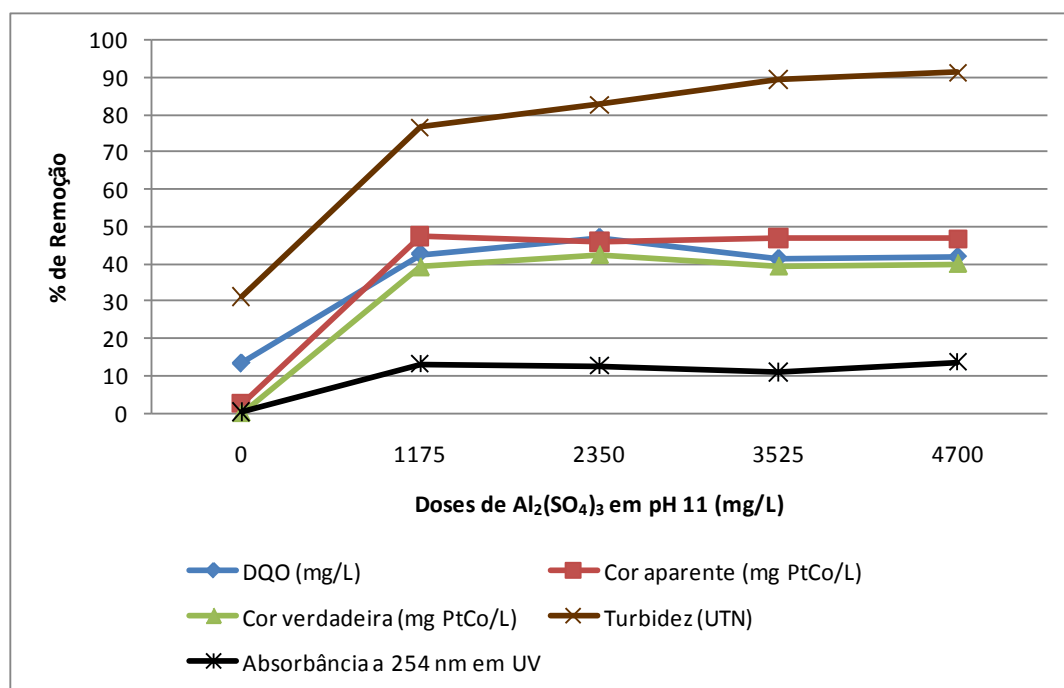


Figura 4: Eficiência de remoção de matéria orgânica do chorume usando o sulfato de alumínio como coagulante em pH 11.

Vários autores tratando o chorume por processos químicos e usando o sulfato de alumínio como coagulante também obtiveram melhores resultados trabalhando com pH ácido, na faixa de 4 a 6 (Amokrane *et al.*, 1997; Aziz *et al.*; 2007; Marañón *et al.*, 2008; Amaral, 2009).

Doses de sulfato de alumínio maiores de 2350 mg/L podem levar a uma novo equilíbrio das partículas em suspensão e dissolvidas, uma vez que, o excesso de coagulantes pode modificar as forças atuantes sobre as partículas mas não o suficiente para desestabilizá-las. Ainda, o excesso de coagulante pode passar a se apresentar como partículas dissolvidas acentuando as características analisadas no chorume.

Testando-se o cloreto férrico como coagulante nas diferentes dosagens e pH 4 e 11 também ocorreu melhorias nas características do chorume pré-tratado biologicamente. É apresentado na Figura 5 os resultados obtidos com o coagulante cloreto férrico em pH 4 para coagulação. Observa-se que quanto maior a dose de cloreto férrico maiores são as eficiências em remoção dos diferentes parâmetros de controle. No entanto, o aumento nas doses não representou acréscimo expressivo em termos de remoção comparando-se com a dose usada anteriormente. Assim, as dosagens de 870 e 1160 mg/L de cloreto férrico resultaram em eficiências quase equivalentes, sendo portanto o cloreto férrico na dosagem de 870 mg/L a melhor em termos de economia de reagentes.

