



### III-274 - TRATAMENTO DO LIXIVIADO COM COAGULANTE ORGÂNICO DERIVADO DO TANINO E CARACTERIZAÇÃO DO LODO GERADO

**Lucila Akiko Nagashima<sup>(1)</sup>**

Mestre e doutora em Engenharia Química – Desenvolvimento de Processos – Universidade Estadual de Maringá (PR). Docente da Faculdade Estadual de Educação, Ciências e Letras de Paranavaí (FAFIPA – PR).

**Carlos de Barros Júnior**

Doutor em Engenharia Química – Desenvolvimento de Processos – Universidade Estadual de Maringá (PR). Docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – Universidade Estadual de Maringá (PR).

**Ana Lúcia Pereira de Araújo**

Mestre e doutora em Engenharia Química – Desenvolvimento de Processos – Universidade Estadual de Maringá (PR).

**Amanda Shizuka Fujimura**

Acadêmica do curso de Engenharia Química – Universidade Estadual de Maringá e bolsista do PIBIC (Fundação Araucária).

**Taluana Delakis Recanello**

Acadêmica do curso de Engenharia Química – Universidade Estadual de Maringá.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Avenida Lázaro F. Vieira, 533. Jardim Progresso – Paranavaí - Estado do Paraná. CEP: 87701-240. Brasil. Telefone: (0xx)44-3422-4946. E-mail: lucilanagashima@uol.com.br

#### RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo estudar o processo de tratamento físico-químico por coagulação-floculação do lixiviado oriundo do aterro sanitário utilizando-se o coagulante derivado do tanino e efetuar a caracterização do lodo gerado no tratamento, segundo os limites estabelecidos pela NBR 10004/2004 – ABNT. A amostra foi coletada no período de janeiro a maio de 2008 no aterro sanitário de Paranavaí, Estado do Paraná e utilizou-se como coagulante o tanino vegetal (concentração de 10%) – Tanfloc SL<sup>®</sup> - fornecido pela TANAC S.A. Foi efetuada uma análise preliminar do lixiviado para a determinação das suas características. Os estudos de tratamento do efluente por coagulação e floculação em bancada foram efetuados em um aparelho de “Jar-Test”, com o objetivo de determinar a melhor dosagem de coagulante, melhor tempo de floculação, pH e gradiente de velocidade, para alcançar a otimização dos parâmetros de tratabilidade para o lixiviado. Os lodos gerados foram recolhidos e desidratados em uma estufa a 105°C e após a secagem foi digerido com HNO<sub>3</sub> e HCl na proporção de 2:1 para a determinação dos metais pelo processo de Espectrometria de Absorção Atômica de Chama (marca VARIAN SPECTRA 50B). Os ensaios foram executados de acordo com as recomendações de *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* – APHA (1998). Os lodos também foram caracterizados em termos de sua periculosidade seguindo as normas da ABNT (NBR 10.004/2004, NBR 10.005/2004 e NBR 10.006/2004). As análises revelaram que o lixiviado é caracterizado como efluente alcalino, de cor intensa, elevada concentração de nitrogênio amoniacal e de reduzida biodegradabilidade evidenciada pela relação DBO<sub>5</sub>/DQO que atinge o valor 0,268. O coagulante empregado no tratamento promoveu uma remoção de 38% de DQO; 36,75% de cor aparente e 30% de turbidez. O lodo gerado a partir do tratamento com agente coagulante à base de tanino catiônico foi classificado como um resíduo perigoso conforme a NBR 10.004/2004 (ABNT).

**PALAVRAS-CHAVE:** lixiviado, aterro sanitário, coagulante Tanfloc SL<sup>®</sup>, solubilização e lixiviação, lodo perigoso.

