

INTEGRAÇÃO DE PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS E OXIDATIVOS AVANÇADOS PARA REMEDIAÇÃO DE PERCOLADO DE ATERRO SANITÁRIO (CHORUME)

INTEGRATION OF PHYSICAL CHEMISTRY AND ADVANCED OXIDATIVE PROCESSES FOR REMEDIATION OF LANDFILL LEACHATE

JAILSON RODRIGO PACHECO

Licenciado em Química e Mestre em Química Analítica pela UFPR

PATRICIO G. PERALTA-ZAMORA

Químico laboratorista pela Universidad De Chile, Mestre em Química Analítica e Doutor em Ciências, Unicamp. Professor Adjunto, DQ-UFPR

Recebido: 05/03/04 Aceito: 04/08/04

RESUMO

Neste trabalho está sendo proposto um processo integrado para a remediação de chorume, consistente na separação preliminar das substâncias húmicas, por precipitação em meio ácido, e o tratamento subsequente do sobrenadante por meio de processos oxidativos avançados. Em geral, a precipitação preliminar permite remover uma pequena parcela da DQO (14%) e grande parte da cor, o que permite significativas melhoras no tratamento fotoquímico posterior. Quando aplicado na forma de um sistema de múltiplas adições de peróxido de hidrogênio, o sistema UV/H₂O₂ permite descolorações da ordem de 95% e reduções de DQO de 75%, em tempos de reação de 120 min. Trata-se de um resultado bastante promissor, principalmente levando-se em consideração a elevada resistência da matriz em estudo.

PALAVRAS-CHAVE: Chorume, processos integrados, processos oxidativos avançados.

ABSTRACT

In this work, we propose the integration of processes for remediation of landfill leachate, where humic substances are preliminary precipitated and separated in acidic conditions and an advanced oxidative process further treats the soluble fraction. Typically, the precipitation of humic substances reduces 14% of the COD content and a great part of the intrinsic color, fact that significantly improves the efficiency of the photochemical treatment. When applied as a successive H₂O₂ additions system the UV/H₂O₂ process induce color and COD reductions of 95 and 75% respectively, in reaction times of 120 min. This results are very promissory, principally because the recalcitrant character of the leachate matrix.

KEYWORDS: Landfill leachate, integrate process, advanced oxidative process.

INTRODUÇÃO

Estima-se que cada brasileiro produza 1,3 kg de lixo por dia, o que representa a geração diária, no Brasil, de aproximadamente 230 mil toneladas. A disposição final deste lixo varia conforme a região onde é coletado, mas em média, cerca de 71% é destinado a aterros (sanitários ou controlados) e 26% a lixões a céu aberto. Outras formas de disposição são bastante menos significativas (IBGE, 2003).

Após ser alocado em seu destino final, o lixo passará por processos físicos, químicos e biológicos de decomposição, produzindo frações residuais gasosas e líquidas (Lo, 1996). A fração líquida é resultado da decomposição do lixo, aliado a fatores ambientais relacionados com o

regime pluviométrico, a temperatura do aterro e a composição dos resíduos depositados. A ação de bactérias acetogênicas e metanogênicas acelera a decomposição do lixo, enquanto que a percolação da água de chuva carrega os produtos de degradação para as camadas inferiores do aterro. Ao chegar ao aterro, o lixo passa por um processo de decomposição assistido por bactérias acetogênicas, o que dá um caráter ácido ao chorume produzido. Com o passar do tempo, há um aumento na concentração de bactérias metanogênicas, o que leva à produção de um chorume com características básicas, contendo espécies muito mais recalcitrantes do que as produzidas nas fases preliminares de decomposição. Em geral, estima-se que o principal problema ambiental associado a este tipo de percolado está

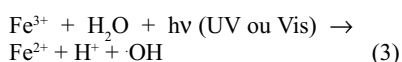
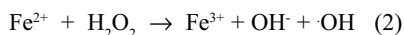
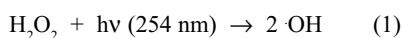
representado pelos compostos orgânicos xenobióticos, grande parte dos quais apresenta toxicidade elevada (Christensen et al, 2001; Im et al, 2001; Lin e Chang, 2000).