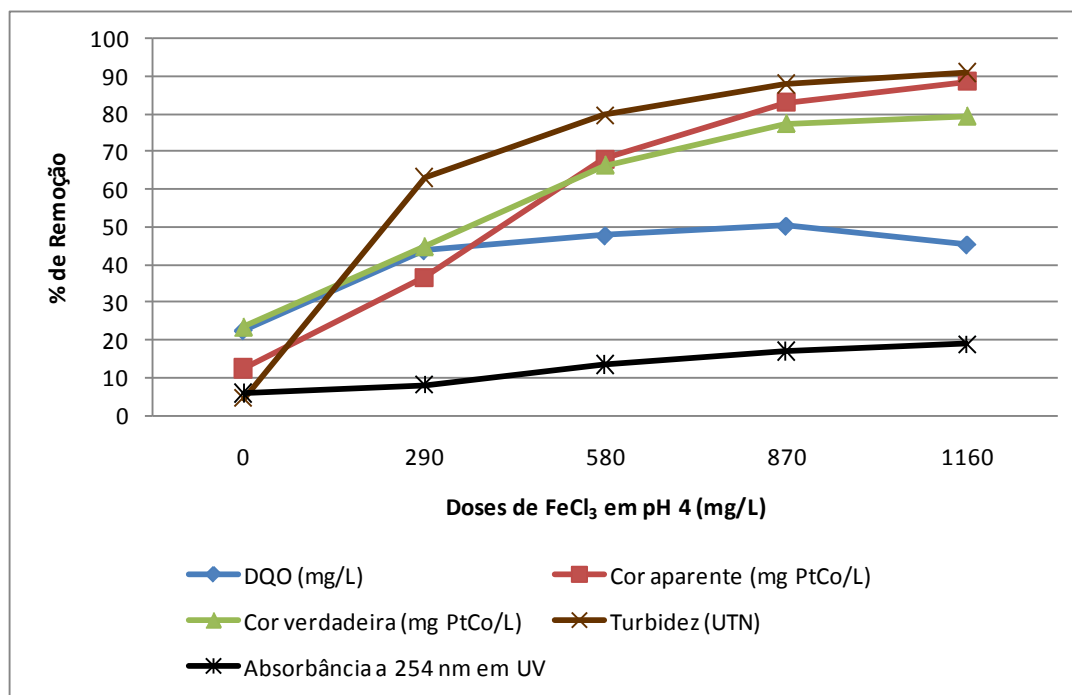


Figura 5: Remoção de matéria orgânica do chorume usando cloreto férrico como coagulante em pH 4 para coagulação.

Quando o cloreto férrico foi testado com o pH 11 para coagulação os resultados foram semelhantes aos obtidos com o coagulante sulfato de alumínio também em pH 11 para coagulação. Assim, houve uma diminuição na eficiência de remoção dos parâmetros analisados quando comparados aos obtidos com o coagulante cloreto férrico em pH 4. Os resultados obtidos com o cloreto férrico em pH 11 são apresentados na Figura 6. A turbidez foi o único parâmetro que apresentou elevada remoção, sendo que, as doses de cloreto férrico testadas apresentaram índices crescentes de remoção entre 76% a 84%, mas não significativos entre si.

