

ESTUDO COMPARATIVO DA REDUÇÃO DE COREM LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO UTILIZANDO PROCESSOS DE FOTOCATÁLISE SOLAR

Arthur Marinho Cahino (*); Larissa Granjeiro Lucena; Camila de Almeida Porto; Elisângela Maria Rodrigues Rocha; José Dorivaldo Florêncio de Oliveira

* Universidade Federal da Paraíba. Email: arthur_jpa@hotmail.com

RESUMO

O tratamento de lixiviado proveniente de aterros sanitários surge como um grande desafio aos pesquisadores em virtude da sua complexa composição. Com o objetivo de eliminar ou degradar tais compostos, surgem os processos oxidativos avançados. Dentre eles, temos a fotocatalise homogênea e heterogênea. Este trabalho investigou a redução da cor de lixiviado de aterro sanitário por três processos fotocatalíticos solares – UV/Fe⁺³/H₂O₂, UV/H₂O₂ e UV/TiO₂/ H₂O₂. A redução de cor foi determinada por meio de espectrofotometria de absorção varrendo os comprimentos de onda de 190 a 1100 nm e o número de cor (NC) também foi determinado. Os resultados mostraram que o processo de foto-Fenton resultou na melhor eficiência de descoloração.

PALAVRAS-CHAVE: Remoção da cor, lixiviado de aterro sanitário, fotocatalise solar

INTRODUÇÃO

O processo de industrialização pelo qual o planeta vem passando gera efeitos positivos e negativos ao globo. Entre as mais diversas consequências, podemos citar a produção de resíduos altamente tóxicos que contaminam o meio-ambiente e comprometem os recursos hídricos (Duarte *et al.*, 2005).

Neste sentido, o gerenciamento dos resíduos sólidos apresenta-se como forma de reduzir estes impactos negativos. No Brasil, a Política Nacional dos Resíduos Sólidos, sancionada em 2010, dispõe sobre as diretrizes para o planejamento e a gestão dos resíduos (Gouveia, 2012), além definir os aterros sanitários como forma ambientalmente correta para a disposição dos resíduos sólidos.

As grandes metrópoles sejam elas brasileiras ou mundiais já apresentam aterros sanitários, para onde, na maioria das vezes, é destinado os seus resíduos. Esse resíduo produz várias substâncias contaminantes. Estas, por sua vez, quando entram em contato com água (proveniente principalmente das chuvas), carregam estes detritos formando o lixiviado, que é um líquido escuro de composição bastante complexa e que representa um sério problema ambiental devido ao seu alto potencial de contaminação (Costa *et al.*, 2011).

Felizmente, nos últimos anos tem sido observada uma tendência de mudança devido aos estudos realizados por pesquisadores baseados no desenvolvimento de tecnologias de tratamento e mesmo na implantação de processos/ações ambientalmente corretas. A conscientização da população e da comunidade científica acerca dos conceitos baseados no desenvolvimento sustentável, mudanças na legislação, o que tem melhorado o cenário de forma generalizada (Teixeira e Jardim, 2004).

Nesse cenário, tem sido objeto de estudo os processos oxidativos avançados (POA's) devido a sua eficiência e ao custo relativamente baixo. Como seu próprio nome diz, consiste na oxidação de contaminantes resistentes à degradação, também conhecidos como recalcitrantes. Esta oxidação, por sua vez, gera radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), os quais são espécies altamente oxidantes, em quantidade suficiente para provocar a mineralização da matéria orgânica a dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (TEIXEIRA, JARDIM, 2004). Estes processos podem ser homogêneos ou heterogêneos, dependendo do uso ou não da presença de componentes sólidos na degradação e podem se utilizar ou não da luz para auxiliar na degradação.

A fotocatalise homogênea ocorre quando existe a presença de catalisadores na forma líquida enquanto que a fotocatalise heterogênea se caracteriza pela presença de catalisadores na forma sólida. Dentre os sistemas homogêneos, tem-se o processo Fenton, que é um POA baseado na geração de radicais hidroxilas a partir da decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio em meio ácido, utilizando-se íons ferrosos como catalisador (DANTAS, 2005).