#### INTRODUÇÃO

Os sais de alumínio e os produtos convencionalmente empregados no tratamento de água e de lixiviados são agentes inorgânicos não biodegradáveis que acrescentam elementos químicos ao efluente ou ao lodo, aumentando a toxicidade aos organismos (DROSTE, 1997). Como principal dificuldade do processo destaca-se o lodo inorgânico gerado, de difícil manuseio por parte das empresas em função do volume gerado e do elevado teor de umidade (CRUZ *et al.*, 2005). Assim, o grande apelo é o emprego dos polieletrólitos naturais que podem ser biologicamente degradados ou eliminados termicamente devido à sua composição orgânica (SILVA *et al.*, 2004; CRUZ *et al.*, 2005; VANACÔR *et al.*, 2007). Deste modo, o coagulante vegetal a base

de tanino está sendo cada vez mais pesquisado em relação à sua aplicabilidade e são empregados com sucesso como floculante no tratamento da água, cujas propriedades características consistem em adsorver os metais dissolvidos em água formando sais complexos (SBRT, 2006). A importância da utilização de taninos modificados no tratamento de água e efluentes está na preservação das características dos taninos após as modificações químicas, tais como a biodegradabilidade, capacidade de combinar-se com metais e proteínas, além de ser um produto obtido de fontes renováveis (LAMB & PEREZ, 1996 apud MATOS, 2005).

Os taninos são moléculas fenólicas, encontrados nas formas de monômeros, oligômeros ou polímeros, que possuem a capacidade de formar complexos com proteínas e outras macromoléculas e minerais. Os taninos podem ser encontrados em várias partes do vegetal, como madeira (cerce), casca, frutos e sementes e são classificados quimicamente em hidrolisáveis e condensados. Os taninos hidrolisáveis são poliésteres da glicose e são classificados, dependendo do ácido formado de sua hidrólise, em taninos gálicos e taninos elágicos (PIZZI, 1993 apud PAES *et al.*, 2006). Já os taninos condensados são constituídos por monômeros do tipo catequina e são conhecidos por flavonóides, estando presentes nas cascas de diversas espécies florestais (HASLAM, 1996; PIZZI, 1993 apud PAES *et al.*, 2006).

Os taninos podem representar de 2 a 40% da massa da casca de várias espécies florestais. Dentre as espécies tradicionalmente exploradas para a produção destacam-se o quebracho (*Schinopsis* sp) de ocorrência na Argentina e Paraguai e a acácia-negra (*Acacia mollissima* e *Acacia mearnsii*) de ocorrência natural na Austrália. A *Acácia mearnsii* é cultivada em várias regiões do Rio Grande do Sul e apresenta aproximadamente 28% de taninos na sua casca (TANAC, 2005). Esses compostos possuem várias aplicações, as quais incluem o curtimento de peles de animais e no tratamento de esgotos e águas destinadas ao consumo humano (ABOULHSSAN *et al.*, 2008).

Os polieletrólitos a base de taninos condensados são compostos polifenólicos obtidos pela lixiviação da casca da *Acácia mearnsii*, cuja fórmula química é conhecida como tanato quaternário de amônio e apresenta a estrutura representada na Figura 1.

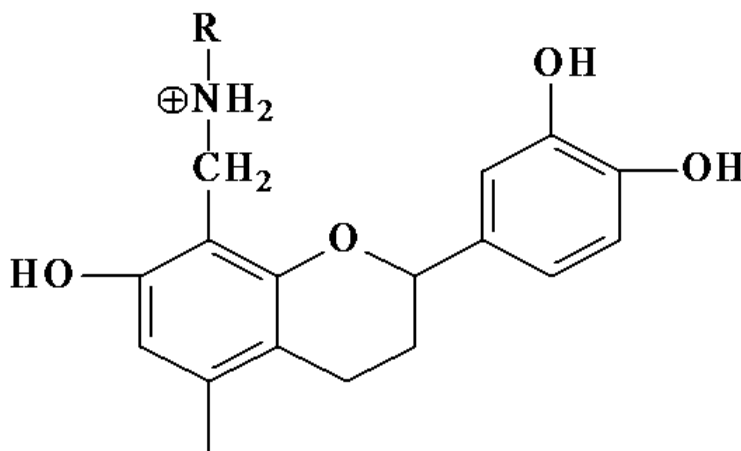


Figura 1. Estrutura química do tanato quaternário de amônio (coagulante orgânico)

Fonte: VANACÔR *et al.*, 2007.

