

## II-539 - PÓS-TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO DE RESÍDUOS SÓLIDOS DOMICILIARES PARA REMOÇÃO DE COMPOSTOS RECALCITRANTES POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA MEDIADA POR SEMICONDUTOR

**Fernando Fernandes<sup>(1)</sup>**

Engenheiro Civil pela Universidade Estadual de Campinas. Doutor em Engenharia Civil pelo Institut National Polytechnique de Toulouse. Professor adjunto na área de Saneamento do Centro de Tecnologia e Urbanismo da Universidade Estadual de Londrina.

**Camila Lopes Maler<sup>(2)</sup>**

Bacharel em Química pela Universidade Estadual de Londrina. Mestre em Engenharia de Edificações e Saneamento pela Universidade Estadual de Londrina.

**Thais Aparecida dos Santos<sup>(3)</sup>**

Graduanda em Engenharia Civil pela Universidade Estadual de Londrina

**Luiza Reis Simionato<sup>(4)</sup>**

Graduanda em Engenharia Civil pela Universidade Estadual de Londrina.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rodovia Celso Garcia Cid, PR445 km 380 – Campus Universitário – CEP: 86051-970 - Caixa-postal: 6001 – Londrina - PR - Brasil - Telefone: + 55 (43) 33714470 – email: [fernando@uel.br](mailto:fernando@uel.br)

### RESUMO

Neste trabalho foi avaliada a aplicação da Fotocatálise Heterogênea mediada por semicondutor no tratamento de lixiviado de aterro sanitário para remoção de compostos recalcitrantes. Os semicondutores utilizados foram Dióxido de Titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e Óxido de Zinco ( $\text{ZnO}$ ). Foi adotada a técnica de Planejamento fatorial de experimentos aliada à metodologia de superfícies de respostas, utilizando como variável resposta a porcentagem de remoção de DQO do lixiviado e, como variáveis independentes, o pH e a concentração de semicondutor. Para todas as análises realizadas observou-se a maior eficiência do  $\text{TiO}_2$  em relação ao  $\text{ZnO}$ , de forma que a remoção de cor verdadeira e DQO atingiu 36 e 27% respectivamente para o  $\text{TiO}_2$ . Ao se utilizar o  $\text{ZnO}$  a maior remoção de DQO observada foi de 18%, ao passo que a cor verdadeira apresentou um ligeiro aumento para a maioria das condições testadas.

**PALAVRAS-CHAVE:** Lixiviado, Fotocatálise Heterogênea, semicondutores, Dióxido de Titânio, Óxido de Zinco

### INTRODUÇÃO

A principal alternativa atual de disposição final de resíduos sólidos é o aterro sanitário que, apesar da adequação econômica, têm inconvenientes como a geração de subprodutos líquidos e gasosos. A fração líquida, o lixiviado, é um resíduo formado pela ação de uma grande variedade de reações químicas aliadas à ação de micro-organismos e à água da chuva que percola pelos resíduos aterrados. As principais características do lixiviado são a cor elevada, altas concentrações de nitrogênio amoniacal e de compostos orgânicos de difícil degradação, além de seu elevado potencial de contaminação (RENOU, 2008).

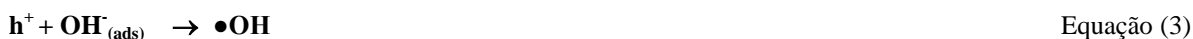
Não existe uma técnica definida quanto ao tratamento de lixiviado no Brasil, sendo comum o uso de lagoas de estabilização, projetadas e operadas sem critérios adequados, que geralmente apresentam resultados poucos satisfatórios. As possíveis alternativas até então são baseadas no tratamento biológico seguido de tratamento físico-químico. No entanto há algumas limitações nestes processos em virtude da complexidade da matriz em questão, surgindo a necessidade de se utilizar sistemas de tratamento integrados.

Dentro deste contexto, os Processos Oxidativos avançados, POAs, apresentam-se como uma alternativa de tratamento adequada, que pode ser associada aos processos convencionais de tratamento (PERALTA-ZAMORA et al., 1997). Estes processos envolvem a geração e emprego de espécies reativas, principalmente o

radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), que apresenta potencial de oxidação relativamente alto (2,8V) e permite a mineralização completa de contaminantes recalcitrantes (LEGRINI et al., 1993).

