



III-090 - REMOÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA EM LIXIVIADO USANDO FOTOCATÁLISE SOLAR HOMOGÊNEA ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) E HETEROGÊNEA (TiO_2/UV)

Larissa Granjeiro Lucena⁽¹⁾

Graduanda em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal da Paraíba.

Maria Marcella Medeiros Melo

Graduanda em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal da Paraíba e Universidade de Brighton.

Elisângela Maria Rodrigues Rocha

Engenheira Sanitária pela Universidade Federal do Pará (UFPA). Mestre em Engenharia Civil pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Consultora da UNESCO como Engenharia Sanitarista na Fundação Nacional de Saúde (FUNASA). Engenheira sanitaria na equipe técnica da empresa Ecoterra Consultoria Ambiental – Fortaleza. Doutora Engenharia Civil e Ambiental na Universidade Federal do Ceará (UFC) e Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP).

Romildo Henriques dos Anjos Junior

Técnico em Saneamento pelo Instituto Federal da Paraíba (IFPB). Graduando em Química pela Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

Eelson Santos Da Silva

Graduado em Engenharia Ambiental pela Laureate International Universities (UnpbFPB).

Endereço⁽¹⁾: Cidade Universitária, s/n - Castelo Branco - João Pessoa - PB - CEP: 58051-900 - Brasil - Tel: +55 (83) 3216-7200 - e-mail: larissa_lucena05@hotmail.com.

RESUMO

Uma grande problemática associada aos resíduos sólidos é a geração crescente de lixiviado, efluente este com elevado potencial poluidor. Nesse cenário, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POA) como alternativa no tratamento de efluentes recalcitrantes e de elevada carga orgânica. O presente trabalho tem como objetivo estudar as variáveis intervenientes no processo de fotocatalise solar utilizando os reagentes Foto-Fenton e TiO_2 no tratamento de lixiviados de aterro sanitário. Os testes foram realizados em escala laboratorial, objetivando futura aplicação em fotorreator construído pela equipe de pesquisa. A avaliação da eficiência dos tratamentos propostos foi baseada no planejamento fatorial 2^2 de variáveis pré-definidas, tendo como variável-resposta o percentual de remoção de matéria orgânica (em termos de DQO). Na fotocatalise homogênea, as variáveis investigadas foram: razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ e número de dosagens de H_2O_2 . Nesse processo, o experimento utilizando razão dos reagentes 10 e adição em uma única dose do peróxido resultou na melhor redução de DQO em 3 horas de experimento (aproximadamente 72%) e na mais eficiente redução de cor. No que diz respeito à fotocatalise heterogênea, as variáveis analisadas foram pH e concentração de TiO_2 . As melhores respostas foram obtidas na condição de pH ácido (pH 3) e maior concentração do catalisador (0,2 g/l), na qual se obteve uma redução de cerca de 15,46% na DQO. Com os resultados obtidos, foi possível identificar as variáveis ótimas em cada processo.

PALAVRAS-CHAVE: Fotocatálise Solar, Foto-Fenton, TiO_2 , Remoção de DQO, Lixiviados de Aterros.

INTRODUÇÃO

A qualidade dos recursos hídricos é uma preocupação da sociedade como um todo. Nesse sentido, existe uma demanda por novas tecnologias que trabalhem na redução de poluentes em efluentes diversos visando à minimização de impactos ambientais. Dentre os poluentes de difícil tratamento está o lixiviado, líquido de elevada carga orgânica e coloração escura resultado da decomposição química e biológica dos resíduos sólidos em aterro sanitário. Esse resíduo líquido possui composição complexa e extremamente variável, a depender de fatores diversos como condições climáticas e o tipo de material descartado. Segundo Morais e Peralta-Zamora (2005), a forma de tratamento de lixiviado mais comum no Brasil é de natureza biológica. Este tipo de processo pode ser considerado eficiente no tratamento de lixiviado de aterro novo que possui elevado valor de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO). Entretanto, inúmeros problemas são detectados no tratamento de

lixiviado em células mais antigas, o qual costuma apresentar reduzida disponibilidade de matéria orgânica biodegradável, metais potencialmente tóxicos e substâncias húmicas, além de outras espécies complexas. Dessa forma, novas tecnologias e processos integrados de tratamento são utilizados quando se tratam de efluentes recalcitrantes. Morais e Peralta-Zamora (2005) utilizaram processo fotocatalítico como pré-tratamento de amostras de lixiviado visando o aumento de sua biodegradabilidade para posterior aplicação de tratamento biológico.

