

XII SIMPÓSIO DE RECURSOS HÍDRICOS DO NORDESTE

USO DA FOTOCATÁLISE SOLAR HOMOGÊNEA (UV/H₂O₂) NA REMOÇÃO DA COR DO LIXIVIADO VISANDO A PROTEÇÃO DOS CORPOS HIDRÍCOS

Arthur Marinho Cahino¹; Larissa Granjeiro Lucena²; Camila de Almeida Porto³; Elisângela Maria Rodrigues Rocha⁴; Elson Santos da Silva⁵;

RESUMO – O tratamento de lixiviado proveniente de aterros sanitários é 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 o que combina peróxido de hidrogênio (H₂O₂) com luz ultravioleta. Através do planejamento fatorial 2³ das variáveis interferentes: tempo de exposição, pH e concentração do peróxido, obteve-se repostas que conduzem a otimização do tratamento do lixiviado em termos de remoção de cor, a partir da análise do espectro de absorbância e do método do platino-cobalto (455 nm). Com uma eficiência de 67%, os melhores resultados de redução de cor foram encontrados no ponto central: com 1 hora e 30 minutos de exposição, pH 7 e 5000 mg/L de H₂O₂.

ABSTRACT– The treatment of leachate from landfills is a great challenge to researchers because of its complex composition. Aiming to eliminate or degrade such compounds, arise the advanced oxidation processes, among them that combines hydrogen peroxide (H₂O₂) with ultraviolet light. Through the 2³ factorial design of confounding variables: exposure time, pH and concentration of the peroxide, gave responses that lead to optimization of the treatment of leachate in terms of color removal from the analysis of the absorbance spectrum and the method platinum-cobalt (455 nm). With an efficiency of 67%, the best results color reduction were found in the central point, with 1 hour and 30 minutes of exposure, pH 7 and 5000 mg/L H₂O₂.

1) Graduando em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal da Paraíba. Cidade Universitária, s/n - Castelo Branco - João Pessoa - PB - CEP: 58051-900 - Brasil - Tel: +55 (83) 3216-7200 - e-mail: arthur_jpa@hotmail.com

2) Graduanda em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal da Paraíba. Cidade Universitária, s/n - Castelo Branco - João Pessoa - PB - CEP: 58051-900 - Brasil - Tel: +55 (83) 3216-7200 - e-mail: larissa_lucena05@hotmail.com.

3) Graduanda em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal da Paraíba. Cidade Universitária, s/n - Castelo Branco - João Pessoa - PB - CEP: 58051-900 - Brasil - Tel: +55 (83) 3216-7200 - e-mail: camila.aporto@hotmail.com

4) Professora Adjunta pela Universidade Federal da Paraíba. Cidade Universitária, s/n - Castelo Branco - João Pessoa - PB - CEP: 58051-900 - Brasil - Tel: +55 (83) 3216-7200 - e-mail: elis_eng@yahoo.com.br

5) Graduado em Engenharia Ambiental pela Laureate International Universities (UnpbFPB). Cidade Universitária, s/n - Castelo Branco - João Pessoa - PB - CEP: 58051-900 - Brasil - Tel: +55 (83) 3216-7200 - e-mail: elsonspb@bol.com.br

1 – INTRODUÇÃO

A industrialização provoca a humanidade uma série de benefícios, mas também traz efeitos adversos ao planeta Terra. Entre esses efeitos podemos citar a produção de resíduos altamente tóxicos que contaminam o meio-ambiente e comprometem os recursos hídricos (DUARTE *et al.*, 2005). Um dos grandes problemas que a sociedade moderna enfrenta está ligado justamente à destinação e posterior tratamento desses resíduos. Tal temática tem ganhando bastante importância, pois estes resíduos afetam diretamente a qualidade do ar, água, seja ela superficial ou subterrânea, e dos solos. (COSTA *et al.*, 2011).

