

III-275 - REMOÇÃO DE DQO E COR VERDADEIRA DE LIXIVIADO POR PROCESSO DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO-SEDIMENTAÇÃO

Elson Mendonça Felici

Engenheiro ambiental pela Universidade Estadual Paulista (UNESP), Campus de Presidente Prudente. Mestre em Engenharia de Edificações e Saneamento pela Universidade Estadual de Londrina (UEL).

Anelise Passerine de Castro⁽²⁾

Engenheira ambiental pela Universidade Estadual Paulista (UNESP), Campus de Presidente Prudente. Mestranda em Engenharia de Edificações e Saneamento pela Universidade Estadual de Londrina (UEL).

Sandra Márcia Cesário Pereira da Silva

Engenheira civil pela Universidade Estadual de Londrina (UEL), mestre em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP) e doutora em Engenharia Civil pela Universidade de São Paulo. Professora associada da Universidade Estadual de Londrina (UEL).

Emília Kiyomi Kuroda

Engenheira civil pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP), mestre e doutora em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP) e pós-doutora pela Meijo University do Japão. Pesquisadora da Universidade Estadual de Londrina (UEL).

Fábio Yamashita

Engenheiro de alimentos pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Mestre e doutor em Engenharia de Alimentos pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Professor da Universidade Estadual de Londrina (UEL)

Endereço⁽²⁾: Rua Espírito Santo, 1037, Centro – Londrina – PR. CEP: 86010-510 - Brasil - Tel: +55 (43) 9925-4838 - e-mail: anelisepasserine@gmail.com

RESUMO

O aumento da geração de resíduos sólidos, principalmente nas grandes cidades e em regiões metropolitanas, gera a busca por alternativas para a disposição desses resíduos que sejam menos impactantes sobre o meio ambiente, tais como os aterros sanitários. Contudo, um dos grandes problemas encontrados no gerenciamento dos mesmos diz respeito à produção e ao tratamento do lixiviado produzido. O lixiviado de aterro de resíduos sólidos é um líquido de cor escura, com grandes concentrações de compostos orgânicos e nitrogênio amoniacal, produzido pela decomposição físico-química e biológica dos resíduos depositados em um aterro e pela solubilização de componentes do lixo na água, caracterizando-se por sua composição complexa e pelo seu grande potencial poluidor. Dessa forma, esse trabalho busca avaliar a técnica de tratamento físico-químico através do processo de coagulação-floculação-sedimentação como alternativa para pós-tratamento de lixiviado tratado biologicamente, por processo de lodos ativados em batelada. Para isso, foram realizados teste em escala de bancada, nos quais utilizou-se como coagulante o cloreto férrico e empregou-se a técnica de planejamento fatorial de experimentos para a otimização das variáveis dosagem de Fe^{+3} e pH. Essa técnica possibilitou avaliar separadamente as influências das condições de mistura sobre os parâmetros monitorados (cor verdadeira e DQO) para avaliar a eficiência do tratamento físico-químico. Dentre os ensaios realizados, o que possibilitou melhores resultados combinou uma dosagem de $400 \text{ mg Fe}^{+3}\text{L}^{-1}$ com pH 3,0, alcançando remoções de 98% para cor verdadeira e 81% para DQO.

PALAVRAS-CHAVE: Lixiviado, DQO, cor, planejamento experimental.

INTRODUÇÃO

Segundo o Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS), ano base 2008, das unidades avaliadas de processamento de resíduos sólidos domiciliares e públicos por disposição no solo, 24,3% são lixões, 33,9% são aterros controlados e 41,8% são aterros sanitários. Todas estas formas de disposição citadas geram um líquido denominado de chorume, lixíviado ou percolado, resultante do processo de degradação da matéria orgânica presente, da infiltração de água pluvial e da própria umidade dos resíduos sólidos ali depositados, pois propiciam uma série de reações e processos físicos, químicos e biológicos.

A composição do lixiviado é influenciada pelas características e grau de estabilização do material sólido aterrado, além do grau de compactação, idade do aterro, quantidade de infiltração de água e regime de chuvas (QASIM & CHIANG, 1994). Em geral, caracteriza-se por apresentar elevadas concentrações de N-amoniacal, matéria orgânica e compostos orgânicos de difícil degradação, como as substâncias húmicas e fúlvicas (WISZNIEWSKI, et al. 2006; KJELDSEN et al. 2002).