Segundo os autores Chong *et al.* (2010), Malato *et al.* (2009), Rocha (2010), o processo foto-Fenton combina o reagente de Fenton com a luz UV-Visível ($\lambda < 580$ nm) (Equação 1). Os íons de ferro sofrem fotólise pela ação da radiação

UV/Visível, reduzindo-se ao número de oxidação inicial, os quais reagem novamente com o H_2O_2 , promovendo uma contínua fonte de radicais hidroxila (Equação 2).



Outro processo de fotocatalise homogênea muito utilizado é aquele que combina o peróxido de hidrogênio com radiação ultra-violeta. Este catalisador é muito utilizado para o tratamento de águas superficiais ou subterrâneas contaminadas. Esse composto faz parte de um grupo de componentes químicos com alta capacidade de mineralização, pois, através dos seus radicais hidroxila, ele degrada a matéria orgânica e gera dióxido de carbono, água e componentes inorgânicos. Segundo Huang et. al. (1993, apud MARTINS, 2009), o peróxido de hidrogênio apresenta como vantagens a sua facilidade de operação e o seu baixo custo.

O princípio da fotocatalise heterogênea consiste na formação do radical hidroxila a partir da ativação de um catalisador semicondutor sólido através da luz solar ou artificial (Nogueira e Jardim, 1998). Este semicondutor é caracterizado pela banda de valência (BV), banda de condução (BC) e a região entre elas chamada de *bandgap*. A transição de um elétron da banda de valência para a banda de condução ocorre quando a energia radiada é maior ou igual a energia da *bandgap*, ocorrendo simultaneamente a geração de uma lacuna (h^+) na banda de valência. O potencial gerado (2,8 – 3,5 V) é suficiente para gerar radicais hidroxilas a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

O dióxido de titânio é o semicondutor mais empregado por ser de baixo custo; não tóxico; apresentar insolubilidade em água, fotoestabilidade, estabilidade química em uma ampla faixa de pH e possibilidade de ativação por luz solar. Este semicondutor apresenta-se em três formas alotrópicas: brookite, rutila e anatase, sendo os dois últimos os mais comuns. A forma anatase é preferencialmente utilizada por apresentar elevada fotoatividade devido a sua área superficial ($50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) e sua microestrutura cristalina complexa resultante do modo de preparo. Já a forma rutila é menos fotoativa, provavelmente pela baixa adsorção de O_2 em sua superfície (Nogueira e Jardim, 1998).

Um dos fatores que devem ser levados em consideração na determinação da eficiência dos diversos tratamentos que são utilizados é a redução da cor das águas residuárias. Segundo Kammradt (2004), a cor da água pode ser resultado da presença de substâncias naturais ou de lançamento de efluentes industriais ou domésticos, que possuem características bastante variáveis quanto aos tons e/ou concentrações de cor, tornando mais difícil sua quantificação.

Kammradt (2004) afirma que um dos métodos utilizados para se quantificar a cor de efluentes está na análise do espectro de absorção de luz visível da amostra pesquisada. Com a interação de um material com a radiação eletromagnética, uma série de processos pode ocorrer como dispersão, absorção, fluorescência/fosforescência e reação fotoquímica. Em geral, quando se utiliza radiação na faixa do UV-Visível (190-1100nm) mede-se a absorção da radiação pelas moléculas dos compostos químicos. Com a utilização deste método, podemos obter uma curva de densidade óptica em função dos comprimentos de onda.

O Número de Cor (NC) baseia-se na medição do coeficiente de absorção espectral (*Spectral Absorption Coefficient - SAC*) na faixa do visível, nos comprimentos de onda de 436 nm, 525 nm e 620 nm (PRIMO; RIVERO; ORTIZ, 2008).

Este trabalho teve como objetivo comparar a eficiência dos processos de fotocatalise homogênea e heterogênea utilizando a luz UV solar, a partir da redução de cor do lixiviado do aterro sanitário Metropolitano, no município de João Pessoa/Brasil.

METODOLOGIA

Em junho de 2014, foram coletados na lagoa facultativa do Aterro Metropolitano de João Pessoa, com o auxílio da Autarquia Especial Municipal de Limpeza Urbana (EMLUR), cerca de 60 litros de lixiviado, que foram armazenados em uma bombona escura de 80 litros para minimizar a interferência da luz até a realização dos testes de fotocatalise solar.