A Fotocatálise Heterogênea é um exemplo de POA no qual a geração do radical hidroxila é realizada a partir da combinação de irradiação UV e semicondutores como o Dióxido de Titânio ( $\text{TiO}_2$ ), Óxido de Zinco ( $\text{ZnO}$ ) e Sulfeto de Cádmio ( $\text{CdS}$ ) (HOFFMANN et al., 1995).

O princípio de atuação deste processo é baseado nas características dos semicondutores, que são formados por uma banda de valência e uma de condução separadas por uma energia determinada *band gap*. No processo fotocatalítico, a irradiação do semiconductor com energia igual ou maior que a *band gap* promove a formação do par elétron-lacuna ( $e^- - h^+$ ) na banda de condução e de valência, respectivamente. Estas cargas migram para a superfície do semiconductor e são responsáveis pela geração do radical hidroxila a partir da reação com moléculas adsorvidas. Assim, o mecanismo durante o processo de degradação pode ser apresentado conforme as Equações (1) – (6). A lacuna formada pode reagir tanto com a água quanto com o íon hidroxila adsorvidos na superfície do semiconductor para gerar  $\bullet\text{OH}$



Enquanto o elétron da banda de condução reage com o oxigênio molecular adsorvido, reduzindo ao ânion radical superóxido,  $\text{O}_2^{\bullet-}$  (4) que, na sequência forma o radical hidroperóxido,  $\text{HO}_2^{\bullet}$ , através da reação com o próton (5)



que, por sua vez, pode formar  $\text{H}_2\text{O}_2$  e sofrer cisão para produzir  $\bullet\text{OH}$  (6)



A eficiência na geração destes radicais a partir de vários semicondutores tem sido testada, sendo que um dos mais utilizados é o  $\text{TiO}_2$ . Por outro lado, o  $\text{ZnO}$  é uma alternativa adequada ao  $\text{TiO}_2$ , pois o mecanismo de degradação é similar e uma eficiência fotocatalítica maior foi reportada para o  $\text{ZnO}$ . Uma grande vantagem de  $\text{ZnO}$  está na capacidade de absorver uma fração maior no espectro UV, além de apresentar alta reatividade, o que o torna um composto atrativo para estudos fotocatalíticos (JIANG et al.).

No que diz respeito à análise de resultados, destaca-se a técnica de planejamento fatorial de experimentos, a qual tem sido aplicada em diversas áreas da atividade científica. O seu emprego permite determinar simultaneamente as variáveis e suas combinações que exerçam maior influência no desempenho de determinado processo experimental. Assim, é possível reduzir o tempo e o custo operacional, elevando o rendimento de processos a partir das respostas por meio do planejamento fatorial. Esta técnica pode ser aliada à metodologia de superfície de respostas, que permite visualizar a tendência de melhoria dos resultados, auxiliando a sua interpretação.

O objetivo deste trabalho foi estudar, utilizando a técnica de planejamento fatorial de experimentos, a aplicação da Fotocatálise Heterogênea mediada por  $\text{TiO}_2$  e por  $\text{ZnO}$  como pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário visando a remoção de cor verdadeira e DQO.

## METODOLOGIA

O lixiviado em estudo foi coletado no Aterro Municipal de Rolândia, Paraná e submetido a uma sequência de processos de tratamento. Inicialmente realizou-se a remoção de amônia por processo de arraste de ar seguido pelo sistema de lodos ativados com nitrificação/desnitrificação para remoção da série nitrogenada. O lixiviado

passou então pelo tratamento por coagulação-floculação-sedimentação utilizando cloreto férrico como coagulante em equipamento Jarteste (Nova Ética - 218/6LDBE). O efluente desta série de tratamento foi acumulado e submetido ao pós-tratamento.

