

ESTUDO DAS VARIÁVEIS INTERFERENTES NO PROCESSO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA (TiO₂/UV) NO TRATAMENTO DE LIXIVIADOS DE ATERROS SANITÁRIOS VISANDO A PROTEÇÃO DOS CORPOS HÍDRICOS

Maria Marcella Medeiros Melo^{1}; Larissa Granjeiro Lucena²; Elisangela Maria Rodrigues Rocha³*

Resumo – O lançamento de efluentes com elevada carga orgânica em corpos hídricos acaba por comprometer a sua integridade e afetar negativamente todas as relações nele existentes. Uma grande problemática associada aos resíduos sólidos é a geração crescente de lixiviado. Devido a sua complexibilidade e ao seu elevado potencial poluidor, várias alternativas têm sido investigadas buscando o tratamento eficaz desses efluentes. Nesse contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POA) são utilizados no mundo inteiro como alternativa no tratamento de efluentes recalcitrantes e de elevada carga orgânica. O presente trabalho tem como objetivo estudar as principais variáveis interferentes no processo de fotocatalise solar heterogênea utilizando o dióxido de titânio (TiO₂) no tratamento de lixiviados de aterro sanitário. A avaliação da eficiência do tratamento proposto foi baseada no planejamento fatorial 2² de experimentos tendo como variáveis resposta, o percentual de remoção de matéria orgânica (em termos de DQO) e redução da cor do lixiviado. As variáveis analisadas foram pH e concentração de TiO₂. As melhores respostas foram obtidas em condições de pH ácido (pH 3) e maior concentração do catalisador (0,2 g/l) onde obteve-se uma redução de cerca de 15,5% na DQO.

Palavras-Chave - Fotocatálise Solar, TiO₂, Lixiviado.

STUDY HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS (TiO₂/UV) APPLY LANDFILL LEACHATE AIMED AT PROTECTING WATER BODIES

Abstract - The release of effluents with high organic load in water bodies ultimately compromises its integrity and negatively affect all association existing therein. A major problem associated with solid waste generation is increasing leachate. Due to its complexity and its high pollution potential, several alternatives have been investigated seeking effective treatment of these effluents. In this context, the Advanced Oxidation Processes (AOP) are used worldwide as an alternative in the treatment of recalcitrant effluents and high organic load. The present work aims to study the main variables interfering in the process of heterogeneous solar photocatalysis using titanium dioxide (TiO₂) in the treatment of landfill leachate. The evaluation of the efficiency of the treatment was based on 2² factorial design of experiments with response variables, the percentage of organic matter removal (in terms of COD) and color reduction of the leachate. The variables analyzed were pH and concentration of TiO₂. The best responses were obtained under conditions of acidic pH (pH 3) and higher catalyst concentration (0.2 g/l) which was obtained a reduction of about 15.5% COD.

Keywords - Solar photocatalysis, TiO₂, Leachate.

^{1*}Universidade Federal da Paraíba, mariamarcellah@hotmail.com

²Universidade Federal da Paraíba, larissa_lucena05@hotmail.com

³Universidade Federal da Paraíba, elis_eng@yahoo.com.br

INTRODUÇÃO

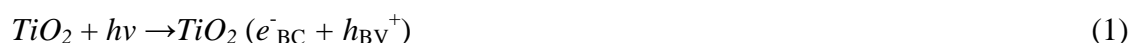
O desenvolvimento econômico e em consequência deste, o aumento na quantidade de atividades potencialmente poluidoras são responsáveis em grande parte por problemas ambientais. O lançamento de efluentes sem tratamento adequado em corpos hídricos desencadeia em um grande desequilíbrio ambiental onde rios são poluídos, ecossistemas inteiros são afetados e a qualidade de vida da sociedade como um todo é comprometida. Os efluentes das mais diversas composições podem ser de natureza recalcitrante, que são caracterizados por sua difícil decomposição através de tratamento biológico, como os lixiviados gerados em aterros sanitários, por exemplo.