Nos últimos anos, os processos oxidativos avançados (POAs) são aplicados como alternativa para tratamento de efluentes de diversas matrizes ambientais (Habiti *et al.*, 2005 *apud* Manentiet *et al.*, 2010). Nagel-Hassemer *et al.* (2012) afirmam que os POAs são caracterizados pela geração de radicais oxidantes altamente reativos em solução aquosa, em particular o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Em função de seu elevado poder oxidante ($E_0 = 2,8 \text{ V}$), o radical hidroxila é extremamente reativo, o que faz com que reaja rápida e indiscriminadamente com inúmeros substratos orgânicos, promovendo a sua completa degradação ou transformando-os em produtos de maior degradação biológica (Brito *et al.*, 2010). O grande desafio a respeito dos POAs é a busca por maiores taxas de mineralização. Dessa forma, é preciso que se estabeleçam condições ótimas dos parâmetros interferentes a fim de alcançar melhores resultados.

De acordo com Rocha (2010), os processos oxidativos avançados diferenciam-se dos demais por duas razões: possibilidade de degradação de compostos orgânicos de difícil degradabilidade e eliminação de subprodutos, ou seja, sem que haja a transferência de fase dos poluentes. Os processos oxidativos avançados são classificados em homogêneos ou heterogêneos, e irradiados ou não irradiados. Teixeira e Jardim (2004) afirmam que processos que contam com a presença de catalisadores sólidos são chamados heterogêneos e os demais, homogêneos. Na tabela 1, estão listados os principais tipos de POA's.

Tabela 1: Principais processos oxidativos avançados.

Processos	Homogêneos	Heterogêneos
Irradiados	<ul style="list-style-type: none"> • UV / H_2O_2 • foto-fenton • Ozônio / UV • Ozônio / UV / H_2O_2 	<ul style="list-style-type: none"> • Fotocatálise • <i>Like-Fenton</i> com ferro imobilizado • Processos eletroquímicos
Não Irradiados	<ul style="list-style-type: none"> • Fenton • Ozônio / H_2O_2 	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Like-Fenton</i> com ferro imobilizado • Processos eletroquímicos

Fonte: Adaptado de Rocha (2010)

O objetivo geral do presente trabalho é avaliar a eficiência do processo de fotocatalise solar homogênea e heterogênea na remoção de matéria orgânica recalcitrante de lixiviados de aterros sanitários. Os objetivos específicos são: definir e otimizar as principais variáveis intervenientes na fotocatalise homogênea e heterogênea a partir de testes em escala de bancada usando o planejamento fatorial de experimentos e avaliar a remoção da matéria orgânica recalcitrante a partir da Demanda Química de Oxigênio (DQO) no lixiviado.

MATERIAIS E MÉTODOS

Realizou-se testes experimentais usando planejamento fatorial das variáveis operacionais para a otimização dos parâmetros experimentais, para tanto utilizou-se o equipamento jar-test (figura 1).



Figura 1: Experimentos no jar-test usando planejamento fatorial.

Através da utilização do Software STATISTICA, plotou-se gráficos relacionando a eficiência na remoção da DQO em função dos parâmetros experimentais determinados para cada ensaio.

DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

A remoção da DQO foi determinada pelo método de refluxo fechado (SILVA; OLIVEIRA, 2001).

Nos primeiros testes, a determinação do peróxido residual foi baseada no método permanganométrico, mas objetivando reduzir os erros envolvidos, passou-se a adotar o método iodométrico de determinação do peróxido residual (MENDHAM *et al.*, 2006).

A interferência exercida pelo peróxido de hidrogênio nas análises de DQO do processo foto-Fenton foi eliminada por meio da determinação da sua concentração na amostra segundo a equação 1 (KANG; CHO; HWANG, 1999):

$$DQO_{H_2O_2} \text{ (mg/L)} = 0,4706 \cdot [H_2O_2] - 4,06 \cdot 10^{-5} \cdot [H_2O_2]^2 \quad \text{equação (1)}$$

Onde,

DQO H_2O_2 - DQO do peróxido de hidrogênio, em mg de O_2/L ;

$[H_2O_2]$ - Concentração de peróxido de hidrogênio residual na amostra, em mg/L.

Após a determinação da DQO do peróxido residual em cada amostra, subtraiu-se esse valor da DQO determinada pelo método de refluxo fechado, obtendo-se a DQO real da amostra após o processo fotocatalítico.

As amostras foram filtradas com auxílio de uma membrana 0,45 μm visando eliminar a interferência dos íons de ferro na análise da DQO.

FOTOCATÁLISE HOMOGÊNEA

As variáveis estudadas no tratamento do lixiviado pelo processo foto-Fenton foram: razão das concentrações dos reagentes (peróxido de hidrogênio e íons ferrosos) e o procedimento de dosagem do peróxido, isto é, se a concentração de peróxido de hidrogênio seria adicionada em uma única dose ou em várias doses. Foi aplicado o planejamento fatorial 2^2 (tabela 2), tendo como variável resposta o percentual de remoção de matéria orgânica (em termos de DQO). Os experimentos A, B, C e D são decorrentes do planejamento fatorial das variáveis estudadas.