Os lixiviados de aterro sanitário apresentam em sua composição, basicamente, uma mistura de substâncias orgânicas e inorgânicas, compostos em solução e em estado coloidal e várias espécies de microrganismos, como cita Andrade (2002, *apud* TELLES, 2010). Segundo Telles (2010), porém, essa composição pode variar de um local para outro ou em um mesmo local em épocas do ano diferentes. Isso acontece devido ao clima, idade, profundidade do aterro, tipo de operação aplicada no aterro, entre outros, que interferem nas características químicas, físicas e biológicas do lixiviado.

Os principais efeitos do lançamento do lixiviado nos corpos hídricos estão associados à diminuição do teor de oxigênio dissolvido, a toxicidade causada pela amônia e a eutrofização, causada pelas elevadas concentrações de nitrogênio. Essa elevada concentração, principalmente na forma amoniacal, muitas vezes apenas o tratamento biológico não é suficiente para o tratamento do lixiviado sendo necessário à associação com processos físico-químicos (TELLES, 2010).

Os processos mais empregados para o tratamento de lixiviados são os processos biológicos devido às características serem semelhantes às dos esgotos domésticos. Porém, muitas dificuldades são encontradas ao utilizar estes tratamentos para lixiviados devido à vazão e carga orgânica muito complexa.

Nesse cenário, tem sido objeto de estudo os processos oxidativos avançados devido a sua eficiência. 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).

Teixeira e Jardim (2004) citam diversas vantagens na utilização dos processos oxidativos avançados. Entre elas, podemos citar: mineralização do poluente sem transferência de fase e sem formação de subproduto; são muito usados para compostos refratários, pois transformam esses produtos em compostos biodegradáveis; tem forte poder oxidante, com cinética de reação elevada; geralmente não necessitam um pós-tratamento ou disposição final; possuem custo menor, pois consomem menos energia, além de possibilitar o tratamento no local da contaminação.

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. A degradação do poluente orgânico pode ser feita por meio da fotólise direta com radiação ultravioleta ou por meio da geração de um radical hidroxila. Na fotólise direta com radiação ultravioleta, a luz é a única fonte capaz de produzir a destruição do poluente. Já o processo de geração dos radicais hidroxila é mais eficaz, pois tem alto poder oxidante, vida curta e é o responsável pela oxidação dos compostos orgânicos (TEIXEIRA, JARDIM, 2004).

Entre os processos oxidativos homogêneos, podemos citar 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 uso da radiação ultravioleta para a decomposição de matrizes orgânicas surgiu entre a década de 1960 e 1970 (CAVICCHIOLI, GUTZ, 2003) e vem ganhando bastante espaço principalmente em países tropicais devido ao baixo custo e a grande disponibilidade de luz solar nessas regiões (DUARTE *et al.*, 2005).

Segundo Gogate e Pandit (2004, *apud* LUCENA, 2013), existem algumas variáveis que são responsáveis diretamente pela eficiência do processo fotocatalítico, dentre as quais podemos citar: o projeto do reator, o comprimento de onda da radiação, quantidade de catalisador, temperatura, pH do meio reacional. Mattos *et al.* (2002) afirma que o peróxido pode ser utilizado na destruição de cloro residual e redução da demanda química e bioquímica de oxigênio. Aleboyeh *et al.* (2003, *apud* HASSEMER *et al.*, 2007) afirma o processo UV/H₂O₂ tem a vantagem adicional da não formação de lodo durante os diferentes estágios do tratamento.

Este trabalho teve como objetivo o estudo das variáveis interferentes no processo da fotocatalise solar homogênea utilizando o peróxido de hidrogênio na remoção da cor do lixiviado proveniente do Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa, visando propor uma alternativa de

tratamento que propicie o descarte seguro, auxiliando, conseqüentemente, na proteção dos corpos hídricos.

