

UTILIZAÇÃO DE INIBIDORES DA REAÇÃO DE H₂O₂ PARA O TRATAMENTO DE LIXIVIADOS DE ATERRO SANITÁRIO ATRAVÉS DA FOTOCATÁLISE SOLAR HOMOGÊNEA POR UV/H₂O₂

Mariana Maciel Almeida de Andrade (*), Arthur Marinho Cahino, Elisângela Maria Rodrigues Rocha, Larissa Granjeiro Lucena, Romildo Henriques dos Anjos Junior

* Universidade Federal da Paraíba, mariana_andrade_94@hotmail.com

RESUMO

Os lixiviados de aterros sanitários constituem um grande desafio aos gestores devido ao seu elevado potencial poluidor e sua composição química diversificada, que o torna resistente às técnicas tradicionais de tratamento. Nesse contexto, têm-se estudado soluções alternativas de tratamento como os Processos Oxidativos Avançados, dentre os quais se destaca a fotocatalise solar homogênea UV/H₂O₂, devido ao seu baixo custo e mínima geração de impactos. Entretanto, o residual de H₂O₂ decorrente do processo dificulta a quantificação adequada de sua eficiência, podendo causar interferência nas análises. Assim, o presente trabalho estudou os inibidores da reação do H₂O₂ no processo de fotocatalise solar homogênea (UV/H₂O₂) no tratamento de lixiviado do Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa. Os inibidores testados foram: a) NaHSO₃ sólido, b) NaHSO₃ em solução aquosa e c) uma solução inibidora formada por NaHSO₃, NaOH e KI. Para a determinação da eficiência do processo foram analisados o H₂O₂ residual e a cor final do efluente fototratado. Para [H₂O₂]=4096mg.L⁻¹ e tempo de exposição a luz solar de 1 hora, utilizando o lixiviado em seu pH natural, foi obtida uma remoção de cor de 54,87%. Além disso, as concentrações mínimas dos inibidores testados foram capazes de remover completamente o residual de H₂O₂.

PALAVRAS-CHAVE: UV/H₂O₂; lixiviado; inibidores de H₂O₂.

INTRODUÇÃO

O crescimento urbano aliado aos padrões de consumo da população provocam um aumento no volume de resíduos sólidos gerados. Nas grandes cidades, como João Pessoa, os resíduos são destinados a aterros sanitários, onde são decompostos dando origem a um líquido de constituição variada e complexa, denominado chorume ou lixiviado.

A composição química do lixiviado depende diretamente das características e tipo de resíduo que é descartado, algumas substâncias já foram identificadas em sua composição como: sais (cloretos), compostos orgânicos biodegradáveis, compostos orgânicos refratários (fenóis, éster ftalato, bisfenol A, tolueno, benzeno), metais pesados, amônia, xenobióticos, fármacos, hormônios, etc. (CABEZA *et al.*, 2007). Outros fatores que influenciam na constituição do lixiviado são as condições pluviométricas, tempo de disposição, idade do aterro, condições ambientais e características do próprio despejo (BERTAZZOLI & PELEGRINI, 2002).

Em virtude da presença de substâncias altamente solúveis, o lixiviado pode percolar, atingindo águas superficiais, ou ainda, pode infiltrar no solo, comprometendo as águas subterrâneas (BERTAZZOLI & PELEGRINI, 2002). Os compostos orgânicos xenobióticos presentes no lixiviado são uma das principais causas de problemas ambientais, uma vez que apresentam grande toxicidade (CHRISTENSEN *et al.*, 2001). O impacto causado pelo lixiviado está associado também a sua baixa biodegradabilidade, presença de metais pesados e substâncias recalcitrantes.

A composição diversificada do lixiviado torna difícil seu tratamento por meios convencionais. Como alternativa tem-se estudado os Processos Oxidativos Avançados que através da geração de radicais altamente reativos, em especial o radical livre hidroxila (-OH), podem mineralizar moléculas orgânicas (TEXEIRA & JARDIM, 2004). Esses processos consomem menos energia que as técnicas tradicionais de tratamento, consequentemente apresentam menor custo.