Os processos convencionais utilizados no tratamento do chorume são baseados em processos físico-químicos e biológicos. Os primeiros costumam ser fundamentados em processos de adsorção e em rotinas de precipitação-floculação, que apresentam elevada eficiência de depuração. Entretanto, as substâncias contaminantes não são degradadas, o que necessariamente implica a geração de fases sólidas (lodos) altamente contaminados (Bae et al, 1999). Processos biológicos, por sua vez, podem ser aplicados na forma de rotinas aeróbias, anaeróbias e facultativas (Freire et al, 2000; Stroot et al, 2001). Infelizmente, características

como necessidade de longos tempos de residência (variando de dias até semanas) e baixa eficiência na remoção de compostos recalcitrantes e coloridos (Freire et al, 2000), fazem com que a sua eficiência seja bastante discutida.

Nos últimos anos, os processos oxidativos avançados (POAs) têm sido considerados como uma excelente alternativa para o tratamento de resíduos com características como as apresentadas pelo chorume. Isto é, volumes relativamente pequenos, elevada Demanda Química de Oxigênio (DQO), reduzida Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e presença de espécies coloridas, recalcitrantes e tóxicas. Estes processos são baseados na geração do radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$), um poderoso e altamente reativo agente oxidante ($E^0 = 2,8\text{V}$), o qual pode promover a degradação de inúmeros poluentes, em tempos bastante reduzidos (Camel e Bermond, 1998; Espulgas et al, 2002; Freire et al, 2000; Kunz et al, 2002).

Devido a sua alta reatividade, o radical hidroxila deve ser gerado *in situ*. Dentre as várias formas de geração, destaque para os processos homogêneos fundamentados na decomposição fotocatalisada de peróxido de hidrogênio (Leahy e Schreve, 2000; Crittenden, et al, 1999) e para os sistemas Fenton (Chamarro et al, 2001; Yoon et al, 1998) e foto-Fenton (Ghaly et al, 2001; Wu et al, 1999) (Equações 1-3, respectivamente).



Embora extremamente eficientes e inespecíficos, os POAs apresentam duas limitações no tratamento de matrizes de chorume. Uma está representada pela elevada carga orgânica ($\text{DQO} \approx 5000 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$), que costuma diminuir drasticamente a eficiência dos processos, e a outra pela elevada concentração de ácidos húmicos, que absorvem fortemente na região do ultravioleta-visível (Aguer et al, 1996), reduzindo significativamente a eficiência dos processos irradiados. Para contornar este problema, neste trabalho está se propondo a associação de processos oxidativos avançados com uma etapa preliminar de separação de substâncias húmicas. Conhecidamente, estes compostos precipitam em meio ácido, podendo ser separados por simples filtração (Nanny e Ratasuk, 2002).

MATERIAIS E MÉTODOS

Reagentes

Sulfato ferroso (ISO FAR, 99% de pureza), ácido sulfúrico concentrado (QUIMIBRÁS) e Oxigênio grau comercial (WHITE MARTINS), foram utilizados como recebidos. Peróxido de hidrogênio (Peróxidos do Brasil, 58% m/m) foi padronizado por titulação permanganométrica.

Amostras de chorume foram coletadas no Aterro da Cachimba, que atende à cidade de Curitiba e região metropolitana. Estas amostras correspondem a uma fração já tratada por processos biológicos convencionais, principalmente representados por uma seqüência de lagoas aeróbias e facultativas.

Precipitação em meio ácido

As substâncias húmicas foram precipitadas sob agitação magnética em pH próximo a 1,0, utilizando-se ácido sulfúrico 20% (m/m). O sólido foi separado por centrifugação seguida de filtração em membrana Milipore® 0,44 mm.

Tratamento fotoquímico

Foi efetuado em reator fotoquímico clássico com capacidade de 120 mL (Figura 1), equipado com refrigeração por água, agitação magnética e sistema de oxigenação. A radiação ultravioleta é proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W (sem o bulbo protetor), inserida na solução por meio de um bulbo de quartzo (radiação ultravioleta) ou de vidro Pyrex (radiação acima de 300 nm). Oxigênio foi continuamente borbulhado, com vazão de aproximadamente 30 mL min^{-1} .