2 – METODOLOGIA

No presente estudo, empregou-se H₂O₂ 30% (v/v) associado à radiação ultravioleta solar como forma de tratamento do lixiviado proveniente do Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa, situado na zona metropolitana do Município de João Pessoa, numa área de, aproximadamente 100 hectares que possui sistema de coleta e tratamento do lixiviado por sistemas de lagoas de estabilização.

Em fevereiro de 2014, foram coletados na lagoa facultativa, com o auxílio da EMLUR (Autarquia Especial Municipal de Limpeza Urbana), cerca de 60 litros de lixiviado, que foram armazenados em um tambor escuro de 80 litros para minimizar a interferência da luz até a realização dos testes de fotocatalise.

2.1 – Irradiação solar

No presente trabalho, decidiu-se aproveitar o grande potencial solar presente na região Nordeste visando o uso da energia limpa e a diminuição dos custos financeiros. A tabela 1 apresenta os dados de incidência solar do período em que os experimentos foram expostos ao sol.

Tabela 3 - Dados da radiação solar para o município de João Pessoa no dia 19 de fevereiro

Hora	Temperatura (°C)		Umidade (%)		Radiação (kJ/m ²)	Chuva (mm)
	Máx.	Mín.	Máx.	Mín.		
11:00	27.7	25.5	88	77	537.7	0.0
12:00	29.3	27.7	77	71	1646.	0.0
13:00	30.0	28.9	74	65	2822.	0.0

Fonte: Instituto Nacional de Meteorologia (INMET)

2.2 – Fotocatálise homogênea

O teste foi realizado com base no planejamento fatorial 2³ para a otimização dos parâmetros experimentais. Após a revisão de literatura, foi definido que as variáveis estudadas no experimento seriam: concentração de peróxido de hidrogênio, pH e tempo de exposição a radiação solar. Na tabela 2 estão descritas as condições adotadas.

Tabela 2- Planejamento Fatorial 2³ com ponto central para o processo fotocatalítico (H₂O₂/UV)

VARIÁVEIS	NÍVEIS		
	Inferior (-)	Central (0)	Superior (+)
Concentração de H ₂ O ₂ (mg/L)	2500	5000	7500
Tempo de exposição (min)	60	90	120
pH	5	7	9

O teste experimental foi realizado no dia 19 de fevereiro de 2014, com início as 11:00 hs e término as 13:00 hs, utilizando uma mesa agitadora Marca Orbital SL 180/D (Figura 1), rotação de 100 rpm de acordo com o planejamento fatorial (Tabela 2).



Figura 1 - Experimentos na mesa agitadora usando planejamento fatorial 2^3

Tabela 2 - Matriz dos ensaios do Planejamento Fatorial 2^3 com ponto central

Ensaio	Concentração de H_2O_2 (mg/L)	Tempo (min)	pH
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

2.3 – Análise da cor

Para investigar a descoloração do lixiviado analisou-se os espectros de absorvância 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. A eficiência de remoção da cor é realizada através da seguinte equação:

$$E(\%) = \left(\frac{Cor_{final} - Cor_{inicial}}{Cor_{final}} \right) \times 100 \quad (1)$$

A determinação de cor em águas pode ser realizada através da comparação com padrões de platina-cobalto, que é uma metodologia que consiste na avaliação da coloração de líquidos levemente coloridos, procedendo à comparação espectrofotométrica da cor de uma amostra padrão, formada pela mistura aquosa de cloroplatinato de potássio (K_2PtCl_6), cloreto de cobalto (II) hexahidratado ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) e ácido clorídrico (HCl) para quantificar a eficiência dos tratamentos pesquisados no comprimento de onda de 455 nm. No Brasil, a norma NBR 5769/2009 regulamenta a utilização do método da platina-cobalto para determinação de cor de efluentes. Também analisou-se o lixiviado bruto e tratado pelo método platino-cobalto..

3 – RESULTADOS

3.1 – Espectro de absorbância

De acordo com a Figura 2 verificou-se que a redução da absorbância das amostras só ocorreu a partir do comprimento de 400 nm, nos comprimentos anteriores todas as amostras tiveram o mesmo comportamento, ou seja, não houve redução de compostos que absorvem entre 190-390 nm.