As condições dos experimentos foram determinadas previamente por meio da aplicação de planejamentos fatoriais 2^3 com ponto central em triplicata para os testes de fotocatalise heterogênea (UV/ TiO_2/H_2O_2) e homogênea (UV/ H_2O_2), e para o processo de fotocatalítico foto-Fenton ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$) o planejamento foi Delineamento Composto Central

Rotacional (DCCR). Os referidos planejamentos consideraram as variáveis intervenientes nos processos de fotocatalise com base em outros trabalhos científicos e não estão descritos neste trabalho.

Os experimentos foram realizados colocando-se 100 ml do lixiviado em exposição direta ao sol por três horas e sob agitação constante nas condições apresentadas na tabela 1. A agitação foi realizada a 100 rpm por meio da mesa agitadora Marca Orbital SL 180/D.

Tabela 1. Variáveis e quantidades totais determinadas para realização dos experimentos.

Processo	[Catalisador sólido] (mg/L)	[Peróxido de hidrogênio]* (mg/L)
UV/Fe ⁺² /H ₂ O ₂	0,41	8.171,80
UV/H ₂ O ₂	-	4.085,90
UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂	0,5 x 10 ⁻⁴	45,50

* valor de peróxido concentrado

A adição do peróxido de hidrogênio na fotocatalise heterogênea solar foi realizada para impedir a recombinação dos pares elétron/lacuna do TiO₂ (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). O valor utilizado representa cerca de 5% do volume teórico necessário para degradar a carga orgânica do efluente em estudo.

O processo foto-Fenton solar foi realizado em pH 3,84, visto que estudos apontam que valores de pH ideais para processos foto-Fenton aplicado ao tratamento de lixiviados de aterro sanitário estão entre 2 e 4,5 (DENG; ENGLEHARDT, 2006).

No caso dos processos UV/TiO₂/H₂O₂ e UV/H₂O₂ foi necessário definir o pH como uma das variáveis interferentes, objetivando definir as melhores condições de eficiência do processo fotocatalítico. Para tanto, em algumas amostras do planejamento utilizou-se o pH bruto da amostra coletada (8,6) e em outras acidificou-se o material para pH 7 e pH 5.

Após a execução do experimento, concluiu-se que o pH 8,6 seria o mais adequado para o processo UV/H₂O₂ e o pH 5 seria o melhor para o processo UV/TiO₂/H₂O₂.

Para investigar a descoloração do lixiviado analisaram-se os espectros de absorbância da amostra bruta e tratada utilizando o espectrofotômetro da marca Agilent 8453. O espectro de cada amostra iniciou-se em 190 nm e prolongou-se até 1100 nm, o que foi definido como varredura da amostra. Assim foi possível avaliar o processo de redução de cor, ou seja, a descoloração do lixiviado.

Para a quantificação da descoloração, determinou-se o número de cor (NC) definido na Eq. (1). O SAC foi determinado pelo valor da absorbância (Abs) de uma célula de espessura *l* usando a Eq. (2) (PRIMO; RIVERO; ORTIZ, 2008).

$$NC = \frac{SAC_{436}^2 + SAC_{538}^2 + SAC_{620}^2}{SAC_{436} + SAC_{538} + SAC_{620}} \quad (1)$$

$$SAC = \frac{Abs_i}{l} \quad (2)$$

A eficiência de remoção da cor foi estimada através da Eq. (3):

$$E (\%) = \left(\frac{NC_{inicial} - NC_{final}}{NC_{inicial}} \right) \times 100 \quad (3)$$

A determinação de cor das amostras brutas e tratadas foi realizada através da comparação com padrões de platina-cobalto, que consiste na avaliação da coloração de líquidos levemente coloridos (KAMMRADT, 2004), procedendo à comparação espectrofotométrica da cor de uma amostra padrão, formada pela mistura aquosa de cloreto de platina de potássio (K₂PtCl₆), cloreto de cobalto (II) hexahidratado (CoCl₂·6H₂O) e ácido clorídrico (HCl) para quantificar a eficiência dos tratamentos pesquisados no comprimento de onda de 455 nm. A eficiência de remoção da cor é realizada através da equação 4.

$$E(\%) = \left(\frac{Cor_{final} - Cor_{inicial}}{Cor_{final}} \right) \times 100 \quad (4)$$

Onde,

Cor_{final} - Cor da amostra tratada, em PtCo;

Cor_{inicial} - Cor da amostra bruta, em PtCo.