Tabela 2: Planejamento fatorial 2² para otimização das condições de remediação do lixiviado por processo fotocatalítico usando reagente foto-Fenton.

Variável	Nível (-)	Nível (+)
Razão H ₂ O ₂ / Fe ²⁺	2,5	10
Dosagem de H ₂ O ₂	Fracionado	Total

Experimento	Variáveis	
	Razão H ₂ O ₂ / Fe ²⁺	Dosagem de H ₂ O ₂
A	-	-
B	+	-
C	-	+
D	+	+

Para execução do planejamento, o lixiviado foi acidificado a pH 3 e adicionou-se o ferro. Em seguida, dividiu-se o lixiviado em quatro béckers e adicionou-se a quantidade adotada de peróxido de hidrogênio para cada experimento, sendo que nos experimentos A e B a adição do peróxido ocorreu a cada 1 hora de fotocatalise, correspondendo a 3 doses. Após a distinção entre os quatro ensaios, os mesmos foram levados ao sol no equipamento jar-test e alíquotas de aproximadamente 60 ml foram recolhidas, em intervalos de tempo pré-definidos para a realização das análises físico-químicas.

FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

As variáveis estudadas na fotocatalise heterogênea foram: pH e concentração de TiO₂. Também se aplicou o planejamento fatorial 2² (tabela 3), tendo como variável resposta a remoção de DQO.

Tabela 3: Planejamento fatorial 2² para otimização das condições de remediação do lixiviado por processo fotocatalítico usando reagente TiO₂.

Variável	Nível (-)	Nível (+)
pH	3	8,05
Concentração de TiO ₂ (g/L)	0,05	0,2

Experimento	Variáveis	
	pH	Concentração de TiO ₂
A	-	-
B	-	+
C	+	-
D	+	+

Para execução do planejamento, o lixiviado foi dividido em dois béckers e acidificado a pH 3 e 8,05. Em seguida, dividiu-se o lixiviado em quatro béckers e adicionou-se a quantidade adotada de reagentes para cada experimento. Após a distinção entre os quatro ensaios, os mesmos foram levados ao sol e alíquotas de aproximadamente 60 ml foram recolhidas, em intervalos de tempo pré-definidos para a realização das análises físico-químicas.

RESULTADOS DA FOTOCATÁLISE HOMOGÊNEA

A eficiência na remoção da DQO das amostras de lixiviado com relação à amostra bruta, depois de 3 (três) horas de reação e após a correção da DQO do peróxido residual, está apresentada na tabela 4.

Tabela 4: Planejamento fatorial 2² para otimização das condições de remediação do lixiviado por processo fotocatalítico usando reagente foto-Fenton (resposta: % remoção da DQO).

Variável	Nível (-)	Nível (+)
Razão H ₂ O ₂ / Fe ²⁺	2,5	10
Dosagem de H ₂ O ₂	Fracionado	Total

Experimento	Variáveis		Resposta
	Razão H ₂ O ₂ / Fe ²⁺	Dosagem de H ₂ O ₂	
A	-	-	42,34%
B	+	-	47,4%
C	-	+	53,6%
D	+	+	72%

A partir desses resultados, plotou-se o gráfico relacionando a eficiência na remoção da DQO em função dos parâmetros dosagem de H₂O₂ e razão H₂O₂/ Fe²⁺ (figura 2).

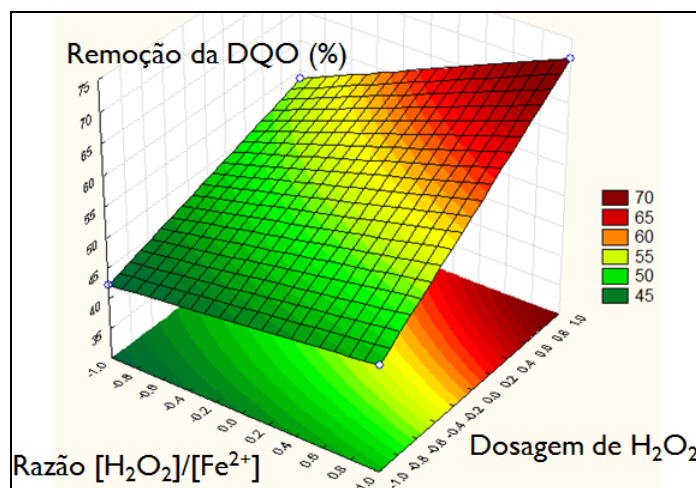


Figura 2: Relação entre eficiência de remoção da DQO e os parâmetros razão H₂O₂/ Fe²⁺ e dosagem de H₂O₂.