No processo fotocatalítico homogêneo H₂O₂/UVsolar, a luz do Sol é utilizada como fonte de energia para promover a quebra das moléculas de H₂O₂ resultando em radicais livre hidroxila (OH) com alto potencial oxidante. A técnica apresenta como vantagens seu baixo custo, não geração de lodos e potencial de degradação. Entretanto, a interferência do peróxido de hidrogênio (H₂O₂) pode causar a superestimação de parâmetros importantes a serem considerados para o cumprimento das normas de descarga, e ainda mascara a real eficiência do processo de degradação (WANG *et al.*, 2013).

Muitos métodos vêm sendo utilizados para a eliminação da interferência do H₂O₂. Estudos buscaram quantificá-la através de modelos matemáticos, porém, esse tipo de modelo desconsidera as interações entre as espécies presentes no efluente e as espécies interferentes (PEIXOTO *et al.*, 2008). A utilização da enzima catalase é um dos métodos mais eficientes para cessar a reação do H₂O₂, entretanto, seu alto custo torna a técnica inviável. Kisen et al (2014), Takashina

(2013), Garcia-Galan (2016) utilizaram inibidores a base de sulfito de sódio (Na_2SO_3) em seus trabalhos, no entanto, nenhum desses estudos avaliou a eficiência do método utilizado, ou quantificou a interferência dos inibidores nas análises.

O presente trabalho tem como objetivo investigar os inibidores da reação do H_2O_2 no processo de fotocatalise solar homogênea ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) no tratamento de lixiviado do Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa, a partir da redução de cor do efluente tratado.

METODOLOGIA

Experimento Fotocatalítico

Os experimentos de fotocatalise foram realizados no município de João Pessoa - PB, no dia 13 de maio de 2016, no qual a radiação foi de 2225 kJ/m^2 , de acordo com os dados do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET).

Foram adicionados 100 mL de lixiviado (pH 7,80), em 9 (nove) erlenmeyers, em seguida colocou-se H_2O_2 correspondente a concentração de 4096 mg.L^{-1} , determinada com base nos estudos de Cahino (2015). Posteriormente, as amostras foram expostas ao sol em mesa agitadora da marca Orbital SL 180/D com rotação de 100 rpm, por 1 hora de reação. Vale destacar que não houve correção de pH para os experimentos.

Inibição de H_2O_2

Para interromper a formação de radicais hidroxilas a partir do H_2O_2 , a fim de quantificar a degradação real do lixiviado pelo processo $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ no tempo de análise determinado, foram testados inibidores baseados em bissulfitos de sódio em três formas diferentes: a) NaHSO_3 (bissulfito de sódio) sólido; b) NaHSO_3 em solução aquosa; e c) solução inibidora de NaHSO_3 , NaOH (hidróxido de sódio) e KI (iodeto de potássio), contendo 0,1M de cada um destes. Cada inibidor foi testado em três concentrações diferentes (Tabela 1), determinadas com base na literatura. Para a solução inibidora, a quantidade do reagente foi calculada pela proporção Amostra:Solução, conforme Kisen *et al.* (2014).

Tabela 1 – Quantidades de inibidor adicionadas a cada amostra

	Inibidor	Quantidade de Inibidor
1	NaHSO_3 (s)	1250 mg.L^{-1}
2		1000 mg.L^{-1}
3		750 mg.L^{-1}
4	NaHSO_3 (aq.)	1250 mg.L^{-1}
5		1000 mg.L^{-1}
6		750 mg.L^{-1}
7	Solução $\text{NaHSO}_3+\text{KI}+\text{NaOH}$	5:2
8		5:1
9		10:1

Análises de H_2O_2 residual foram realizadas antes e após a adição do inibidor, seguindo o método Iodométrico (MENDHAM *et al.*, 2011).

Remoção de cor

Com o objetivo de avaliar a descoloração do lixiviado nas condições adotadas, foram realizadas análises de cor pelo método Platino-Cobalto (KAMMRADT, 2004), através de espectros de absorvâncias determinados por espectrofotômetro da marca Quimis. A eficiência de remoção da cor foi determinada pela equação 1.

$$E(\%) = \frac{(\text{cor}_{\text{inicial}} - \text{cor}_{\text{final}})}{\text{cor}_{\text{inicial}}} \cdot 100\%$$

equação (1)

RESULTADOS

Inibição de H₂O₂

O processo UVsolar/H₂O₂ geralmente após o tempo de reação fotocatalítica deixa uma quantidade residual de peróxido de hidrogênio, sendo necessário parar a reação, a partir da adição do inibidor. Os valores do H₂O₂ residual nestas duas condições estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Residual de H₂O₂, antes e após a adição de inibidor.