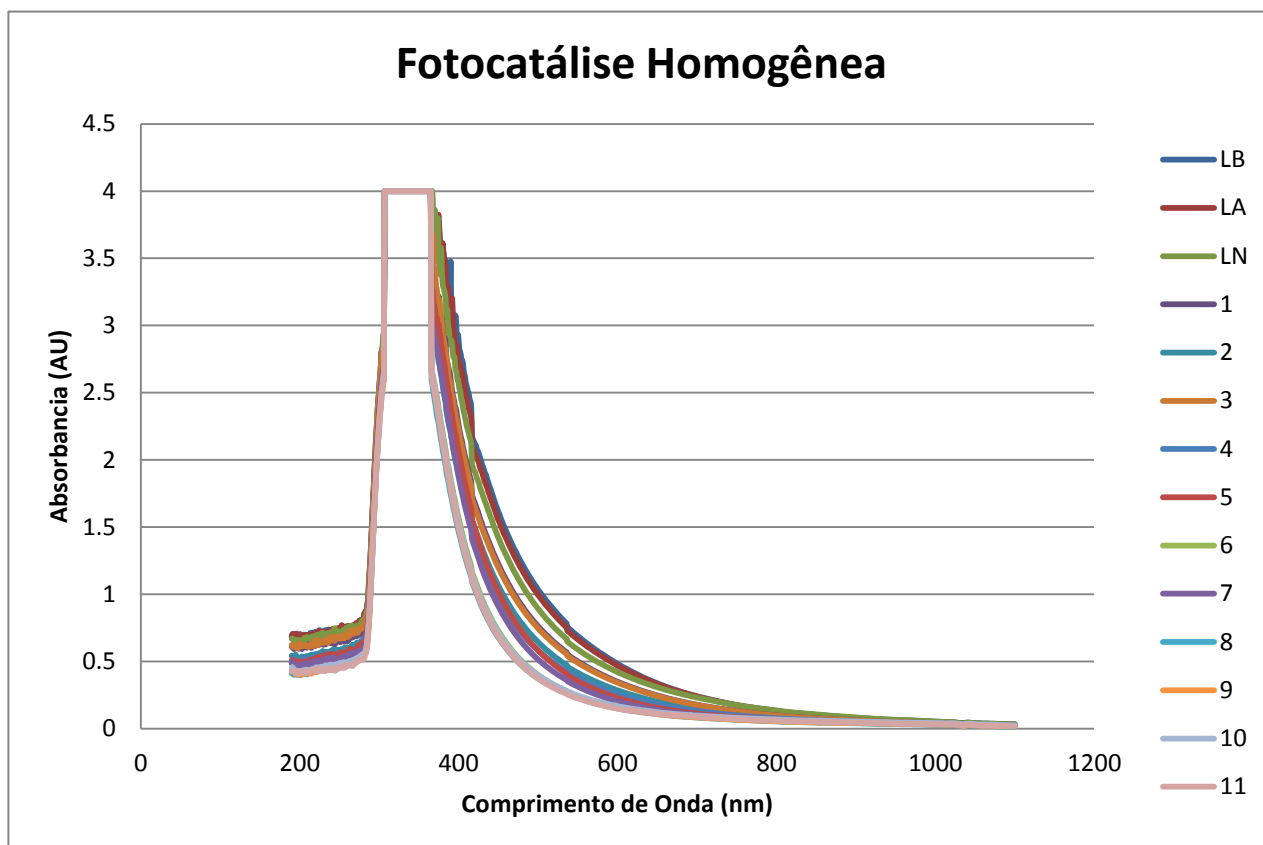


Figura 2- Absorbância x Comprimento de Onda (LB- Lixiviado bruto a pH 9. LN- Lixiviado neutro a pH 7. LA- Lixiviado acidificado a pH 5. As amostras do planejamento fatorial: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11)