A Fotocatálise Heterogênea foi realizada em equipamento Jarteste no qual quantidades pré-definidas de semicondutor foram adicionadas a 1,0 L de lixiviado. As amostras foram submetidas à agitação a 100 rpm por 5 min para atingir o equilíbrio de adsorção-dessorção e em seguida irradiadas por 60 min utilizando lâmpada de vapor de mercúrio cilíndrica (75 W) disposta a 16 cm da superfície do lixiviado. As concentrações de semicondutor e o pH inicial da solução foram as variáveis adotadas para estudo pela técnica de planejamento fatorial de experimentos, conforme a Tabela 1.

**Tabela 1 - Delineamento dos experimentos realizados utilizando como variáveis independentes a concentração de semicondutor em mg/L e pH inicial do lixiviado.**

Variáveis independentes	Níveis Codificados		
	-1	0	+1
[Semicondutor]/mg L <sup>-1</sup>	1,0	3,0	5,0
pH	4,0	6,0	8,0

Após o período reacional o efluente foi coletado e filtrado em membrana de 0,45 µm para remover as partículas do semicondutor da fase líquida e então submetido às análises. A caracterização foi realizada segundo os parâmetros descritos em APHA, AWWA, WEF (2005) exceto pelo parâmetro nitrato, o qual seguiu o método estabelecido por Cataldo (1975). As variáveis resposta adotadas foram a remoção de DQO e de cor verdadeira do lixiviado, estudadas a partir do planejamento de experimentos aliado à metodologia de superfície de respostas.

## RESULTADOS

A sequência de tratamento do lixiviado consistiu em 2 etapas iniciais cuja duração total foi de 41 dias. Na fase de arraste de ar o tempo de detenção hidráulica foi de 21 dias, ao passo que, no tratamento biológico por lodos ativados, a fase aeróbia teve duração de 9 dias e a anóxica de 11 dias.

Na terceira etapa, o tratamento físico-químico por coagulação-floculação-sedimentação, foi utilizada a dosagem de coagulante de 250 mg Fe<sup>3+</sup> L<sup>-1</sup> em pH 4,0, conforme os resultados previamente obtidos em trabalhos anteriores (MALER, 2013).

As características do lixiviado proveniente de cada etapa do tratamento são apresentadas na Tabela 2.

**Tabela 2 – Caracterização do lixiviado após cada etapa do tratamento.**

Parâmetro	Unidade	Inicial	Arraste de ar	Após Tratamento biológico	Após Tratamento Físico-Químico
pH	-	9,1	8,4	9,7	4,0
Alcalinidade	mg CaCO <sub>3</sub> /L	4238	2259	1401	-
Temperatura	°C	19,4 a 21,8		22	23
Oxigênio dissolvido	mg O <sub>2</sub> /L	0,5 a 0,9		0,3	-
Cor verdadeira	uH	4180	-	3386	80
N-amoniacoal	mg N-NH <sub>3</sub> /L	859	325	12	-
NKT	mg N-NH <sub>3</sub> /L	997	438	-	-
Nitrito	mg N-NO <sub>2</sub> /L	0,1	65,6	0,2	-
Nitrato	mg N-NO <sub>3</sub> /L	0	9,8	2,0	-
DBO	mg O <sub>2</sub> /L	55	45	1802	-
DQO	mg O <sub>2</sub> /L	1819	1816	2210	540
ST	mg/L	6556	7796	8174	-
STV	mg/L	5118	6067	6543	-
STF	mg/L	1438	1729	1631	-
SST	mg/L	78	107	103	-
SSV	mg/L	12	9	14	-
SSF	mg/L	66	99	89	-

Como mostra a Tabela 2, grande parte dos parâmetros analisados foi completamente removida após as três primeiras etapas do tratamento. Assim, o efluente ao qual a fotocatalise heterogênea foi aplicada apresentou valores significativos apenas de DQO (540 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>) e cor verdadeira (80 uH), em pH 4,0.