O tanato quaternário de amônio é comercializado com diversos nomes no Brasil. O Tanfloc SL<sup>®</sup> é o nome comercial do coagulante derivado do tanino, cuja matéria prima é extraída da casca da acácia negra, árvore abundante no Rio Grande do Sul. É um polímero de baixo peso molecular, que atua simultaneamente como floculante, coagulante e como auxiliar de coagulação (CASTRO, 2008). A empresa TANAC comercializa quatro variedades de tanato quaternário de amônio, sendo Tanfloc SS<sup>®</sup>, SG<sup>®</sup>, SA<sup>®</sup>, SL<sup>®</sup>, na forma sólida ou em forma de xarope, que atua em sistemas coloidais, neutralizando cargas e formando pontes entre estas partículas, sendo esse o processo responsável pela formação de flocos e consequente sedimentação. Tem como característica não alterar o pH da água, por não consumir a alcalinidade do meio, e ao mesmo tempo em que é efetivo em uma faixa de pH de 4,5 a 8,0 (TANAC, 2005). O tanato quaternário de amônio é obtido através do processo de lixiviação aquosa da casca de acácia negra, constituindo-se basicamente de estruturas flavonóides de peso molecular médio de 1700, além de uma parcela de açúcares, gomas hidrocoloidais e sais solúveis, modificado quimicamente, tornando-o um polímero orgânico-catiônico (TANAC, 2005).



## MATERIAL E MÉTODOS

### Efluentes e reagentes

A amostra foi coletada no período de janeiro a maio de 2008, no aterro sanitário de Paranavaí, Estado do Paraná. Utilizou-se como coagulante o tanino vegetal (concentração de 10%) – Tanfloc SL<sup>®</sup> - fornecido pela TANAC S.A. Para adequação do pH foram utilizadas as soluções de hidróxido de sódio 25% (Nuclear<sup>®</sup>) e ácido clorídrico 30% (Nuclear<sup>®</sup>).

### Caracterização do lixiviado

Na caracterização preliminar do lixiviado foram analisados os parâmetros: temperatura, pH, alcalinidade, DQO, DBO<sub>5</sub>, cor, sólidos totais, suspensos e dissolvidos, turbidez, séries de nitrogênio, fósforo total, cloreto, sulfetos, sulfatos e metais (Al, As, Ba, Cd, Ca, Pb, Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Hg, Ni, Ag, Na, Se e Zn). Após o tratamento foram efetuadas as análises de DQO, cor, turbidez, fósforo total e os mesmos metais para avaliar a eficiência do tratamento. As análises foram efetuadas de acordo com as recomendações de *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* – APHA (1998).

### Ensaio de bancada: coagulação, floculação e sedimentação

Os estudos de tratamento do efluente por coagulação e floculação em bancada foram efetuados em um aparelho de “Jar-Test”, com o objetivo de determinar a melhor dosagem de coagulante, melhor tempo de floculação, pH e gradiente de velocidade, para alcançar a otimização dos parâmetros de tratabilidade para o lixiviado. Após vários ensaios, os testes foram realizados sob as seguintes condições: tempo de mistura rápida de 30 segundos a 100 rpm, tempo de mistura lenta 30 minutos a 45 rpm, 30 minutos de sedimentação, pH 6,5 e 2250 mg/L do coagulante. Após este período de decantação foi avaliada a massa do lodo que foi gerada.

### Caracterização do lodo gerado

Os lodos gerados foram recolhidos e desidratados em uma estufa a 105°C. Assim, o lodo seco foi digerido com HNO<sub>3</sub> (Synth<sup>®</sup>) e HCl (Nuclear<sup>®</sup>) na proporção de 2:1 para a determinação dos metais (Al, As, Ba, Cd, Ca, Pb, Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Hg, Ni, Ag, Na, Se e Zn). Também foram caracterizados em termos de sua periculosidade seguindo as normas da ABNT (NBR 10.004/2004, NBR 10.005/2004 e NBR 10.006/2004).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os parâmetros apresentados na Tabela 1 representam as médias de ensaios realizadas durante o período da pesquisa.