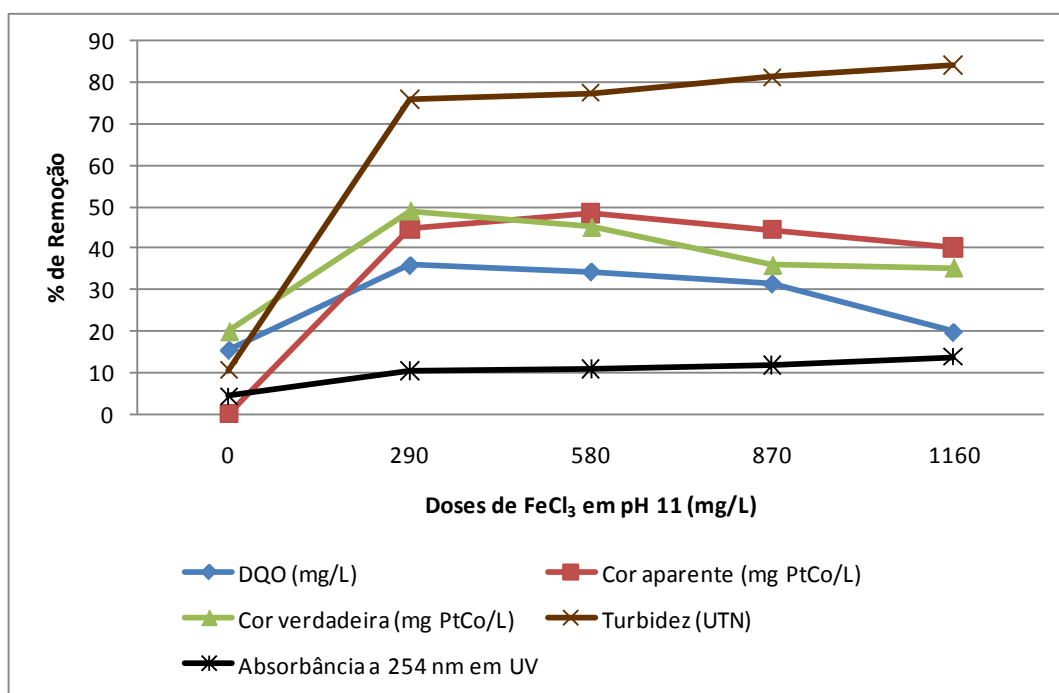


Figura 6: Remoção de matéria orgânica do chorume usando cloreto férrico como coagulante em pH 11 para coagulação.

O cloreto férrico, nas dosagens testadas, não apresentou os mesmos índices de eficiência de remoção da matéria orgânica recalcitrante como o sulfato de alumínio, tanto para o pH 4 e 11 para coagulação. Os resultados com cloreto férrico alcançados com as dosagens de 870 e 1160 mg/L em pH 4 são próximos aqueles obtidos por Amaral (2009); Aziz *et al.* (2007); Amokrane *et al.* (1997) e Marañón *et al.* (2008), também usando o cloreto férrico como coagulante no tratamento físico-químico de chorume.

Os maiores percentuais de remoção dos parâmetros indicativos da cor e da matéria orgânica recalcitrante, no chorume pré-tratado biologicamente foram obtidos com pH 4. Valores de pH ácidos para o processo de coagulação favoreceram as interações entre os coagulantes testados com as superfícies das partículas a serem removidas e assim os mecanismos de coagulação, resultando em melhores índices de remoção. De acordo com Marañón *et al.* (2010) os dois principais mecanismos na remoção de substâncias húmicas a partir da fase aquosa do chorume são: a) as pontes entre as espécies metais catiônicas e os sítios aniônicos, resultando na neutralização das substâncias húmicas e na redução de sua solubilidade; b) adsorção das substâncias húmicas por precipitados amorfos de hidróxidos de metais formados. Esses dois mecanismos são fortemente dependentes do pH. Em solução com pH entre 5 e 6, as substâncias húmicas encontram-se negativamente carregadas enquanto os hidróxidos de Al e Fe estão positivamente carregados, e dessa forma resultando em adsorção e neutralização de cargas.

A cor aparente é influenciada pela presença de materiais em suspensão, medida em termos de turbidez. No entanto, a partir das leituras da cor verdadeira percebe-se que as substâncias dissolvidas são determinantes nas características visuais do chorume pré-tratado biologicamente.

Os processos de acidificação, alcalinização, agitação e sedimentação interferem na estabilidade das partículas em solução, visto que em todos os testes realizados com os dois coagulantes e nos dois pH ocorreram pequenas reduções na maioria dos parâmetros analisados, verificados pela dose 0 mg/L de coagulantes (Figuras 3, 4, 5, 6).

Ainda que se tenha conseguido melhorar significativamente o aspecto visual, bem como a redução de matéria orgânica, medida como DQO, o percentual de remoção de substâncias húmicas, medida em termos de absorvância em 254 nm em UV, não foi significativo para as dosagens e valores de pH estudados nesse trabalho. Deve-se realizar uma análise de uma faixa maior de pH com a finalidade de construção do diagrama de coagulação utilizando o sulfato de alumínio e o cloreto férrico, e assim verificar melhor os mecanismos de coagulação e remoção das substâncias dissolvidas. Torna-se ainda necessário investigar como podem ser favorecidas as interações entre a superfície dessas substâncias e o coagulante para melhores remoções. Deve-se também considerar a validade da análise de absorvância e de possíveis interferentes nos resultados obtidos para remoção de substâncias húmicas e fúlvicas.