De maneira geral, o lixiviado pode ser considerado como uma matriz de extrema complexidade, composta por quatro frações principais: matéria orgânica dissolvida (formada principalmente por metano, ácidos graxos voláteis, compostos húmicos e fúlvicos), compostos orgânicos xenobióticos (representados por hidrocarbonetos aromáticos, compostos de natureza fenólica e compostos organoclorados alifáticos), macrocomponentes inorgânicos (dentre os quais se destacam Ca, Mg, Na, K, NH⁺, Fe, Mn, Cl, SO e HCO) e metais potencialmente tóxicos (ex. Cd, Cr, Cu, Pb, Ni e Zn) (Morais e Peralta-Zamora, 2005). Desta forma, justifica-se a necessidade do desenvolvimento de processos eficientes de tratamento de efluentes que garantam um baixo nível de contaminantes e atendam as normas ambientais da Resolução CONAMA nº 430/2011 que dispõe sobre condições e parâmetros para a gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores.

Nesse contexto, surgem os Processos Oxidativos Avançados (POA) que têm sido estudados como alternativa para a remoção de poluentes persistentes e na redução significativa da carga orgânica presente. Embora existam diferentes sistemas de reações, todos eles são caracterizados pela produção de radicais hidroxila (HO•), os quais são capazes de oxidar e mineralizar quase toda molécula orgânica, produzindo CO₂ e íons inorgânicos (Maldonado *et al.* 2006). Em função de seu elevado poder oxidante (E₀=2,8 V), o radical hidroxila é extremamente reativo, o que faz com que reaja rápida e indiscriminadamente com inúmeros substratos orgânicos, promovendo sua completa degradação ou transformando-os em produtos de maior degradação ou transformando-os em produtos de maior degradação biológica (Brito *et al.* 2010).

A presença ou não de catalisadores sólidos identifica os POA em sistemas heterogêneos e homogêneos, respectivamente. A fotocatalise heterogênea tem sido amplamente estudada nas últimas décadas e resultados significativos foram obtidos em estudos na degradação de corantes, na inativação de microrganismos, na remediação de solos e águas contaminadas e até mesmo na desodorização de ambientes. Segundo Nogueira e Jardim (1997), algumas classes de compostos passíveis de degradação por fotocatalise são alcanos, cloroalifáticos, álcoois, ácidos carboxílicos, fenóis, clorofenóis, herbicidas, surfactantes e corantes.

O princípio básico da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor por luz artificial ou solar. Dentre os semicondutores, destaca-se o dióxido de titânio (TiO₂), que segundo Kurniawan *et al.*, (2006), apresenta vantagens como estabilidade e baixa toxicidade. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC), sendo a região entre elas chamada “band gap”. A absorção de fótons com energia igual ou superior à energia do “band gap” resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, com geração concomitante de uma lacuna (h⁺) na banda de valência (Equação 1).



Nogueira e Jardim (1997) destacam que as lacunas formadas apresentam potencial suficientemente positivo para a geração de radicais HO• a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais podem subsequentemente oxidar o contaminante orgânico.

A desintoxicação fotocatalítica tem muitas vantagens em relação aos processos convencionais de tratamento, pois evita o uso de outras substâncias químicas, como oxidantes e redutores. O catalisador pode ser reaproveitado do efluente tratado e a energia necessária ao processo pode ser fornecida por uma fonte limpa e inesgotável, como por exemplo, o Sol (Lima *et al.*, 2005). Desta forma, evidencia-se a viabilidade da utilização da fotocatalise solar para o tratamento de águas residuais em toda a região Nordeste do Brasil, onde há grande incidência da luz do Sol durante o ano inteiro, o que além de propiciar vantagens econômicas garante uma boa eficiência do processo, como afirma Barbosa et al. (2012).

Este trabalho tem o objetivo de estudar as variáveis pH e concentração do catalisador no processo de fotocatalise heterogênea em busca de condições ótimas para redução da cor e da carga orgânica presente em lixiviados de aterro sanitário. Esta proposta visa minimizar o impacto causado por efluentes recalcitrantes em corpos d'água através do processo de oxidação avançada, como a fotocatalise solar homogênea e heterogênea, a qual vem se destacando como tecnologia promissora na descontaminação ambiental.

METODOLOGIA

O lixiviado foi coletado na lagoa facultativa do sistema de tratamento biológico do Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa. A caracterização inicial do lixiviado mostrou que o mesmo apresentava pH 8,65, DQO 2.491,77 mgO₂/l e turbidez de 66,27 NTU.