	Inibidor	Quantidade de Inibidor adicionado	[H ₂ O ₂] Residual (mg.L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] Residual Pós-inibidor (mg.L ⁻¹)
1	NaHSO ₃ (s)	1250 mg.L ⁻¹	136,040	0
2		1000 mg.L ⁻¹	136,040	0
3		750 mg.L ⁻¹	144,543	0
4	NaHSO ₃ (aq.)	1250 mg.L ⁻¹	144,543	0
5		1000 mg.L ⁻¹	136,040	0
6		750 mg.L ⁻¹	144,543	0
7	Solução NaHSO ₃ +KI+NaOH	5:2	93,528	0
8		5:1	136,040	0
9		10:1	127,538	0

Albuquerque (2005) estudou a oxidação do metabissulfito de sódio contido em efluente de carcinicultura através da adição de H₂O₂ na presença e ausência de luz UV e obteve a completa oxidação do sulfito em ambos os processos. No estudo do autor supracitado, houve a adição de H₂O₂ para neutralizar o efluente rico em metabissulfito. Na presente pesquisa, ocorreu a reação inversa, ou seja, a adição do bissulfito para neutralizar a ação do H₂O₂, o que de fato ocorreu conforme os dados apresentados na Tabela.2

Fernandes (2015) empregou diversos tipos de processos oxidativos avançados no tratamento do fármaco propranolol e removeu o peróxido residual através da adição de 307 mg de bissulfito de sódio (NaHSO₃), concentração bem abaixo do estudado na presente pesquisa. A remoção de H₂O₂ foi total, conforme confirmado através de fita indicadora de peróxido. No estudo supracitado, os efluentes utilizados possuem composição simplificada e definida, diferente do lixiviado, que possui composição complexa e bastante recalcitrante, responsável por dificultar a eficácia do processo e do uso do inibidor testado.

Observou-se pela tabela 2, que as concentrações mínimas de inibidores testadas foram suficientes para eliminar completamente o residual H₂O₂ nas amostras, cessando assim a reação e eliminando sua interferência nas análises. Sendo assim, é recomendado o estudo de concentrações ainda mais baixas, para minimizar os custos adicionais com o uso do inibidor, bem como, a possível interferência deste em análises físico-químicas como de DQO.

Remoção de cor

A eficiência do processo, determinada pela descoloração após adição do inibidor pode ser verificada na Tabela 3.

Tabela 3 – Redução de cor do lixiviado pelo processo H₂O₂/UV solar

	Cor (mg.L ⁻¹ Pt-Co)	Redução (%)
BRUTA	4708.33	-
1	2708.33	42.48
2	2791.67	40.71
3	2791.67	40.71
4	2291.67	51.33
5	2208.33	53.10
6	2541.67	46.08
7	2125.00	54.87
8	2375.00	49.56
9	2708.33	42.48

Ressalta-se que a descoloração das amostras fototratadas foram determinadas antes e após adição do inibidor, porém observou-se que não houve diferença significativa.

Kammradt (2004) estudou a redução de cor de corantes amarelo, vermelho e mistura dos dois provenientes de industrial têxtil através da comparação dos efluentes com padrões de Platino-Cobalto e concluiu que a radiação ultravioleta pode ser utilizada como agente ativador dos reagentes químicos, tais como o H_2O_2 , pois a taxa de geração de radicais livres aumenta significativamente quando a radiação ultravioleta é combinada com o peróxido de hidrogênio.

Marmitt *et al.* (2010) aplicaram a fotocatalise artificial (lâmpada de 400 W) por UV/ H_2O_2 na degradação de efluente sintético contendo corantes alimentícios, contendo 96% de remoção de cor. Este resultado pode ser explicado pela eficiência da radiação artificial, aplicada diretamente no efluente, ao contrário da radiação solar, que pode sofrer interferências de nuvens e outros fenômenos. Além disso, o efluente estudado por Marmitt *et al.* (2010) possui composição simplificada quando comparada ao lixiviado.