Os valores dos parâmetros residuais e as respectivas porcentagens de remoção após o tratamento fotocatalítico realizado em meio de TiO<sub>2</sub> são apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3 – Resultados após tratamento por fotocatalise heterogênea mediada por TiO<sub>2</sub>.**

Ensaio	[TiO <sub>2</sub> ] (g/L)	pH	Cor Residual (uH)	% Remoção	DQO Residual (mg O <sub>2</sub> /L)	% Remoção
1	1,0	4,0	66	13	416	21
2	5,0	4,0	49	36	386	27
3	1,0	8,0	49	36	549	-4
4	5,0	8,0	68	11	447	15
5	3,0	6,0	58	23	415	21
6	3,0	6,0	57	25	415	21

Conforme a Tabela 3, apesar das baixas porcentagens de remoção, os valores de cor verdadeira residual observados obedecem as condições de enquadramento para águas doces classe 2 e 3 conforme a resolução do CONAMA 357/2005, que limita a cor verdadeira em 75 uH. Portanto, o estudo estatístico foi dirigido em função da remoção de DQO.

A análise estatística destes resultados levou à Tabela 4, que mostra que, para as condições testadas o pH em que o processo é realizado é a variável de maior efeito sobre a remoção de DQO.

**Tabela 4 – Resultados da Análise de Variância para a variável resposta Remoção de DQO pela fotocatalise heterogênea mediada por TiO<sub>2</sub>**

Fatores	Efeitos	p-valor
[TiO <sub>2</sub> ] (mg L <sup>-1</sup> )	12,55	0,144
pH	-18,45	0,075
[TiO <sub>2</sub> ] x pH	6,85	0,33

O modelo matemático que explica este comportamento é apresentado pela Equação 7, na qual evidencia-se a influência do pH no sentido negativo, ou seja, a diminuição do pH tende a aumentar a remoção de DQO. Da mesma forma, observa-se a influência da concentração de TiO<sub>2</sub> no sentido positivo, de forma que sua elevação promove a melhoria na eficiência do processo.

$$Y = 16,72 + 6,28 (X_1) - 9,23 (X_2) + 3,42 (X_1 X_2)$$

Equação (7)

Onde:

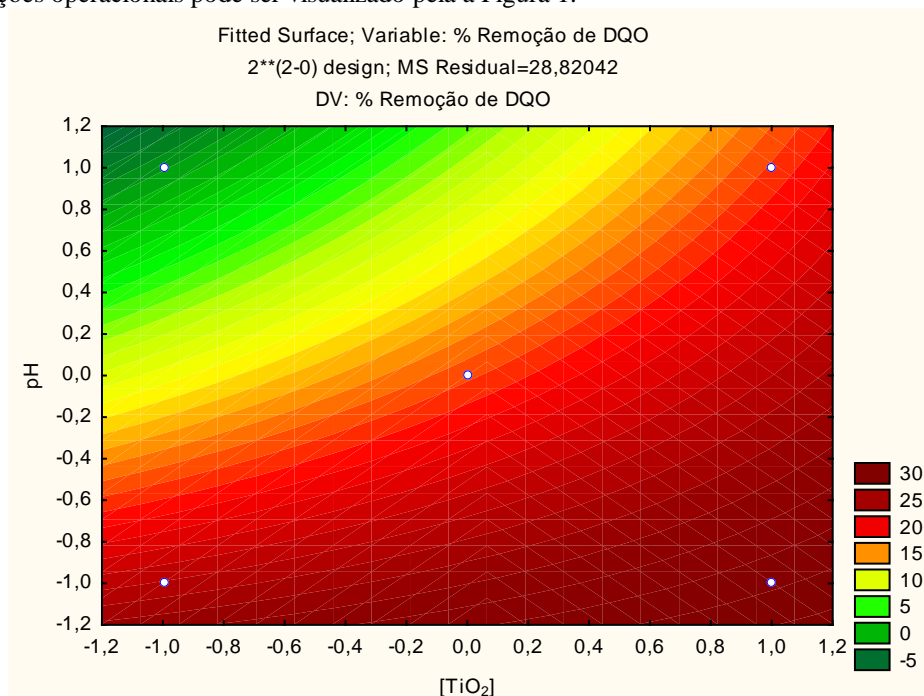
Y: Porcentagem de remoção da DQO

X<sub>1</sub>: Concentração de TiO<sub>2</sub>

X<sub>2</sub>: pH

Este modelo é capaz de explicar cerca de 90% das variações na remoção de DQO pela fotocatalise heterogênea (R<sup>2</sup> = 0,9043).