Com o auxílio de um planejamento fatorial 2² buscou-se observar a influência das variáveis pH e concentração de TiO₂ por não haver na literatura consenso em relação aos valores ótimos adotados para efluentes recalcitrantes com composição tão complexa como os lixiviado. Foram então separadas quatro amostras distintas, resultado das possíveis combinações entre concentração inicial de dióxido de titânio e pH do lixiviado adotados, como ilustra a Tabela 1.

Tabela 1- Planejamento fatorial dos testes de fotocatalise heterogênea com lixiviado

	Experimento 1 TiO ₂ (- -)	Experimento 2 TiO ₂ (- +)	Experimento 3 TiO ₂ (+ -)	Experimento 4 TiO ₂ (+ +)
pH	3	3	8,65	8,65
Concentração de TiO ₂	0,05 g/L	0,2 g/L	0,05 g/L	0,2 g/L

As variáveis estudadas foram pH e concentração do catalisador (TiO₂). Em relação ao pH foram admitidos dois valores: pH 3 (-) e pH 8,65 (+), sendo o valor de pH 8,65 correspondente ao pH natural do lixiviado e o outro resultado da acidificação do mesmo utilizando ácido sulfúrico (H₂SO₄). Com respeito à concentração de catalisador TiO₂ foram adotados os valores de 0,05 g/L (-) e 0,2 g/L (+).

Após a distinção entre os quatro experimentos, os mesmos foram levados ao sol no equipamento Jar-Test (Figura 1) e alíquotas de aproximadamente 60 ml foram recolhidas para a realização das análises físico-químicas. Os testes foram monitorados no tempo 0 (antes de exposição ao sol), tempo 1 (uma hora de exposição ao sol) e tempo 2 (duas horas de exposição ao sol).



Figura 1 - Jar-test com experimentos de fotocatalise heterogênea

Foram feitas análises de pH, turbidez, DQO filtrada e absorvância em todas as amostras e em todos os tempos de reação considerados. Para análise de DQO, realizada em duplicata, as amostras recolhidas foram previamente filtradas em membrana de fibra de vidro de 47 mm (Whatmann) e diluídas a 10% em água destilada, seguindo o Manual de Análises Físico-Químicas de Águas de Abastecimento e Residuárias (Silva e Oliveira, 2001). Os resultados obtidos foram então comparados em busca de uma condição ótima de degradação.

RESULTADOS

De acordo com os testes realizados a maior redução de DQO atingida foi de 15,46%, observada no tempo de 2 horas de exposição ao sol, como ilustra a Figura 2. Estes resultados preliminares destacam a importância da variável pH no processo de fotocatalise heterogênea.

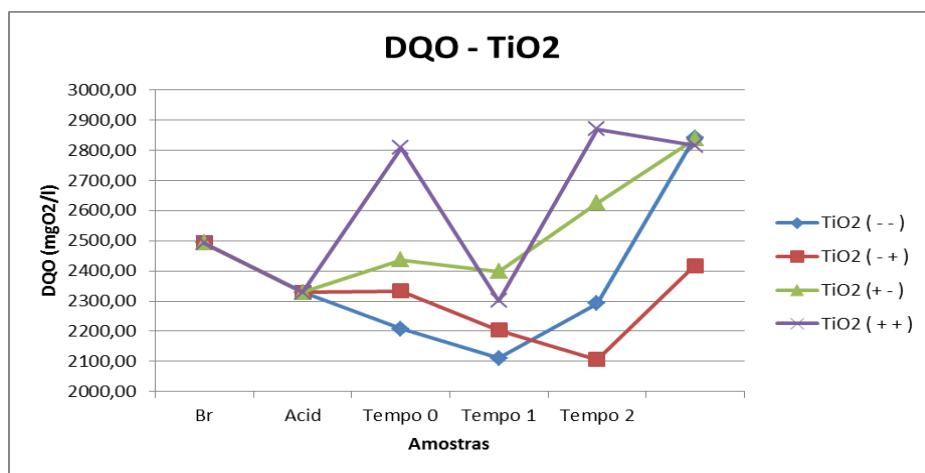


Figura 2 - Análises de DQO dos quatro experimentos de fotocatalise heterogênea.