Peuravuori, J., Koivikko, R. e Pihlaja, K. (2002) em seu trabalho apresentam que a banda entre 270 e 310nm é proveniente da emissão de fluorescência de aminoácidos aromáticos ou ácidos

voláteis, contendo estruturas alifáticas; enquanto que a banda entre 330nm e 348nm é característica de compostos com 2 anéis aromáticos (semelhantes aos naftalenos); e 355nm a 373nm corresponderiam aos compostos policíclicos aromáticos com 3 ou 4 anéis.

Sendo assim, o lixiviado estudado neste artigo ainda apresentou-se com compostos recalcitrantes, os quais comprometem a qualidade dos corpos hídricos.

Kammradt (2004) utilizou-se do planejamento fatorial para reduzir a cor de corantes amarelo, vermelho e mistura dos dois provenientes de industrial têxtil. Os melhores resultados foram encontrados no pH 4, porém para o pH 7,5, também foram encontrados resultados satisfatórios. Obteve como resultados uma remoção de 72,3% em uma concentração de 3330 mg/L de H₂O₂ para efluentes de cor vermelha e uma remoção de 65,2% para o corante amarelo, quando utilizada uma concentração de 16650 mg/L de H₂O₂ para um pH 4. O corante misturado obteve uma remoção de 84,6% quando utilizada uma concentração de 3300 mg/L de H₂O₂ para um pH 4.

3.2 – Método Platino-Cobalto

Ao analisar a cor das amostras no comprimento de 455 nm, foram obtidos resultados satisfatórios de redução de cor em todos os tempos estudados, porém a melhor eficiência de redução de cor (> 60%) foi obtida com 1 hora e 30 minutos de experimento, 5000 mg/L de H₂O₂ e pH 7, condição no ponto central do planejamento (Tabela 4)

Tabela 4 - Eficiência da redução de cor das amostras pelo método platina-cobalto

Amostras	H2O2	Tempo	pH	Cor (Pt-Co)	% Redução
LB				6279,53	
LA				5469,26	
LN				5816,52	
1	-	-	-	4263,52	22,05
2	+	-	-	3067,41	43,92
3	-	+	-	3761,93	31,22
4	+	+	-	2835,91	48,15
5	-	-	+	3453,25	45,01
6	+	-	+	2372,9	62,21
7	-	+	+	2797,33	55,45
8	+	+	+	2102,81	66,51
9	0	0	0	2257,15	61,19
10	0	0	0	1909,89	67,16
11	0	0	0	1987,06	65,84

(LB- Lixiviado bruto a pH 9. LN- Lixiviado neutro a pH 7. LA- Lixiviado acidificado a pH 5. As amostras do planejamento fatorial: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11)

Shu *et al.* (2006) utilizou o método do platino-cobalto para determinar a redução de cor de lixiviado através de um reator com lâmpada de vapor de mercúrio de 36 W de potência. O autor

obteve reduções de 70,5% para uma concentração de 232,7 mM (7911,8 mg/L) em 150 minutos, confirmando os resultados apresentados na pesquisa. Apesar da utilização de lâmpada artificial para acelerar o processo de fotocatalise, a mesma possui baixa potencia se comparada aos outros autores, como Bertazzoli e Pelegrini que utilizam lâmpadas de vapor de mercúrio de 400 W no seu processo fotocatalítico. Além disso, os melhores resultados da presente pesquisa foram encontrados após intervalos de tempo semelhantes aqueles utilizados pelo autor supracitado.