**Tabela 1: Características do lixiviado bruto**

parâmetros	Concentração média	parâmetros	Concentração média
Temperatura (°C)	23	Al (mg Pt/L)	50,43
pH	7,90	As (mg/L)	6,795
Turbidez (NTU)	78	Ba (mg/L)	4,18
Cor aparente (mg Pt/L)	2580	Cd (mg/L)	0,03
Cor real (mg Pt/L)	1322	Ca (mg/L)	37,76
Alcalinidade (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	2229	Pb (mg/L)	0,63
DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	1996	Cr (mg/L)	0,61
DBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> /L)	535,08	Co (mg/L)	0,58
Cloreto (mg/L)	15,32	Cu (mg/L)	0,083
P-total (mg/L)	10,91	Fe (mg/L)	7,79
N-amoniaco (mg/L)	995	Mn (mg/L)	1,48
N-nitrato (mg/L)	4,75	Hg (mg/L)	4,4
N-nitrito (mg/L)	68	Ni (mg/L)	0,33
SST* (mg/L)	790	Ag (mg/L)	0,087
SDT* (mg/L)	7102	Na (mg/L)	18,23
Sulfeto total (mg/L)	1,03	Se (mg/L)	3,97
Sulfato total (mg/L)	39,40	Zn (mg/L)	2,20

\* SST – sólidos suspensos totais

\*\* SDT – sólidos dissolvidos totais



Os resultados obtidos com os estudos da caracterização mostram que o lixiviado é alcalino e a razão DBO<sub>5</sub>/DQO é igual a 0,268, cujos resultados confirmam as informações apresentadas na literatura que correlacionam estas características com chorume maduro, de reduzida biodegradabilidade (Morais, 2005). Para amostras caracterizadas, o pH básico implica que uma parte dos metais pode ter sido precipitada sob a forma de hidróxidos, permanecendo no aterro, na forma de sedimentos (Morais, 2005).

Os resultados obtidos após o tratamento com o Tanfloc SL<sup>®</sup> podem ser observados na Tabela 2.

**Tabela 2. Desempenho do tratamento com o coagulante Tanfloc SL**

parâmetros	Concentração média	parâmetros	Concentração média
Cor aparente (mg/L CaCO <sub>3</sub> )	1632,0	Ca (mg/L)	25,88
DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	1237,52	Pb (mg/L)	0,50
Turbidez (NTU)	54,60	Cr (mg/L)	0,37
N-nitrato (mg/L)	3,56	Co (mg/L)	0,38
N-nitrito (mg/L)	53,04	Cu (mg/L)	0,068
P-total (mg/L)	7,96	Fe (mg/L)	0,395
Cloreto (mg/L)	11,94	Mn (mg/L)	1,425
Sulfeto total (mg/L)	0,82	Hg (mg/L)	3,15
Sulfato total (mg/L)	29,95	Ni (mg/L)	0,19
Al (mg/L)	45,43	Ag (mg/L)	0,079
As (mg/L)	2,25	Na (mg/L)	26,43
Ba (mg/L)	3,68	Se (mg/L)	3,75
Cd (mg/L)	nd	Zn (mg/L)	0,76

Ao comparar os resultados da Tabela 1 e 2, observou-se as seguintes remoções: 36,75% para cor aparente; 30% para turbidez; 22,0% para N-nitrito e cloreto; 29,26% para N-nitrato; 27,04% para P-total; 20,38% para S-sulfeto; 23,98% para S-sulfato e 38% para DQO (indica que uma parte da matéria orgânica recalcitrante foi removida). Quanto a remoção de metais, os maiores desempenhos foram, principalmente, para As, Fe, Zn e Se. Na Tabela 3 estão as concentrações médias de alguns metais encontrados no lodo seco submetidos à digestão com HCl e HNO<sub>3</sub> e as Tabelas 4 e 5 apresentam, respectivamente, os resultados nos ensaios de lixiviação e solubilização, de acordo com as NBRs 10.005/2004 e 10.006/2004.