RESULTADOS

A redução da cor do lixiviado foi percebida visualmente, como é mostrado na figura 1. Pode-se constatar que a amostra (D) apresentou a maior redução de cor em relação a amostra bruta (A), alcançando praticamente a descoloração total.

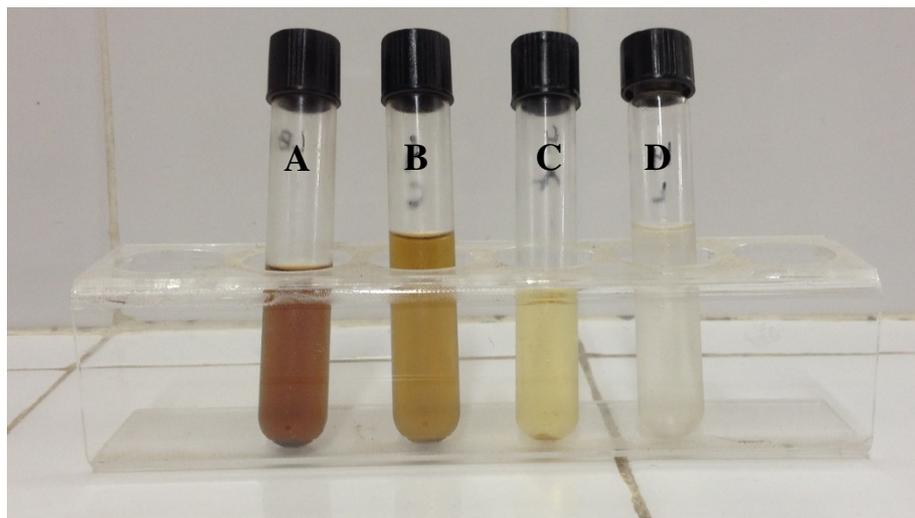


Figura 1: Comparação visual entre amostras do lixiviado bruto (a) e após os processos fotocatalíticos: TiO₂ (b), H₂O₂ (c) e Fe/ H₂O₂ (d).

A figura 2 apresenta os espectros de absorção correspondente a faixa UV- Vis (190 – 1100 nm) dos experimentos após os processos fotocatalíticos solares empregados.

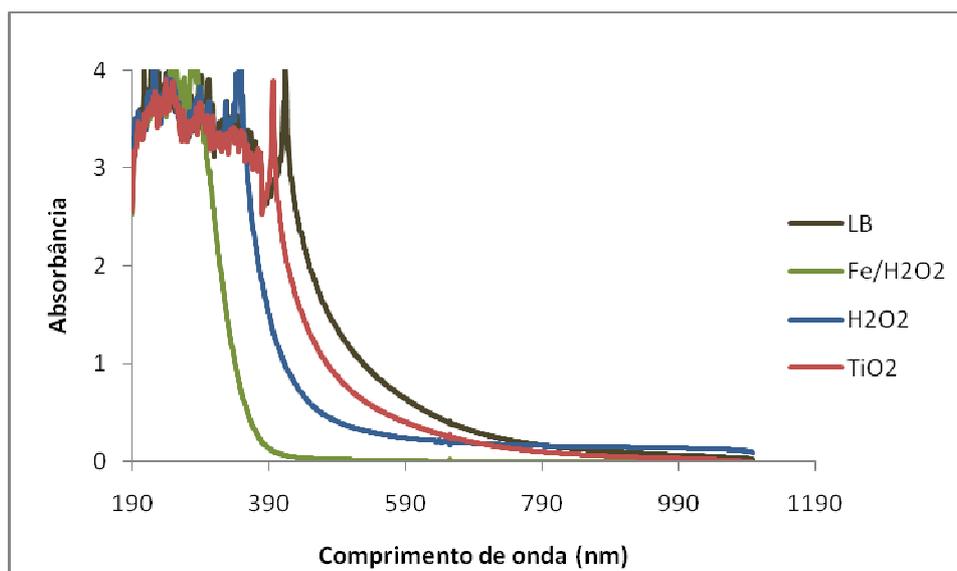


Figura 2: Espectros das amostras após tratamento fotocatalítico. LB: Lixiviado bruto.