Controle analítico

Medidas espectroscópicas na região do ultravioleta-visível foram realizadas em espectrofotômetro SCINCO-1100, utilizando-se cubetas de quartzo de 1,0 cm. A resposta utilizada corresponde à área espectral, integrada entre 200 e 750 nm.

A demanda química de oxigênio foi determinada de acordo com procedimento padrão, fundamentada em sistema de refluxo fechado e determinação espectrofotométrica (APHA, 1995).

Peróxido de hidrogênio residual foi

determinado de acordo com procedimento adaptado de Oliveira et al (2001), baseado na reação entre peróxido de hidrogênio e o íon metavanadato (VO_3^-). A reação leva à formação de íon peroxovanadato (VO_3^+), que absorve fortemente em 446 nm (Oliveira et al, 2001).

Fenóis totais foram determinados de acordo com procedimento padrão (APHA, 1995), fundamentado na reação com reagente de Folin-Ciocalteu.

Espectros de fluorescência foram registrados em um espectrofotômetro HITACHI 4500, utilizando-se cubetas multifacetadas de quartzo.

A avaliação de toxicidade aguda foi realizada por bioensaio, baseado na determinação turbidimétrica da inibição do crescimento de culturas de *Escherichia coli* (Jardim et al, 1990).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização da amostra de chorume

O chorume apresenta uma composição extremamente variável, dependente, dentre outros fatores, das condições climático-ambientais, da composição dos resíduos depositados e do manejo do aterro. No período de um ano, foram feitas quatro coletas de amostra, as quais apresentaram valores significativamente diferentes para todos os parâmetros analisados. Assim, as quatro amostras coletadas foram misturadas, dando origem à amostra de trabalho cujas características físico-químicas são apresentada na Tabela 1.

Esta composição média é característica de um chorume que se encontra em fase de decomposição metanogênica (idade superior a 5 anos), o que pode ser comprovado pelo seu elevado pH e reduzida DQO (Lo, 1996). No chorume formado em aterros antigos, a concentração de compostos orgânicos biodegradáveis é extremamente baixa, representando cerca de 10% da fração orgânica total. Além disto, grande parte da matéria orgânica presente corresponde a compostos húmicos e fúlvicos, reconhecidamente resistentes ao tratamento oxidativo avançado (Kang et al, 2002).

Precipitação em meio ácido

O sistema de precipitação por acidificação do meio até pH próximo de 1,0 é um processo eficiente para a remo-

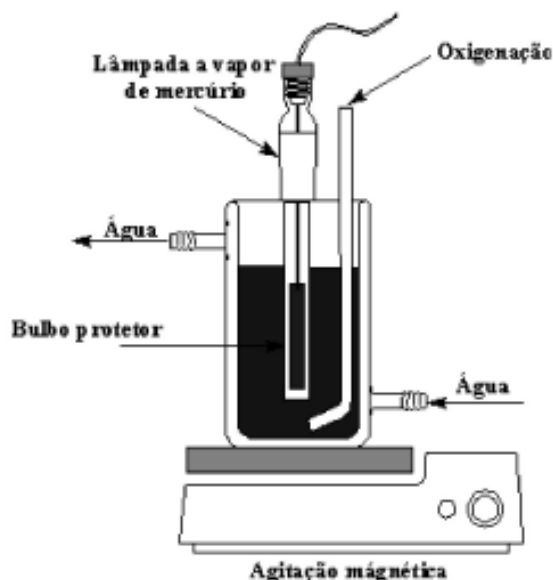


Figura 1 - Reator fotoquímico convencional (capacidade: 120 ml)