Ainda, houve grande produção de lodo, tanto usando o sulfato de alumínio quanto o cloreto férrico, fato este que deve ser considerado na projeção desse tratamento para escala plena verificando a viabilidade dos processos de desaguamento e disposição do lodo produzido.

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

- O tratamento físico-químico pelo processo de coagulação-floculação-sedimentação utilizando sais de ferro e alumínio apresentou resultados satisfatórios na remoção de compostos orgânicos recalcitrantes presentes no efluente do reator (RBS), e, portanto na remoção da cor.
- O sulfato de alumínio e o cloreto férrico, em pH 4 para coagulação, apresentaram melhores índices na remoção dos compostos orgânicos recalcitrantes e da cor do chorume pré-tratado biologicamente.
- O sulfato de alumínio apresentou melhores índices de remoção dos compostos orgânicos recalcitrantes e da cor do chorume pré-tratado biologicamente do que o cloreto férrico, tanto em pH 4 quanto em pH 11.
- As dosagens de 2350 mg/L para sulfato de alumínio e de 870 mg/L de cloreto férrico, em pH 4 para coagulação, foram as que apresentaram os melhores índices de remoção dos compostos orgânicos recalcitrante e da cor do chorume pré-tratado biologicamente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMARAL, MAILER SENE. "Tratamento físico-químico de lixiviado de aterro sanitário pré-tratado por processo biológico aeróbico". Ed. Rev. São Paulo. 104p. 2009.
2. AMOKRANE A., COMEL C., VERON J. "Landfill leachates pretreatment by coagulation-flocculation", *Water Res.* 31, 2775-2782. 1997.
3. AZIZ H. A, ALIAS S., ADLAN M. N., FARIDAH, ASAARI A. H. and ZAHARI, M. N. "Colour removal from landfill leachate by coagulation and flocculation processes". *Bioresource Technology*, v. 98, p 218-220. 2007.
4. CHANG, J.E.E., CHIANG, P.C., LIN, T.F. "Development of surrogate contaminant parameters for source water quality standards in Taiwan, ROC". *Chemosphere*, v.37, n. 4, p. 593-606, 1998.
5. CHRISTESEN, J. B., JENSEN, D. L., GRON, C., FILIP, Z., CHRISTENSEN, T. H. "Characterization of the dissolved organic carbon in landfill leachate-polluted groundwater". *Water Research*, **32**, 125–135. 1998.
6. CHU, L. M., CHEUNG, K. C., WONG, M.H. "Variations in the chemical properties of landfill leachates", *Environ. Manage.* 18: 105-117. 1994.
7. KURNIAWAN, T. A., LO W, CHAN G. Y.S. "Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate", *Journal of Hazardous Materials* B129, 80-100p. 2005.
8. MARAÑÓN E., CASTILLÓN L., FERNÁNDEZ-NAVA Y., FERNÁNDEZ-MÉNDEZ A. E FERNÁNDEZ-SÁNCHEZ A. "Coagulation-flocculation as a pre-treatment process at a landfill leachate nitrification-denitrification plant". *Journal of Hazardous Materials*, v. 156, p. 538 – 544. 2008.
9. MARAÑÓN E., CASTILLÓN L., FERNÁNDEZ-NAVA Y., FERNÁNDEZ-MÉNDEZ A. "Colour, turbidity and COD removal from old landfill leachate by coagulation-flocculation treatment". *Waste Management & Research*, **28**: 731–737. 2010.
10. STUMM, W.; MORGAN, J. J. "Aquatic chemistry". New York: Wiley Interscience, 780 p. 1981.
11. TATSI, A.; ZOUBOULIS, I.; CHAI, X.; KATSOYIANNIS A. "The application of bioflocculant for the removal of humic acids from stabilized landfill leachates". *Journal of Environmental Management*. 70. 35-41. 2004.