De acordo com a figura 2, percebe-se que o processo fotocatalítico solar utilizando o dióxido de titânio apresentou baixíssima redução quando comparadas com os demais processos. Segundo Schneider *et al.* (2014), pode ter ocorrido elevada adsorção na superfície do catalisador, dificultando a formação dos radicais hidroxila. Este fato também foi

observado quando os autores aumentaram a concentração da substância em estudo, resultando degradações insignificantes.

A fotocatalise homogênea solar apenas com o peróxido de hidrogênio apresentou resultados significativos. Este processo mostra-se vantajoso por não apresentar a formação de lodo. Contudo, a explicação para não ter se obtido uma melhor eficiência de remoção pode estar ligada a recombinação do radical hidroxila OH⁻ com outros compostos presentes no lixiviado, denominados de seqüestradores de peróxido. Como afirma Naves (2009), um dos grandes problemas da utilização do peróxido de hidrogênio no tratamento de efluentes é a sua fácil decomposição. Porém, parte do oxigênio liberado na decomposição do peróxido funciona como um receptor, processando a formação do radical superóxido.

Quanto à fotocatalise solar usando o reagente foto-Fenton, pode-se concluir que houve remoção de compostos que conferem cor ao lixiviado, principalmente de compostos que absorvem na faixa de 310 nm a 800 nm. Entre a faixa de 190 a 310nm verificou a presença de compostos de difícil degradação.

Através da determinação do número de cor (equação 1), estimou-se a eficiência dos processos fotocatalíticos solares (equação 3) na remoção de cor de lixiviados de aterros sanitários conforme a tabela 2.

Tabela 2. Eficiência da remoção de cor do lixiviado de aterro sanitário usando o método NC.

Processo fotocatalítico	Descoloração (%)
UV/Fe ⁺² /H ₂ O ₂	98,33
UV/H ₂ O ₂	69,70
UV/TiO ₂ / H ₂ O ₂	33,94

A fotocatalise homogênea solar empregando o reagente foto-Fenton foi o processo que apresentou a maior eficiência, alcançando descoloração de aproximadamente 98%. Esses resultados devem-se ao forte poder do reagente Fenton associado à luz UV. Há estudos comprovando a elevada eficiência do processo foto-Fenton na descoloração de lixiviados de aterros sanitários. Gewehr et al. (2013) atingiram descolorações de aproximadamente 98% através do processo Fenton. Primo, Rivero e Ortiz (2008) alcançaram remoções superiores a 95% através dos processos Fenton, foto-Fenton e Fenton-like.

A determinação do numero de cor também foi determinado pelo método platina-cobalto e os resultados para cada processo se encontram na tabela 3.

Tabela 2. Eficiência da remoção de cor do lixiviado de aterro sanitário usando o método platino-cobalto.

Processo fotocatalítico	Descoloração (%)
UV/Fe ⁺² /H ₂ O ₂	97,18
UV/H ₂ O ₂	65,68
UV/TiO ₂ / H ₂ O ₂	40,00

Apesar de, segundo Kammradt (2004), o método do platino-cobalto ser utilizado para líquidos levemente coloridos, os valores de eficiência encontrados foram semelhantes aqueles encontrados pelo método Numero de Cor.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Após análise comparativa entre os três processos fotocatalíticos solares investigados, podemos afirmar que o processo UV/Fe²⁺/H₂O₂ foi aquele que apresentou resultados mais significativos de redução de cor, seguido do processo UV/H₂O₂ e UV/TiO₂/H₂O₂

O uso de processos fotocatalíticos homogêneos solares mostram-se viável para redução de compostos que conferem cor ao lixiviado de aterros sanitários e conseqüentemente uma redução da concentração de compostos recalcitrantes que poderão comprometer a qualidade dos recursos naturais, em especial os corpos hídricos.