Tabela 1 - Composição físico-química média das amostras de chorume

Parâmetro	Valor
DQO	4500 mg O ₂ /L
Área Espectral	658,7 u.a.
pH	8,6
Toxicidade (<i>E. coli</i>)	25 % de inibição
Ferro	9,6 mg/L
Cloretos	270,8 mg/L
Fração Precipitada Ácido	3000 mg/L

a protonação dos grupos carboxílicos diminui bastante a sua solubilidade (Nanny e Ratasuki, 2002). Como pode ser observada na seqüência de espectros de fluorescência apresentada na Figura 2A, a comparação com uma substância húmica padrão permite verificar a efetiva precipitação das substâncias húmicas, assim como a sua posterior recuperação por dissolução em meio alcalino. Os espectros apresentados na Figura 2B, junto com os antecedentes sumarizados na Tabela 2, sugerem que o processo de precipitação leva à separação de outras substâncias presente no chorume, como aminoácidos aromáticos, compostos policíclicos aromáticos e carboidratos.

Em média, o processo de precipitação gerou 3 g de sólidos por litro de

chorume, o que contribuiu com uma diminuição de 50% da área espectral e 14% da DQO. Adicionalmente, a cor das amostras de chorume foi drasticamente reduzida, o que certamente contribuiu com a eficiência do processo fotoquímico posterior.

A geração de uma fração sólida talvez possa levantar alguns questionamentos. Entretanto, por se tratar de uma fase que contém essencialmente ácidos húmicos, a aplicação de um processo de floculação que permitisse a sua recuperação seria bastante justificável.

Tratamento fotoquímico

Estudos preliminares, envolvendo a degradação da fração líquida resultante

do processo de precipitação ácida, foram realizados em reator convencional, utilizando-se condições experimentais previamente otimizadas. Os resultados, sumarizados na Tabela 3, correspondem a um tratamento de 60 min. Com reduções de DQO e área espectral da ordem de 50% e 70%, respectivamente, o sistema UV/H₂O₂ é o que proporcionou melhores resultados. A baixa eficiência dos processos Fenton, principalmente no modo fotoquimicamente assistido, provavelmente esteja relacionada com a extrema acidez imposta pelo processo de precipitação preliminar (pH 1). Nestas condições, os íons ferrosos encontram-se na forma de hexaquo-complexos ([Fe(H₂O)₆]²⁺), espécie fotoquimicamente menos ativa que o seu análogo tetraquo-dihidroxo ([Fe(H₂O)₄(OH)₂]), que prevalece em pHs próximos de 4,0 (Neyens e Bayens, 2003). Uma vez que o peróxido de hidrogênio foi completamente consumido em 60 min de tratamento, e em função da reação não se processar na sua ausência, um estudo envolvendo adições sucessivas foi realizado. A estratégia consistiu em manter a concentração final entre 1500 e 1600 mg L⁻¹ de H₂O₂, distribuindo de acordo com a seqüência apresentada na Tabela 4. Os resultados indicam que a melhor estratégia consiste em uma adição inicial de 1000 mg L⁻¹, seguida de três adições sucessivas de menor concentração (200 mg L⁻¹). Considerando os parâmetros físico-químicos iniciais para o chorume, estas condições levaram a reduções de DQO e da área espectral da ordem 75% e 97%, respectivamente, para tempos de reação de 120 min.

Observando-se a seqüência de espectros apresentada na Figura 3, é possível verificar uma descoloração praticamente completa da matriz, assim como uma remoção bastante significativa de estruturas aromáticas, que absorvem fortemente na região compreendida entre 250 e 300 nm. O sinal remanescente após 120 min de tratamento representa aproximadamente 25% do valor inicial da DQO, devendo corresponder principalmente a ácidos carboxílicos e, em menor grau, a estruturas fenólicas formadas no decorrer do processo (ver Figura 3B). Finalmente, é interessante salientar que o peróxido de hidrogênio e completamente consumido nos tempos praticados, o que implica a não-inclusão de agentes químicos que aumentem o potencial poluente da matriz.