Através da análise do gráfico, pode-se constatar que a melhor eficiência na remoção de DQO ocorreu para os níveis +1 de dosagem de H₂O₂ e +1 na razão de H₂O₂/ Fe²⁺.

Para este ensaio, conclui-se que as melhores respostas para a otimização do processo foto-Fenton foram atingidas com adição em uma única dose de peróxido e razão de reagentes igual a 10.

RESULTADOS FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Os resultados encontrados em termos de eficiência na remoção da DQO das amostras com relação ao lixiviado bruto, depois de duas horas de fotocatalise heterogênea, estão apresentados na tabela 5.

Tabela 5: Planejamento fatorial 2² para otimização das condições de remediação do lixiviado por processo fotocatalítico usando reagente TiO₂ (resposta: % remoção da DQO).

Variável	Nível (-)	Nível (+)
pH	3	8,05
Concentração de TiO ₂ (g/L)	0,05	0,2

Experimento	Variáveis			Resposta
	pH	Concentração de TiO ₂		
A	-	-		8,03%
B	-	+		15,46%
C	+	-		-5,34%
D	+	+		-15,19%

O gráfico abaixo representa a relação entre eficiência de remoção da DQO e os parâmetros razão pH e concentração de TiO₂ (figura 3).

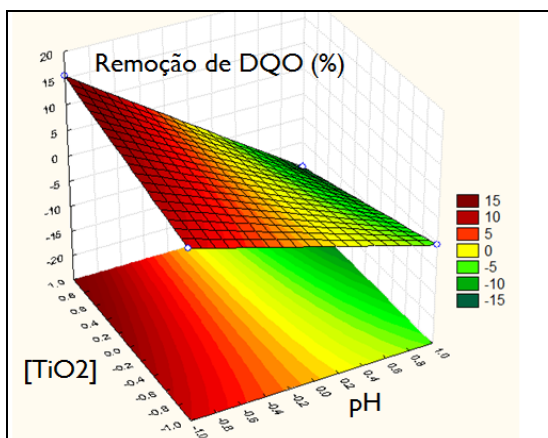


Figura 3: Relação entre eficiência de remoção da DQO e os parâmetros pH e concentração de TiO₂.

Pode-se depreender a partir do gráfico, que os melhores resultados foram obtidos para os níveis -1 de pH e +1 de concentração de TiO₂. Portanto, pH 3 e concentração de 0,2 g/L de TiO₂ foram os pontos ótimos encontrados.

Estes resultados preliminares destacam a importância da variável pH no processo de fotocatalise heterogênea, pois apenas em condições ácidas (pH 3) houveram reduções significativas.

CONCLUSÕES

Na otimização das variáveis interferentes no processo foto-Fenton, através de planejamento fatorial, encontrou-se que a adição do peróxido em uma dose única, razão de reagentes igual a 10 foram as variáveis ótimas do processo, atingindo-se uma redução de DQO de até 72%. Enquanto que, os testes com TiO₂ apresentaram menor eficiência na remoção de matéria orgânica, com a maior percentual de redução da DQO em cerca de 15,46%. Os resultados alcançados destacam a importância de se melhor investigar as variáveis interferentes nos processos fotocatalíticos para que a partir daí possam ser encontradas condições ótimas para fotodegradação de compostos recalcitrantes.



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRITO, N. N. de; PATERNIANI, J. E. S.; BROTA, G. A.; PELEGRINI, R. T. Tratamento Fotoquímico de Percolado de Aterro Sanitário. Revista Eletrônica de Engenharia Civil, Vol. 1, No. 1, 19-25, 2010.
2. KANG, Y. W.; CHO, M. J.; HWANG, K. Y., (1999). Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test. Water Research, 33 (5), 1247-1251.
3. MANENTI, D. R. et al. Otimização do processo foto-fenton utilizando irradiação artificial na degradação do efluente têxtil sintético. ENGEVISTA. V.12, No. 1, p. 22-32, jun 2010.
4. MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K. Vogel, Análise de Química Analítica. 6ª edição. LTC Editora.
5. MORAIS, J. L. de ; PERALTA-ZAMORA, P. G. Tratamento de chorume de aterro sanitário por fotocatalise heterogênea integrada a processo biológico convencional. Química Nova. V. 29, No. 1, 20-23p, 2005.
6. NAGEL-HASSEMER, M. E. et al. Processo UV/H₂O₂ com pós tratamento para remoção de cor e polimento final em efluentes têxteis. Química Nova. V. 35, No. 5, 900-904p, 2012.
7. ROCHA, E. M. R.. 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. Fortaleza, Universidade Federal do Ceará, 2010.
8. SILVA, S. A.; OLIVEIRA, R. de. Manual de Análises Físico-Químicas de Águas de Abastecimento e Residuárias. Paraíba: Campina Grande, 2001, 266p.