A utilização do TiO₂ não apresentou resultados significativos mas continua-se a investigação da sua utilização devido os bons resultados desse catalisador no tratamento de água.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudo PIVIC e PIBIC. Ao laboratório de Estudos em Química Ambiental – LEQA da UFPB sob a coordenação da Prof.^a Ilda Toscano e aos técnicos do Laboratório de Saneamento da UFPB.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. COSTA, M. P. D.; CAVALCANTTI, A. S.; PANCOTTO, J. V. S.; GUIMARÃES, O. L. C. (2011). Tratamento de chorume por combinação de processos oxidativos: Catálise heterogênea com TiO₂ versus H₂O₂, ambos fotoirradiado por luz solar. *Fórum Ambiental da Alta Paulista*, São Paulo, Vol. 7, No. 11.
2. CHONG, M.N., Jin, B., CHOW, C.W.K., SAINT, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review, *Water Research*, 44, 3001-3002.
3. DANTAS, T. L. P. (2005). *Decomposição de Peróxido de Hidrogênio em um catalisador híbrido e oxidação avançada de efluente têxtil por reagente Fenton modificado*. Dissertação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis.
4. DENG, Y.; ENGLEHARDT, J. D. Treatment of landfill leachate by the Fenton process. *Water research*, v. 40, n. 20, p. 3683–94, dez. 2006.
5. DUARTE, E.T. F. M.; XAVIER, T. P.; SOUZA, D. R. de; MIRANDA, J. A.; MACHADO, A. E. da H. (2005). Construção e estudos de performance de um reator fotoquímico tipo CPC (“CompoundParabolicConcentrator”). *Química Nova*, Vol. 28, No. 5, 921-926.
6. GEWEHR, A. G. et al. Aplicação da metodologia de superfície de resposta no tratamento de lixiviado de aterro sanitário utilizando processo Fenton. In: *Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos*. 2013, Bento Gonçalves. *Anais...* Bento Gonçalves: ABRH, 2013. p. 1-8.
7. GOUVEIA, N. (2012). Resíduos Sólidos Urbanos: Impactos Socioambientais e Perspectiva de Manejo Sustentável com Inclusão Social. *Ciênc. Saúde Coletiva*, vol.17, no.6, 1503-1510.
8. KAMMRADT, P. B. (2004). Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada. Dissertação. *Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental*. Universidade Federal do Paraná, Paraná.
9. MALATO, S.; BLANCO, J. VIDAL, A; ALARCÓN, D.; MALDONADO, M.I.; CARCERES, J.; GERNJAK, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recentoverview and trends. *Catalysis Today*, 147, 28-32p
10. MARTINS, A. C. O. (2009). Processo oxidativo avançado UV/ H₂O₂ na oxidação da carbamazepina: avaliação por ensaios respirométricos e ecotoxicológicos. 109 f. *Dissertação. Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo*. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.



11. NAVES, F. L. (2009). Utilização de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes a base de resina fenólica, proveniente da indústria de tintas e derivados. Tese. *Escola de Engenharia de Lorena*. Universidade de São Paulo, São Paulo.
12. NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental. *Química Nova*. v.21, n.1, p.69-72, 1998.
13. PRIMO, O.; RIVERO, M.J.; ORTIZ, I. Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates. *Journal of Hazardous Materials*. 153, 834–842p, 2008.
14. ROCHA, E. M. R. (2010). Avaliação de sistemas de pós-tratamentos de lixiviados por processos biológicos e oxidativos avançados e o desenvolvimento analítico para detecção e quantificação de compostos recalcitrantes. 245 f. Tese (*Doutorado em Engenharia Civil*) - Universidade Federal do Ceará, Ceará.
15. SCHNEIDER, M. V.; ROSA, M. F.; LOBO, V. S.; BARICCATTI, R. A. (2014). Degradação Fotocatalítica de Bentazona com TiO_2 . *Eng. Sanit. Ambiental*, Vol.19, No.1, 61-66.
16. TEIXEIRA, C. P. A. B., JARDIM, W. F. Processos Oxidativos Avançados: Conceitos teóricos. *Apostila do Laboratório de Química Ambiental*. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2004. (Apostila).