Tabela 2 - Emissões máximas para a fração precipitada ácida recuperada por dissolução em meio básico

Comprimento de onda de emissão máximo (nm)	Substância mais provável	Referência
292	Aminoácidos aromáticos e compostos voláteis de cadeia alifática altamente conjugada	Peuravouri et al, 2002
328	Naftaleno e seus derivados	Peuravouri et al, 2002
347	Compostos policíclicos aromáticos	Peuravouri et al, 2002
386	Carboidratos	Chen et al, 2003
481	Ácidos Húmicos	*

* Por comparação com padrão Aldrich

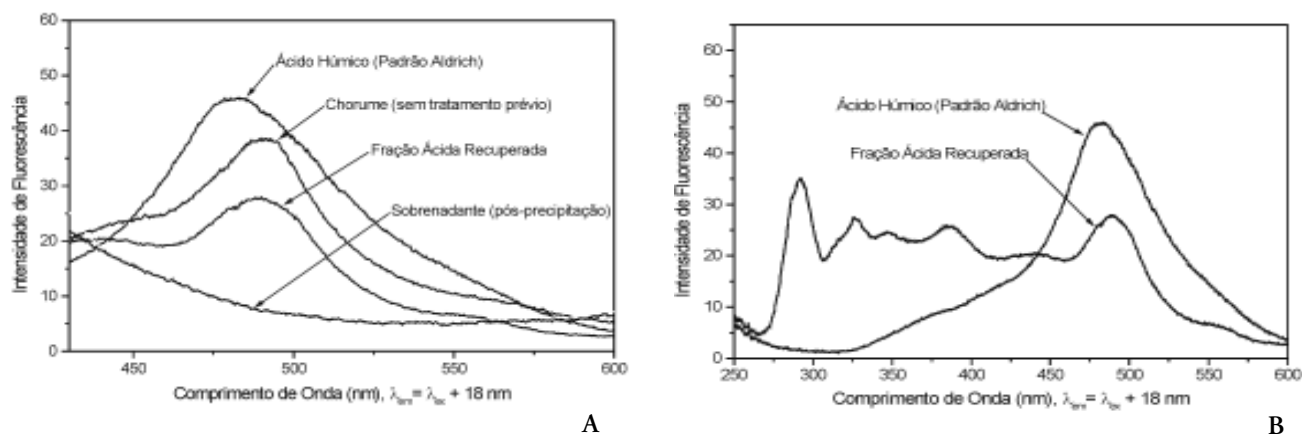


Figura 2 - Fluorescência em modo sincronizado para amostras de chorume e ácido húmico

Tabela 3 - Comparação dos processos oxidativos avançados no tratamento de chorume pré-tratado

Processo	Redução da Área	Redução da DQO	Peróxido Residual
UV/H ₂ O ₂ : pH = 1,0; [H ₂ O ₂] = 1000 mg L ⁻¹	70%	53%	Ausente
Fenton (escuro): pH = 1,0; [Fe] = 5 mg L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 600 mg L ⁻¹	43%	35%	40%
Foto-Fenton (com Luz UV-Visível): pH = 1,0; [Fe] = 5 mg L ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] = 600 mg L ⁻¹	55%	35%	21%