Devido ao seu alto potencial de contaminação do solo, águas superficiais e subterrâneas, tratamentos específicos devem ser aplicados. Atualmente, a forma mais difundida é o tratamento biológico, devido principalmente ao seu baixo custo. Contudo, diversos estudos têm demonstrado que a eficiência desse tipo de tratamento é maior para lixiviado de aterros mais jovens. Para os lixiviados de aterros mais velhos, em fase maduros e já estabilizados, que apresentam uma maior quantidade de compostos recalcitrantes, o tratamento biológico é menos eficiente, devendo estar associado a outras etapas de tratamento (AMOKRANE et. al. 1997; WISZNIEWSKI, et al. 2006; ZOUBOULIS et al. 2004).

Dentro desse contexto, o pós-tratamento físico-químico por meio dos processos de coagulação-floculação-sedimentação pode ser uma alternativa viável para a remoção de compostos recalcitrantes, que não foram removidos pelo tratamento biológico (KURNIAWAN et al. 2006).

No lixiviado de aterro de resíduos sólidos urbanos, segundo Kang, et al.,(2002), a recalcitrância está associada à presença de substâncias húmicas, compostos de elevada massa molecular com estruturas complexas, que são as principais responsáveis pela conferência de cor no lixiviado de aterro (TATSI, et al. 2002; ZOUBOULIS, et al. 2003).

Castrillón et al. (2010), ao observarem a variação de características do lixiviado ao longo de 20 anos, verificaram que mesmo após certo período de tempo, valores altos de DQO ainda eram mantidos, sugerindo, assim que os materiais orgânicos presentes no efluente são recalcitrantes, ou seja, de difícil degradação biológica (BAIG et al., 1999 apud GOMES et al. 2009).

Esta parcela de DQO recalcitrante, ou inerte, está relacionada à matéria orgânica de natureza refratária, e devido a essas características, pode passar pelo tratamento biológico sem ser alterada. Assim, em lixiviados provenientes de aterros antigos e com grandes valores de DQO, é recomendável a utilização de processos físico-químicos como pré ou pós-tratamento de processos biológicos (LANGE et al., 2009).

O lixiviado proveniente do Aterro Controlado de Resíduos Sólidos Urbanos de Londrina, em especial será utilizado nesta pesquisa. Segundo Maringonda (2008), este lixiviado encontra-se na fase metanogênica, com fração orgânica de difícil biodegradação.

Neste sentido, o objetivo desta pesquisa foi avaliar a técnica de tratamento físico-químico através do processo de coagulação-floculação-sedimentação, utilizando como coagulante químico cloreto férrico, como alternativa para pós-tratamento de lixiviado tratado biologicamente, visando remoção de cor verdadeira e DQO.

MÉTODO

O lixiviado utilizado durante os experimentos era proveniente da etapa de tratamento biológico por lodo ativado em batelada em escala piloto, precedido de tanques de stripping de amônia. A caracterização físico-química foi realizada antes e após cada etapa de tratamento segundo métodos analíticos, descritos em Apha, Awwa, Wef (2005) e Cataldo (1975), com adaptações.

O processo físico-químico foi realizado em escala de bancada, através de equipamento jarteste, marca Nova Ética, modelo 218/LBD. Os ensaios objetivaram simular em escala de laboratório as condições de coagulação, floculação e sedimentação utilizando cloreto férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como coagulante químico, ácido clorídrico (HCl) como acidificante e hidróxido de sódio (NaOH) como alcalinizante.

A fim de otimizar o processo, a técnica de planejamento fatorial de experimentos foi empregada.

Foram realizados dois planejamentos. O primeiro planejamento consistia-se de um fatorial 2^2 com duas repetições no ponto central, totalizando 6 experimentos. Já o segundo experimento, que visava otimizar as

condições inicialmente encontradas, utilizava-se da técnica do delineamento central rotacional 2^3 com duas repetições no ponto central.

As variáveis respostas foram a porcentagem de remoção de cor verdadeira e a porcentagem de remoção de DQO e as variáveis independentes, a dosagem de cloreto férrico ($\text{mg Fe}^{+3}\text{L}^{-1}$) e o pH.