As análises mostraram um aumento significativo da Demanda Química de Oxigênio (DQO) nas amostras com o pH natural do lixiviado e que continham a maior concentração do catalisador (0,2 g/L), neste caso o experimento 4. O aumento da DQO pode ser explicado por diversos fatores, dentre eles a formação de novos compostos durante o processo de fotocatalise.

Testes de turbidez foram realizados no intuito de se avaliar a capacidade de penetração de luz no efluente. Segundo Tang e Chen (2004) *apud* Nagel-Hamesser *et al.* (2012), a elevada turbidez de um efluente é considerada uma condição restritiva para processos fotoquímicos, uma vez que reduzindo a capacidade de penetração da luz no efluente, inibe a produção de radicais hidroxila, prejudicando o processo de descoloração. Os resultados obtidos nos testes de POA deste trabalho mostram que houve um aumento considerável na turbidez em todas as amostras. Destaca-se entre as amostras, a qual teve pH 3 e a maior concentração do catalisador (0,2 g/L), visto que apresentou um aumento bastante significativo ao longo dos tempos de reação adotados (experimento 2). Tal situação pode ser decorrente da presença do próprio TiO_2 em suspensão (Figura 3).

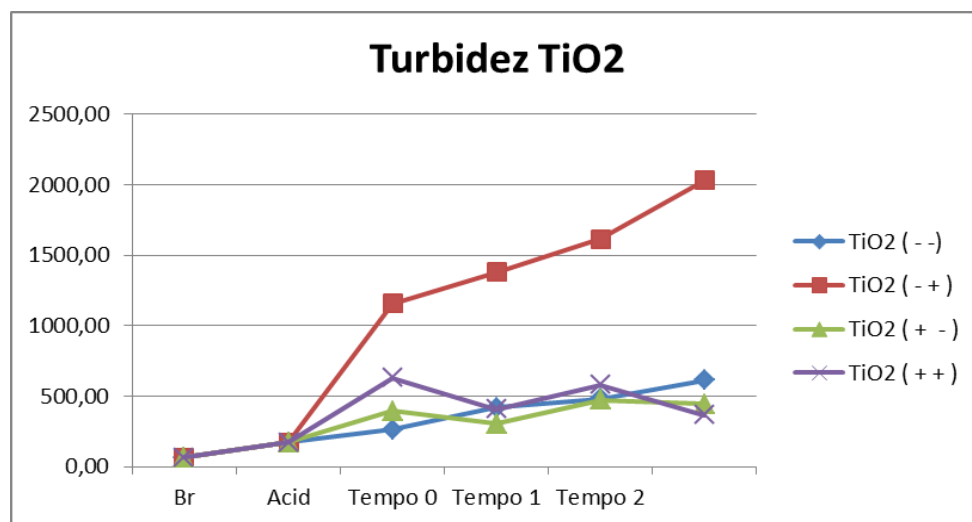


Figura 3 - Resultado das análises de turbidez

Os testes de absorvância são indicativos de compostos que conferem cor ao lixiviado. Para os testes foram utilizados dois equipamentos: espectrofotômetro visível da Quimis, e o espectrofotômetro Agilent 8453. A partir de um levantamento de compostos identificados na literatura, procurou-se observar quais compostos possuem absorção máxima nos comprimentos de onda visualizados no lixiviado após os tratamentos testados. Ressalta-se que para a varredura das amostras no espectrofotômetro foi necessário centrifugar todas as amostras para eliminar os compostos residuais do processo.

A Figura 4 mostra o resultado do teste de absorvância UV-Vis para o experimento que apresentou melhores resultados de redução da carga orgânica (DQO), neste caso, o número 2, em que as condições usadas foram: pH 3 (-) e a maior concentração de TiO_2 , correspondente 0,2 g/L (+) conforme o planejamento apresentado na Tabela 3.

Observou-se que houve redução da absorvância desde a amostra bruta até a amostra com 2 horas de exposição ao sol na banda entre 400-900 nm.