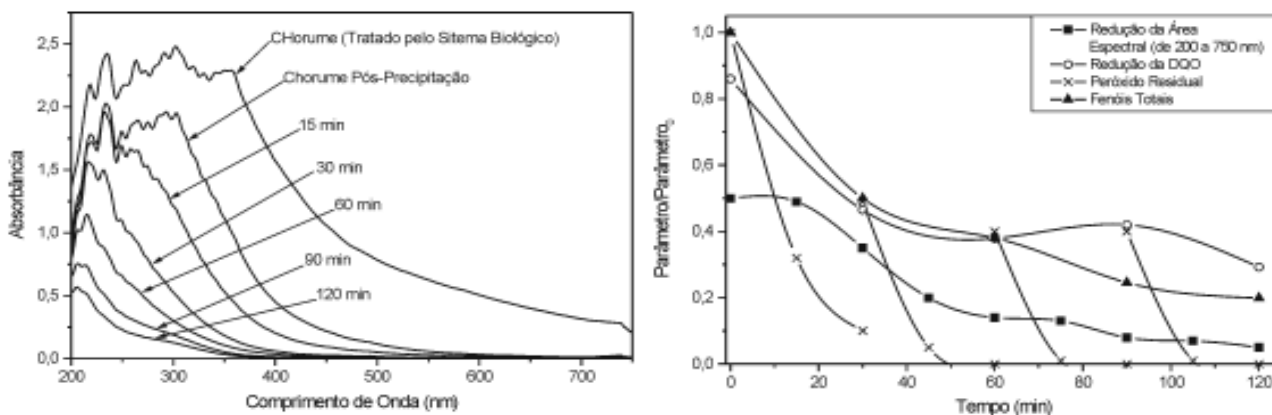


Figura 3 - Degradação de chorume por sistema UV/H₂O₂ em sistemas de adições sucessivas. Sequência de espectros de UV-Vis (A) e evolução dos parâmetros monitorados (B)

Tabela 4 - resultados do estudo preliminar de tratamento para o processo UV/H₂O₂ e sistema de adição contínua

Processo	Redução DQO	Redução da Área Espectral	H ₂ O ₂ residual
3 vezes de 500 mg L ⁻¹ (0, 40 e 80 min)	50%	95%	Ausente
5 vezes de 300 mg L ⁻¹ (0, 20, 40, 60 e 80 min)	63%	93%	Ausente
8 vezes de 200 mg L ⁻¹ (0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 min)	67%	88%	Ausente
1000 mg L ⁻¹ iniciais + 2x300 mg L ⁻¹ (40 e 80 min)	71%	96%	Ausente
1000 mg L ⁻¹ iniciais + 3x200 mg L ⁻¹ (30, 60 e 90 min)	75%	97%	Ausente

CONCLUSÕES

Quando aplicados de maneira isolada, os processos oxidativos avançados não apresentam boa eficiência, em razão de certas características do chorume serem incompatíveis com este tipo de processo. Dentre outras, contam-se: elevada carga orgânica e forte coloração.

O Processo de precipitação em meio ácido permite uma eficiente remoção de substâncias húmicas, carboidratos e outros compostos orgânicos, e que faz com que a cor do sistema diminua drasticamente.

Dentre todos os processos estudados, especial destaque para a precipitação seguida de tratamento por sistema UV/H₂O₂. Quando no modo de adição contínua de peróxido, o sistema permitiu descolorações da ordem de 96% e reduções de DQO de aproximadamente 75%. Trata-se de um resultado bastante promissor, principalmente levando-se em consideração a elevada resistência da matriz em estudo.

AGRADECIMENTOS

À CAPES, CNPq e à Fundação Araucária pelo financiamento à pesquisa

REFERÊNCIAS

- AGUER, J.-P.; RICHARD, C. *Reactive species produced on irradiation at 365 nm of aqueous solutions of humic acids*, Journal of photochemical and Photobiology A: Chemistry, n. 93, p. 193 – 198, 1996
- APHA, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, 19th Edition, Washington DC, 1995.
- BAE, B. et al. *Treatment of Landfill Leachate Using Activated Sludge Process and Electro-Beam Radiation*. Water Research. v. 33, n. 11, p. 2669 – 2673, 1999.
- CAMEL, V.; BERMOND, A. *The use of Ozone and Associated Oxidation Processes in Drinking Water Treatment*. Water Research. v. 32, n. 11, p. 3208 – 3222, 1998.
- CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPULGAS, S. *Use of Fenton Reagent to improve organic Chemical Biodegradability*. Water Research. Vol. 35, n. 4, p. 1047 – 1051, 2001.

CHEN, J. et al. *Fluorescence spectroscopic studies of natural organic matter fraction*. Chemosphere. v. 50, p. 639 – 647, 2003

CHRISTENSEN, T. et al. *Biogeochemistry of Landfill Leachate Plumes*. Applied Geochemistry, v. 16, p. 659 – 718, 2001.

CRITENDEN, J. C. et al. *A kinetic model for H₂O₂/UV process in a completely mixed batch reactor*. Water Research. v. 33, n. 10, p. 2315 – 2328, 2001.

ESPULGAS, S. et al. *Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation*. Water Research. v. 36, p. 1034 – 1042, 2002.