Considerando-se a aplicação em escala real para tratamento com fluxo intermitente, fixou-se o tempo de sedimentação em 6 horas, o tempo de mistura rápida (T_{mr}) em 30 segundos e o tempo de floculação (T_{floc}) em 20 minutos e para os gradientes de mistura rápida e mistura lenta foram, respectivamente, 600 s^{-1} e 20 s^{-1} .

Ao final do processo, a análise dos resultados obtidos possibilitou encontrar os fatores que interferem no processo e suas inter-relações e estabelecer um modelo matemático, considerando como variáveis respostas a remoção de DQO e Cor verdadeira. Além disso, foram determinadas as condições ótimas de operação do processo para o lixiviado em questão e condições testadas.

RESULTADOS

Os resultados obtidos durante a pesquisa foram divididos em três etapas, cujos resultados são apresentados a seguir.

i) Caracterização do lixiviado utilizado

O lixiviado utilizado durante os experimentos de coagulação-floculação-sedimentação foi pré-tratado em um sistema de tratamento por lodo ativado em batelada precedido por dois tanques de stripping, o qual visava a remoção de nitrogênio e matéria orgânica.

Na Tabela 1 é apresentado um resumo das principais características do lixiviado efluente desta etapa.

Tabela 1: Características do lixiviado efluente do sistema stripping e lodo ativado em batelada

Parâmetros Medidos	Unidade	Valor
pH	-	9,05
Temperatura	(°C)	26,8
Alcalinidade	($\text{mg CaCO}_3\text{L}^{-1}$)	2661
Condutividade	mS/cm	25,8
Oxigênio Dissolvido	($\text{mg O}_2\text{L}^{-1}$)	0,72
Cor aparente	(Pt-Co)	5624
Cor verdadeira	(Pt-Co)	5041
Turbidez	(uT)	7,74
N amoniacal	($\text{mg N-NH}_3\text{L}^{-1}$)	15
NKT	($\text{mg N-NH}_3\text{L}^{-1}$)	97
Nitrito	($\text{mg N-NO}_2\text{L}^{-1}$)	1,4
Nitrato	($\text{mg N-NO}_3\text{L}^{-1}$)	12,3
Fósforo Total	($\text{mg PO}_4\text{L}^{-1}$)	1,8
DBO	($\text{mg O}_2\text{L}^{-1}$)	26
DQO	($\text{mg O}_2\text{L}^{-1}$)	2264
Sólidos Totais	(mgL^{-1})	9669
Sólidos Fixos Totais	(mgL^{-1})	7182
Sólidos Voláteis Totais	(mgL^{-1})	2487
Sólidos Suspensos Totais	(mgL^{-1})	32
Sólidos Suspensos Fixos	(mgL^{-1})	7
Sólidos Suspensos Voláteis	(mgL^{-1})	25
Ferro Total	(mg FeL^{-1})	2,25

Analisando-se estes valores, percebe-se que mesmo após o tratamento biológico precedido de stripping, o lixiviado apresenta ainda altas concentrações de cor e DQO, fazendo-se necessário o tratamento físico-químico.

ii) Tratamento por coagulação-floculação-sedimentação – planejamento inicial

Nesta etapa, para realizar-se o processo físico-químico, foi empregado, inicialmente, um planejamento fatorial 2^2 com duas repetições no ponto central, no qual as variáveis adotadas foram dosagem de Fe^{+3} (em mgL^{-1}) e pH. Para a determinação das faixas das variáveis independentes foram realizadas consultas a literatura e ensaios preliminares laboratoriais.

Os resultados e os níveis das variáveis escolhidas no planejamento inicial são relacionados na Tabela 2.

Tabela 2: Resultados dos ensaios iniciais do processo de coagulação-floculação-sedimentação utilizando cloreto férrico como coagulante.

Ensaio	Variável Natural		Variável resposta			
	Dosagem cloreto férrico ($\text{mg Fe}^{+3}\text{L}^{-1}$)	pH	% remoção Cor Verdadeira	% remoção DQO	Cor Verdadeira	DQO
1	300	3,0	96,4	80,4	180	442
2	300	6,0	81,4	53,7	938	1048
3	700	3,0	10,8	72,6	4497	620
4	700	6,0	90,7	65,8	466	774
5	500	4,5	95,6	79,6	222	462
6	500	4,5	95,7	79,5	218	464

Analisando-se a Tabela 2, observa-se que os melhores resultados encontrados relacionam-se às condições do ensaio 1, o qual se caracteriza pelas condições de pH igual a 3,0 e dosagem de $300 \text{ Fe}^{+3}\text{L}^{-1}$, tanto para a cor verdadeira quanto para a DQO.