**Tabela 3. Concentração dos metais detectados no lodo seco gerado após o tratamento**

parâmetros	concentração média	parâmetros	concentração média
Al (mg/L)	5,40	Cu (mg/L)	0,18
Ba (mg/L)	0,70	Fe (mg/L)	8,35
Cd (mg/L)	0,03	Mn (mg/L)	0,07
Co (mg/L)	0,06	Ni (mg/L)	0,19
Pb (mg/L)	0,12	Se (mg/L)	0,28
Cr (mg/L)	0,20	Zn (mg/L)	1,60

Para os metais encontrados no lodo resultante do tratamento com Tanfloc SG<sup>®</sup> também se constata, que estes elementos estavam presentes nos efluentes detectadas durante a caracterização do lixiviado.



Tabela 4. Resultados do ensaio de lixiviação do lodo gerado após o tratamento

metal	código*	nível do metal (mg/L)	limite máximo (mg/L)*
Al	-	2,075	-
As	D005	<b>1,49</b>	1,000
Ba	D006	0,28	70,000
Cd	D007	nd	0,500
Ca	-	3,216	-
Pb	D008	0,10	1,000
Cr	D009	0,045	5,000
Cu	-	0,02	-
Fe	-	0,315	-
Mn	-	0,06	-
Hg	D011	<b>0,755</b>	0,100
Ag	D012	0,035	5,000
Na	-	53,300	-
Se	D013	<b>2,360</b>	1,000
Co	-	nd	-
Ni	-	0,055	-
Zn	-	1,08	-

NBR 10.004/2004 (ABNT)

Tabela 5. Resultados do ensaio de solubilização do lodo gerado após o tratamento

metal	concentração média	limite máximo (mg/L)*
Al	<b>3,507</b>	0,200
As	<b>3,400</b>	0,010
Ba	0,694	0,700
Cd	0,022	0,005
Ca	10,54	-
Pb	<b>0,21</b>	0,010
Cr	0,025	0,050
Co	0,401	-
Cu	0,045	2,000
Fe	<b>2,355</b>	0,300
Mn	0,076	0,100
Hg	<b>1,650</b>	0,001
Ni	0,335	-
Ag	0,041	0,050
Na	42,959	200,000
Se	nd	0,010
Zn	0,260	5,000

\* NBR 10.004/2004 (ABNT)

Nos ensaios de lixiviação do lodo resultante do tratamento observou-se que os níveis dos metais As, Hg e Se se encontram acima dos limites estabelecidos pela NBR 10.004. Já nos ensaios de solubilização, as concentrações os metais Al, As, Pb, Fe e Hg ultrapassaram os limites estabelecidos pela NBR 10.004. Assim, as amostras de lodo geradas pelo tratamento são classificadas como resíduo perigoso, Classe I.

Assim, esses resultados indicam potencial de contaminação do solo e das águas, por metais se os resíduos obtidos após o tratamento com Tanfloc SL® forem dispostos inadequadamente. Tais resíduos necessitam de tratamento e devem ter como destino final os aterros industriais, por apresentarem periculosidade em função de sua toxicidade.



## CONCLUSÃO

- As principais características do lixiviado são: pH alcalino, presença de sólidos dissolvidos, amônia tóxica e de reduzida biodegradabilidade evidenciada pela relação  $DBO_5/DQO$  que atinge o valor 0,268. Em termos de legislação vigente (Resolução 397/2008 – CONAMA), o efluente não atende aos padrões para os diversos parâmetros, principalmente os metais cujos níveis estão acima dos limites estabelecidos pela legislação ambiental.
- O coagulante empregado apresentou valores maiores de remoção entre os vários parâmetros analisados, destacando-se a DQO com uma remoção de 38%; a cor aparente com uma remoção de 36,75% e turbidez com 30% de remoção.
- O lodo gerado a partir do tratamento com agente coagulante à base de tanino catiônico é classificado como um resíduo perigoso (Classe I) conforme a NBR 10.004/2004 (ABNT).