FREIRE, R. S. et al. *Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas*. Química Nova. v. 23, n. 4, p. 504 – 511, 2000.

GHALY, M. Y. et al. *Photochemical Oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and Photo-Fenton process. A Comparative study*. Waste Management. v. 21. p. 41 – 47, 2001.

<http://www.ibge.gov.br> (acessado em 18 de dezembro de 2003)

IM, J. H. et al. *Simultaneous Organic and Nitrogen Removal from Municipal Landfill Leachate Using an Anaerobic-Aerobic System*. Water Research. v. 35, n. 10, p. 2403 – 2410, 2001.

JARDIM, W. F. et al. *Short-term toxicity test using Escherichia coli: Monitoring CO₂ production by flow injection analysis*. Water Research. v. 24, p. 351 – 354, 1990.

KANG, K.-H.; SHIN, H. S.; PARK, H. *Characterization of humic substances present in a landfill leachate with different landfill ages and its applications*. Water Research. n. 26, p. 4023 – 4032, 2002.

KUNZ, A. et al. *Novas tendências para o tratamento de Efluentes têxteis*. Química Nova. v. 25, n. 1, p. 78 – 82, 2002

LEAHY, J. G., SHREVE, G. S. *The effect of Organic Carbon on the Sequential Reductive Dehalogenation of Tetrachloroethylene in Landfill Leachates*. Water Research. v. 34, n. 8, p. 2390 – 2396. 2000.

LIN, S. H. CHANG, C. C. *Treatment of Landfill Leachate by Combined Electro-Fenton Oxidation and Sequencing Batch Reactor Method*. Water Research. v. 34, n. 17, p. 4243 – 4249, 2000.

LO, I. M. *Characteristics and Treatment of Leachates From Domestic Landfills*. Environment International. v. 22 n. 4, p. 433 – 442, 1996.

NANNY, M. A. RATASUK, N. *Characterization and comparison of hydrophobic neutral and hydrophobic acid dissolved organic carbon isolated from three municipal landfill leachate*. Water Research. v. 36, p. 1572 – 1584, 2002.

NEYENS, E.; BAYENS, J. *A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced technique*. Journal of Hazardous Materials. v. 98, p. 33 – 50, 2003.

OLIVEIRA, M. C. et al. *Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio residual em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton*. Química Nova. v. 24, n. 2, p. 188 – 190, 2001

PEURAVUORI, J.; KOIVIKKO, R.; PIHLAJA, K. *Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: synchronous scanning fluorescence spectroscopy*. Water Research. v. 36, p. 4552 – 4562, 2002.

STROOT, P. G. et al. *Anaerobic Condigestion of Municipal, Solid Waste and Biosolids Under Various Mixing Conditions – II. Microbial Population Dynamics*. Water Research. v. 35, n. 7, p. 1817 – 1827, 2001.

WU, K. et al. *Photo-Fenton degradation of a dye under visible light irradiation*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. n.144. p. 77 – 84. 1999.

YOON, J.; CHO, Y.; KIM, S. *The characteristics of Coagulation of Fenton Reaction in the Removal of Landfill Leachate Organics*. Water Science and Technology, v. 38, n. 2, 1998.

Endereço para correspondência:

Patrício G. Peralta-Zamora
Universidade Federal do Paraná
Departamento de Química
Cx.Postal: 19081
CEP: 81531-990 Curitiba - PR -
Brasil
E-mail: zamora@quimica.ufpr.br



COLEÇÃO AMBIENTAL

Saneamento, Saúde e Ambiente
 fundamentos para um desenvolvimento sustentável
 EDITOR
 ARLINDO PHILIPPI JR.

BIOSEGURANÇA
 Uma Abordagem Multidisciplinar
 Pedro Teixeira
 Silvio Talle
 (Orgs.)

Mecânica dos Fluidos
PARA ENGENHEIROS
 4ª Edição
 Marcos Rocha Pimenta

FUNDO EDITORIAL ABES

Tel.: (21) 2210-3221 Ramal 218
 Fax: (21) 2262-6838
 E-mail: livraria@abes-dn.org.br