O mesmo pode ser conferido nas figuras 1 e 2, que apresentam as superfícies de resposta obtidas, nas quais os maiores valores de remoção para as variáveis respostas foram encontrados utilizando-se dosagens menores de coagulante combinados com os menores valores de pH.

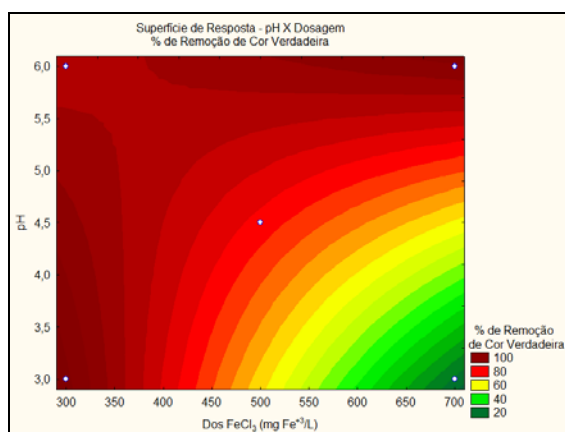


Figura 1: Superfície de resposta em função do pH e dosagem de Fe^{+3} para remoção de cor verdadeira para os ensaios 1 a 6.

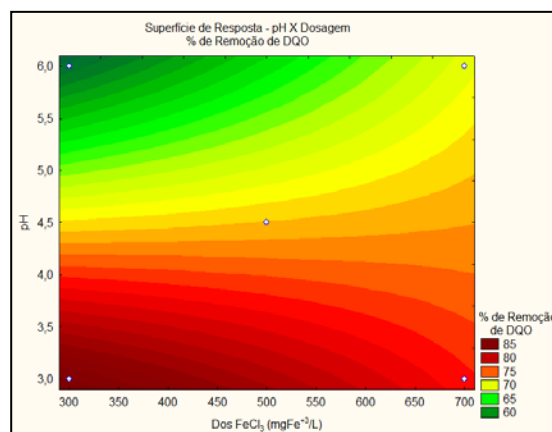


Figura 2: Superfície de resposta em função do pH e dosagem de Fe^{+3} para remoção de DQO para os ensaios 1 a 6.

iii) Tratamento por coagulação-floculação-sedimentação – segundo planejamento

A partir daí, estabeleceu-se uma nova etapa de planejamento, tomando como ponto central, os níveis que obtiveram maiores índices de remoção de cor verdadeira e DQO e considerando seus pontos axiais.

Na Tabela 3 são apresentados os resultados obtidos, a partir dos quais também determinou-se modelos matemáticos para as variáveis independentes cor verdadeira e DQO.

Tabela 3: Resultados dos ensaios de coagulação-floculação-sedimentação considerando os pontos axiais.

Ensaio	Variável Natural		Variável resposta			
	Dosagem cloreto férrico (mg Fe ³⁺ L ⁻¹)	pH	% remoção Cor Verdadeira	% remoção DQO	Cor Verdadeira	DQO
7	229,3	2,3	91,1	65,8	447	774
8	229,3	3,7	97,1	77,7	145	505
9	370,7	2,3	89,2	74,9	545	569
10	370,7	3,7	97,7	78,1	115	495
11	200,0	3,0	93,9	77,1	309	518
12	400,0	3,0	98,1	80,9	96	433
13	300,0	2,0	77,4	62,1	1140	858
14	300,0	4,0	95,4	73,6	232	597
15	300,0	3,0	96,4	80,4	180	443
16	300,0	3,0	96,9	80,7	155	437

Verificou-se que a maior eficiência foi obtida para a combinação da dosagem de 400 mg Fe³⁺L⁻¹ com pH 3,0 (ensaio 12), o que resultou em cor verdadeira de 96 UC e DQO de 433 mg O₂L⁻¹, correspondendo às remoções de 98,1% e 80,9%, respectivamente.

As superfícies de resposta (figuras 3 e 4) também confirmam que os melhores resultados encontrados são obtidos quando do uso da dosagem de 400 mg Fe³⁺ L⁻¹ e pH igual a 3,0.