A eficiência de descoloração variou de 40,35% a 54,39%. Esse resultado é baixo se comparado a eficiência relatada para outros processos como o foto-Fenton, porém é mais vantajoso, já que seu custo é mais baixo, e não há formação de lodos. No entanto, o resultado ainda pode ser aperfeiçoado com o aumento da concentração de H_2O_2 e do tempo de exposição.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A complexidade de lixiviados provenientes de aterro sanitário torna complicado seu tratamento e se constitui em grande desafio a ser vencido pelos gestores e pesquisadores. O processo de fotocatalise solar homogênea com H_2O_2 se apresenta promissora devido ao seu baixo custo e fácil aplicação, além de obter resultados de redução de cor relevantes.

O Brasil, país tropical que possui altas temperaturas, possui radiação ultravioleta em abundância, sendo interessante o aproveitamento desta para tratamento de efluentes.

A adição dos inibidores $NaHSO_3$, sólido e em solução aquosa, assim como da solução inibidora de $NaHSO_3$, $NaOH$ e KI , foram eficientes para cessar a reação do H_2O_2 . No entanto, maiores estudos são necessários para verificar a interferência dos inibidores nas análises, e suas possíveis reações com os compostos presentes no lixiviado.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Pesquisa Científica – (CNPq) pela concessão da bolsa PIBIC.

À equipe de funcionários do Laboratório de Saneamento - UFPB.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALBUQUERQUE, L. F. **Estudo da oxidação do metabissulfito de sódio contido no efluente da carcinicultura**. 2005. 98 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 2005.
2. BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 477-482, 2002.
3. CABEZA, A.; URTIAGA, A.; RIVERO, M.J.; ORTIZ, I. Ammonium removal from landfill leachate by anodic oxidation. **Journal Hazardous Materials**, v. 144, p. 715 – 719, 2007.
4. CAHINO, A. M. **Estudo do processo de fotodegradação solar por UV/ H_2O_2 no tratamento de lixiviado oriundos de lagoas de estabilização**. 2015. 62p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Eng. Ambiental). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2015.
5. CHRISTENSEN, T. H. et al. Biogeochemistry of landfill leachate plumes. **Applied Geochemistry**, v. 16, n. 7-8, p. 659–718, 2001.

6. FERNANDES, A. A. S. **Aplicação de processos oxidativos na degradação de propranolol e avaliação de sua toxicidade.** 2015. 81 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Brasil, 2015.
7. GARCÍA-GALÁN, M. G.; ALFRUNS, A.; GONZALEZ-OLMOS, R.; RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; COMAS, J. Advanced oxidation of the antibiotic sulfapyridine by UV/H₂O₂: Characterization of its transformation products and ecotoxicological implications. **Chemosphere**, 147, p. 451-459, 2016.
8. KAMMRADT, P. B. **Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada.** 2004. 107 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental. Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2004.
9. KISEN, C. Y.; MACHADO, A. M. R.; RUOTOLO, L. A. M. **Avaliação do desempenho de um foto reator para o estudo da degradação de resíduos contendo formol pelo processo foto-Fenton.** V Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, Belo Horizonte, 2014.
10. MARMITT, S.; PIROTTA, L. V.; STULP, S. Aplicação de fotólise direta e UV/H₂O₂ a efluente sintético contendo diferentes corantes alimentícios. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 2, p. 384-388, 2010.
11. MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K. **Vogel - Análise de Química Analítica.** 6ª Ed. São Paulo: LTC, 2011, 462p.
12. PEIXOTO, A. L. C.; BRITO, R. A.; SALAZAR, R. F. S.; Oswaldo Luiz Cobra GUIMARÃES, O. L. C.; IZÁRIO FILHO, H. J. Predição da demanda química de oxigênio em chorume maduro contendo reagente de Fenton, por meio de modelo matemático empírico gerado com planejamento fatorial completo. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 7, p. 1641-1647, 2008.
13. TAKASHINA, T. A. **Tratamento da água ácida retificada utilizando processos oxidativos avançados.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.
14. 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).
15. WANG, Y.; LI, W.; IRINI, A. A novel and quick method to avoid H₂O₂ interference on COD measurement in Fenton system by Na₂SO₃ reduction and O₂ oxidation. **Water Science & Technology**, v. 68, n.7, p. 1529-1535, 2013.