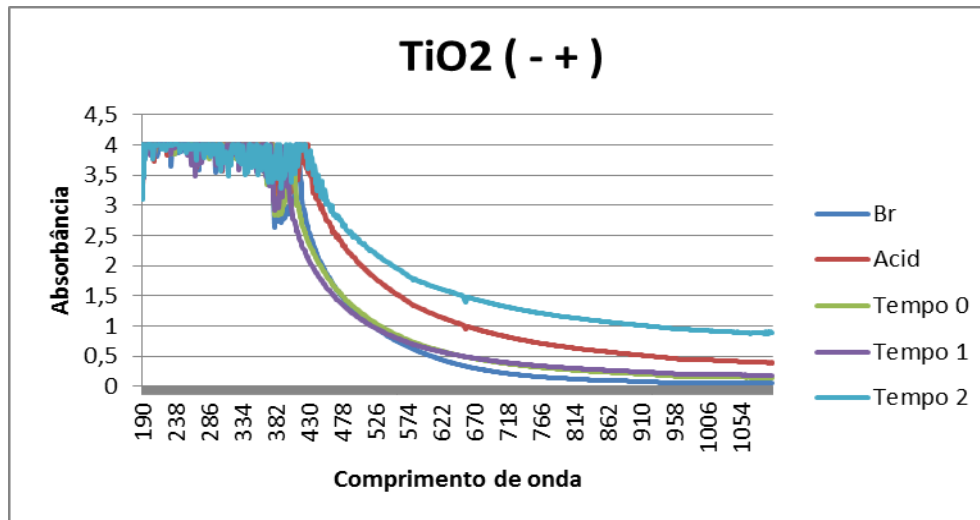


Figura 4 - Comportamento da absorbância para o experimento 2 (- +): pH 3 e 0,2 g/l de TiO_2

Segundo Manenti *et al.*, (2010), a faixa 400 nm a 500 nm pode ser relacionada a corantes (404 nm corante Amarelo, 416 nm corante Laranja, 483 nm corante Preto) e ao analisar com o espectro mostrado na Figura 4, notou-se que nessa faixa houve um decréscimo acentuado da absorbância. Possivelmente este seria um indicativo da existência de compostos com composição semelhantes aos corantes supracitados, e que a ação do TiO_2 foi eficiente para sua decomposição e conseqüentemente, redução da banda ao longo do processo. As demais amostras não apresentaram resultados significativos em termos de degradação, talvez a formação de novos poluentes durante o processo através de combinações químicas de compostos desconhecidos até então.

Os resultados mostraram que para os diversos parâmetros considerados nesse trabalho, as variáveis estudadas apresentaram melhores resultados nas seguintes condições: pH 3 e concentração do catalisador de 0,2 g/l. Entretanto, é necessário que haja um maior estudo sobre estas variáveis, bem como dos compostos presentes no lixiviado, os quais podem apresentar diferentes comportamentos na presença do catalisador.

REFERÊNCIAS

- BARBOSA, I. D. S.; CARVALHO, N. A. de; ROCHA, E. M. R. Viabilidade dos processos oxidativos avançados visando à proteção dos recursos hídricos na região hidrográfica do Atlântico nordeste oriental. In: XI Simpósio de Recursos Hídricos do Nordeste, 2012.
- 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, pp 19-25, 2010.
- KURNIAWAN, T. A.; LO, W.; CHAN, G. Y.S. (2006). Radicals-catalyzed oxidation reactions for degradation of recalcitrant compounds from landfill leachate. Chemical Engineering Journal, 125. pp 35-57.
- LIMA, C. A. P. de, *et al.* In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 23., 2009, Campo Grande.

MALDONADO, M. I. *et al.* Photocatalytic degradation of EU priority substances: A comparison between TiO₂ and Fenton plus photo-Fenton in a solar pilot plant. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 185. pp 354-363, 2007.

MANENTI, D. R. *et al.* Otimização do processo foto-fenton utilizando irradiação artificial na degradação do efluente têxtil sintético. *ENGEVISTA*. V.12, No. 1, pp 22-32, jun 2010.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, Resolução nº 430, de 13 de Maio de 2011.

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, pp 20-23, 2005.

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, pp 900-904, 2012.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*. V. 21, No. 1, jan/fev 1998.

OLIVEIRA, J. S. da S. de; SILVEIRA, L. G. da. Utilização de dióxido de titânio em processos fotocatalíticos para degradação de halofenóis. *Vivências*. ISSN 1809 – 1636. V. 7, No. 12, pp 91-104, maio 2011.

SILVA, S. A., OLIVEIRA, R. (2001) - Manual de análises físico-químicas de águas de abastecimento e residuárias - Campina Grande, Paraíba.