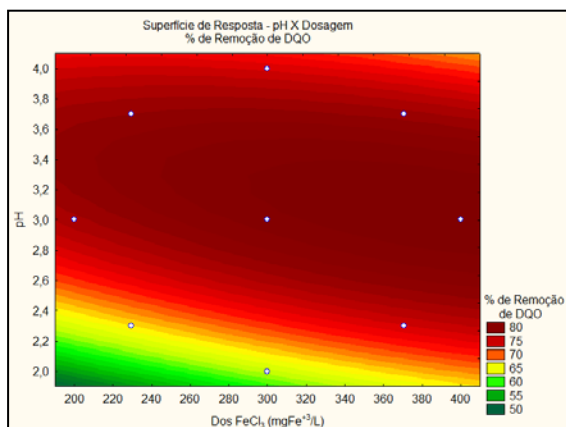


Figura 3: Superfície de resposta em função do pH e dosagem de Fe³⁺ para remoção de cor verdadeira para os ensaios 7 a 16.

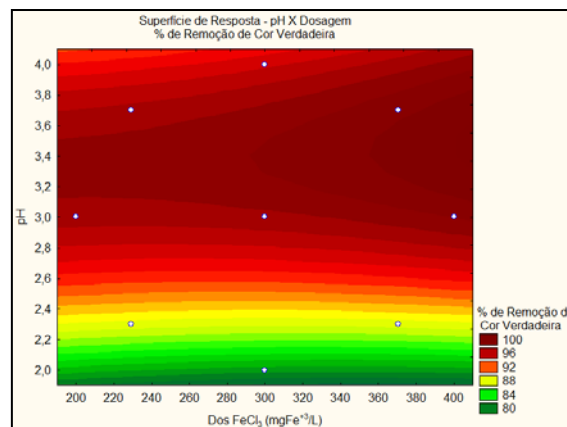


Figura 4: Superfície de resposta em função do pH e dosagem de Fe³⁺ para remoção de DQO para os ensaios 7 a 16.

Estes resultados vem ao encontro daqueles descritos por Marañón et al. (2008), os quais também encontraram dosagem ótima de 400 mg Fe³⁺L⁻¹ com pH de 3,8, bem como os de Castrillón et al. (2010), que ao utilizarem uma dosagem de 1,7g FeCl³L⁻¹ e pH de 5,2, alcançaram remoções de 73% de DQO e de 98% de cor.

Com esse segundo planejamento, também pôde-se estabelecer os modelos matemáticos para as variáveis remoção de cor verdadeira e remoção de DQO, conforme as equações 1 e 2, respectivamente.

$$y (\text{Cor Verd}) = 97,03 + 5,00 (\text{pH}) - 4,62 (\text{pH})^2 \quad \text{Equação (1)}$$

$$y (\text{DQO}) = 79,87 - 5,92 (\text{pH})^2 + 3,93 (\text{pH}) - 2,14 (\text{pH} * \text{Dos Fe}^{+3}) + 1,85(\text{Dos Fe}^{+3}) \quad \text{Equação (2)}$$

O modelo quadrático apresentado na equação 1 é capaz de explicar aproximadamente 98% ($R^2=0,98641$) da variabilidade na porcentagem de remoção de DQO dos dados experimentais obtidos, enquanto que o da equação 2 explica 88% ($R^2=0,88879$) da variabilidade na porcentagem de remoção de cor verdadeira.

CONCLUSÕES

A partir dos experimentos realizados pôde-se chegar a algumas conclusões:

- O tratamento físico-químico através do processo de coagulação-floculação-sedimentação apresentou resultados satisfatórios de remoção de cor verdadeira e DQO do lixiviado.

- Dentre as dosagens e faixa de pH testados e para o lixiviado em questão, a dosagem de 400 mg Fe^{+3} /L em pH 3,0 foi a que alcançou maiores remoções de cor verdadeira e cor, respectivamente, 98,1% e 80,9%.