## AGRADECIMENTOS

À Fundação Araucária pelo apoio financeiro e à TANAC por ter cedido gentilmente as soluções do coagulante Tanfloc utilizadas no desenvolvimento do presente projeto.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA. Standard Methods for the Examination of water and wastewater. 20<sup>th</sup> edition, Washington, 1998.
2. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10.004. Resíduos Sólidos – classificação. 2004, 71p.
3. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10.005. Procedimentos para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. 2004, 16p.
4. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10.006. Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. 2004, 3 p.
5. ABOULHSSAN, M.A.; SOUABI, S.; YAACOUBI, A. Pollution reduction and biodegradability index improvement of tannery effluents. Int. J. Environ. Sci. Tech., v.5, n. 1, p. 11-16, 2008.
6. CASTRO, F. Polímero orgânico natural trata água e efluentes. Química e Derivados (on line), n. 476, agosto/2008.
7. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA – Resolução 397/2008. Altera o inciso II do § 4º e a Tabela X do § 5º, ambos do art. 34 da Resolução nº 357, de 2005, que 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. Disponível em: <http://www.mma.gov/conama/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=563>>. Acesso em: 25 ago. 2008.
8. CRUZ, J.G.H.; MENEZES, J.C.S.S.; RUBIO, J.; SCHNEIDER, I.A.H. Aplicação de coagulante vegetal à base de tanino no tratamento por coagulação/floculação e adsorção/coagulação/floculação do efluente de uma lavanderia industrial. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 23., 2005. Campo Grande. Anais... Campo Grande: ABES, 2005. CD-ROM.
9. DROSTE, R.L. Theory and practice water and wastewater treatment. New York: John Wiley & Sons, 1997. 800p.
10. HASLAM, E. Chemistry of vegetable tannis. London: Academic, 1996. 170p.
11. MATOS, E.A. Emprego de tanino vegetal no tratamento de águas de abastecimento e residuárias. 2005. Trabalho de Conclusão do curso de Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
12. MORAIS, J.L. Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário. 2005. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.
13. PAES, J.B.; DINIZ, C.E.F.; MARINHO, I.V.; LIMA, C.R. Avaliação do potencial tanífero de seis espécies florestais de ocorrência no semi-árido brasileiro. Cerne, Lavras, v. 12, n. 3, p. 232-238, 2006.
14. SBRT (2006) - SENAI – RS (CENTRO DE TECNOLOGIAS LIMPAS). Polímeros para tratamento de água. Disponível em: <http://www.sbrt.ibict.br>. Acesso em: 12 dez. 2007.
15. SILVA, J.; GOMES, L.P.; DECUSATI, O.; LAMB, L.H. Aplicação de floculante vegetal no tratamento de águas – A experiência da TANAC S.A. e a proposta de pesquisa com a UNISINOS. In:





- SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE QUALIDADE AMBIENTAL, IV., 2004. Porto Alegre. *Anais...* Porto Alegre: ABES, 2004. CD-ROM.
16. SBRT (2006) - SENAI – RS (CENTRO DE TECNOLOGIAS LIMPAS). Polímeros para tratamento de água. Disponível em: <http://www.sbrt.ibict.br>. Acesso em: 12 dez. 2007.
  17. TANAC. Construindo o futuro todos os dias. 2005. Disponível em: <http://www.tanac.com.br/PT/institucional.php?cadcategoriaMenu=148&nomArea=Hist%C3%B3rico&codDado=2&menu=138>. Acesso em: 10 jan. 2006.
  18. VANACÔR, R.N.; GEHLING, G.R. Caracterização do efluente da lavagem dos filtros de uma ETA convencional utilizando coagulante orgânico derivado do tanino. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 24., 2007. Belo Horizonte. *Anais...* Belo Horizonte: ABES, 2007. CD-ROM.