Ao aliar a técnica de planejamento fatorial à metodologia de superfície de respostas, o direcionamento para as melhores condições operacionais pode ser visualizado pela a Figura 1.



**Figura 1 – Superfícies de resposta para remoção de DQO após Fotocatalise Heterogênea mediada por TiO<sub>2</sub>**

A fotocatalise mediada por ZnO foi realizada utilizando as mesmas dosagens de semiconductor e valores de pH estudadas no processo mediado por TiO<sub>2</sub>. No entanto, os resultados obtidos (Tabela 5) mostram que os valores residuais de ambas as variáveis resposta são ligeiramente superiores aos observados quando se utilizou o TiO<sub>2</sub> como catalisador.

**Tabela 5 – Resultados após tratamento por fotocatalise heterogênea mediada por ZnO**

Ensaio	[ZnO] (g/L)	pH	Cor Residual (uH)	% Remoção	DQO Residual (mg O <sub>2</sub> /L)	% Remoção
1	1,0	4,0	82	-	471	10,5
2	5,0	4,0	81	-	437	16,9
3	1,0	8,0	81	-	548	-4,2
4	5,0	8,0	95	-	437	16,9
5	3,0	6,0	74	2,6	434	17,5
6	3,0	6,0	76	-	443	15,8

De acordo com a Tabela 5, as porcentagens de remoção variaram de 11 a 18%, na qual a maior eficiência observada quando se utilizou o ZnO na concentração de 3,0 g/L em pH 6,0, sendo esta a única condição no qual a cor verdadeira e a DQO foram reduzidas simultaneamente. Para as demais condições foi identificado um aumento na cor verdadeira residual, a qual pode ser atribuída à possível formação de subprodutos de oxidação não identificados neste trabalho.

Ao contrário do processo anterior, no qual o pH foi a variável de maior influência, a análise estatística dos resultados obtidos para o processo fotocatalítico mediado por ZnO mostrou que, para as condições testadas, a concentração de semiconductor é a variável de maior efeito sobre a remoção de DQO (Tabela 6).

**Tabela 6 – Resultados da Análise de Variância para a variável resposta Remoção de DQO pela fotocatalise heterogênea mediada por ZnO**

Fatores	Efeitos	p-valor
[ZnO] (mg L <sup>-1</sup> )	13,75	0,129
pH	-7,35	0,312
[ZnO] x pH	7,35	0,312

O modelo matemático que explica este comportamento é apresentado pela Equação 8, na qual observa-se que a concentração de ZnO exerce, em relação ao pH, influência quase duas vezes maior sobre a remoção de DQO.

$$Y = 12,23 + 6,87 (X_1) - 3,68 (X_2) + 3,68 (X_1 X_2) \quad \text{Equação (8)}$$

Onde:

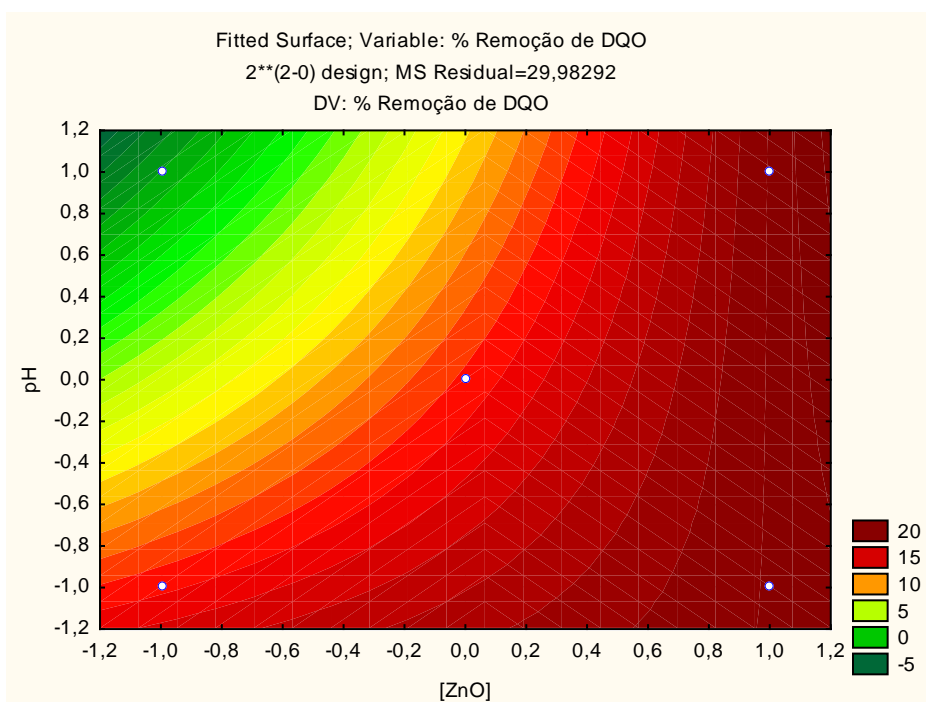
Y: Porcentagem de remoção da DQO

X<sub>1</sub>: Concentração de ZnO

X<sub>2</sub>: pH

Este modelo é capaz de explicar cerca de 83% (R<sup>2</sup> = 0,83206) das variações na remoção de DQO pelo processo fotocatalítico mediado por ZnO.

A partir da análise isolada deste parâmetro pela superfície de resposta observou-se que as melhores condições reacionais estão direcionadas para os nível (+1) da concentração de ZnO, que corresponde a 5,0 g L<sup>-1</sup>. e (-1) para o pH (4,0) (Figura 2).



**Figura 2 – Superfície de resposta para remoção de DQO após Fotocatálise Heterogênea mediada por ZnO**

Embora a superfície de resposta apresente uma tendência bastante definida para a melhoria da eficiência do processo fotocatalítico, deve-se considerar as elevadas dosagens de semiconductor necessárias para promover sua otimização. São necessários estudos acerca da utilização do semiconductor remanescente após o tratamento a fim de viabilizar a aplicação do processo visando a redução da quantidade de resíduos gerados.

## CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos nos ensaios, concluiu-se que:

O  $\text{TiO}_2$  foi o semiconductor mais eficiente no processo fotocatalítico, promovendo a remoção de até 36% de cor e 27% de DQO;

O  $\text{ZnO}$  removeu até 18% de DQO e até 7% de cor verdadeira. Na maior parte das condições testadas para este semiconductor foi observada a elevação da cor verdadeira após o tratamento;

Ao se utilizar o  $\text{TiO}_2$  como semiconductor, a variável de maior influência sobre a remoção de DQO foi o pH, ao passo que, para a fotocatalise mediada por  $\text{ZnO}$ , a variável que exerceu maior efeito foi concentração deste semiconductor.

A análise da superfície de resposta indicou que a tendência para melhores condições de remoção de DQO pelo processo fotocatalítico são direcionadas para concentração de semiconductor acima de  $5,0 \text{ g L}^{-1}$ .

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA, AWWA, WEF (2005). Standards Methods for the Examination of Water e Wastewater, 21º ed. Washington. D.C.
2. 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.

3. HOFFMANN, M.R.; MARTIN, S.T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, v. 95, p. 69-96, 1995.
4. JIANG, Y.; YUEMING, S.; LIU, H.; ZHU, F.; YIN, H. Solar photocatalytic decolorization of C.I. Basic Blue 41 in an aqueous suspension of  $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ . *Dyes and Pigments*, v. 78, p. 77-83, 2008.
5. LEGRINI, O., OLIVEROS, E., BRAUN, A. M. Photochemical Process for Water Treatment. *Chemical Reviews* v. 93, p. 671-698, 1993.
6. MALER, C. L. Aplicação do Processo Fenton a diferentes etapas do tratamento de lixiviado de aterro sanitário. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento. Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2013.
7. PERALTA-ZAMORA, P.; ESPOSITO, E.; REYES, H. D.; DURAN, N. Remediação de efluentes derivados da indústria de papel e celulose. Tratamento biológico e fotocatalítico. *Química Nova*, v. 20, n. 2, p. 186-190, 1997.
8. RENOU, S. GIVAUDAN, J. G.; POULAIN, S. DIRASSOUYAN, F.; MOULIN, P. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials*, v. 150, p. 468-493, 2008.