- Os pontos de maiores remoções para as variáveis cor verdadeira e DQO coincidiram com o ensaio 12, evidenciando que os altos índices desses parâmetros encontrados no lixiviado devem ser causados por uma fonte em comum, como as substâncias húmicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMOKRANE, A.; COMEL, C.; VERON, J. Landfill leachate pre-treatment by coagulation–flocculation. *Water Resources*, v. 31, n. 11, p. 2775–2782, 1997.
2. APHA, AWWA, WEF. *Standards Methods for the Examination of Water e Wastewater*, 21º ed. Washington. D.C, 2005.
3. BAIG, S. et al. Treatment of landfill leachates: lapeyrouse satrod case studies. *Ozone Science & Engineering*, v.21, n.1, p.1-22, 1999. In: *Estudos de Caracterização e Tratabilidade de Lixiviados de Aterros Sanitários para as Condições Brasileiras*. Coordenadora: GOMES, L.P. A. B. Projeto PROSAB. Rio de Janeiro: ABES, 2009.
4. CASTILHOS JUNIOR, A. B. (org). *Gerenciamento de Resíduos Sólidos Urbanos com Ênfase na Proteção de Corpos d'água: Prevenção, Geração e Tratamento de Lixiviados de Aterros Sanitários*. 1 ed. Rio de Janeiro: ABES, 2006.
5. CASTRILLÓN, L.; FERNÁNDEZ-NAVA, Y.; ULMANU, M.; ANGER, I.; MARAÑÓN, E. Physico-chemical and biological treatment of MSW landfill leachate. *Waste Management*, v. 30, p. 228–235, 2010.
6. CATALDO, D.A.; HAROON, M.; SCHRADER, L.E.; YOUNGS, V.L. Rapid colorimetric determination of nitrate in plant tissue by nitration of salicylic acid. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v.6, p.71-80, 1975.
7. KANG, K.; SHIN, H. S., PARK, H. Characterization of humic substances present in landfill ages and its implications. *Water Research*, v. 36, p. 4023-4032, 2002.
8. KJELDSSEN, P.; BARLAZ, M. A.; ROOKER, A. P.; BAUN, A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T. Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review. *Environmental Science and Technology*, v. 32, n. 4, p. 297 - 336, 2002.
9. KURNIAWAN, T. A.; WAI-HUNG, L.; CHAN, Y.S.G. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, v.B129 , p. 80–100 , 2006.
10. LANGE, L.C.; AMARAL, M.C.S. Geração e Características do Lixiviado. In: GOMES, L.P. (coord). *Estudos de Caracterização e Tratabilidade de Lixiviados de Aterros Sanitários para as Condições Brasileiras*. Projeto PROSAB. Rio de Janeiro: ABES, 2009.
11. MARAÑÓN, E.; CASTRILLÓN, L.; FERNANDEZ-NAVA, Y.; FERNANDEZ-MENDEZ, A.; FERNANDEZ-SANCHEZ, A. Coagulation–flocculation as a pretreatment process at a landfill leachate nitrification–denitrification plant. *Journal of Hazardous Materials*, v.156, p. 538-544, 2008.
12. MARINGONDA JUNIOR, A. Remoção de nitrogênio de lixiviado de aterros de resíduos sólidos urbanos empregando sistema de lodos ativados, composto por reator anóxico e aeróbio em série. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina. Centro de Tecnologia e Urbanismo. Londrina, 136 p. 2008.
13. QASIM, S. R., CHIANG, W.W. *Sanitary Landfill Leachate: Generation, control and treatment*. Londres, CRC Press, 1994.

14. SNIS. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: diagnóstico do manejo de resíduos sólidos urbanos – 2008. Brasília: MCIDADES. SNSA, 2010.
15. TATSI, A.A; ZOUBOULIS, A.I; MATIS, K.A; SAMARAS, P. Coagulation– flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates. *Chemosphere*, v. 53, p. 737–744, 2003.
16. WISZNIOWSKI, J., ROBERT, D., SURMACZ-GORSKA, J., MIKSCH, K., WEBER, J.V. Landfill leachate treatment methods: A review. *Environmental Chemistry Letters*, v. 4, p.51-61, 2006.
17. ZOUBOULIS, A.I.; JUN, W.; KATSOYIANNIS, I. A. Removal of humic acids by flotation. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 231, p. 181–193, 2003.
18. ZOUBOULIS, A. I.; CHAI, X-L.; KATSOYIANNIS, I. A. The application of bioflocculant for the removal of humic acids from stabilized landfill leachates. *Journal of Environmental Management*, v. 70, p.35-41, 2004.