Bertazzoli e Pelegrini (2002) avaliaram a eficiência de remoção da cor de lixiviado proveniente dos aterros sanitários municipais da cidade Campinas/SP através da radiação UV combinada com eletrodos de óxidos, tipo ADE. No trabalho, os melhores resultados de redução de cor foram encontrados após cinco horas de tratamento (75% de remoção), porém, os autores comentaram que, após duas horas de tratamento já se encontram resultados considerados satisfatórios (65% de remoção de cor). No presente trabalho, pode-se verificar que houve uma redução de cor próxima aos 70% com uma hora e trinta minutos de experimento, demonstrando que os resultados foram satisfatórios e que a utilização do H_2O_2/UV é uma boa alternativa ao uso do tratamento fotocatalítico

Carpet *et al.* (2004, *apud* SALAZAR, IZÁRIO FILHO, 2009) afirma que o uso de radiação solar como agente ativador de reações químicas através da radiação solar é uma idéia bem estabelecida.

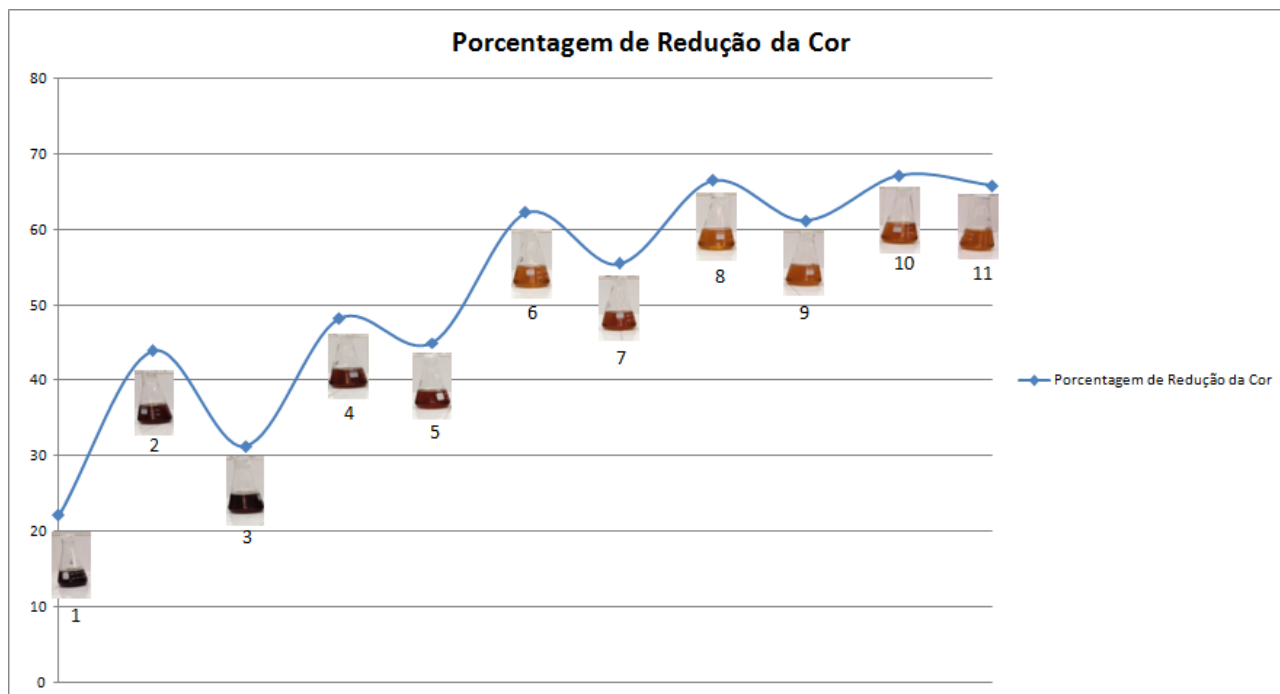


Figura 3 - Comportamento da redução de cor das amostras do planejamento 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11.

O processo estudado no presente artigo se torna diferente do procedimento dos pesquisadores acima em virtude da utilização de radiação UV natural abundante na região do nordeste do brasileiro, o que representa um benefício econômico e ambiental, contudo está sujeito

as variâncias da radiação solar, o que não foi observado nas referências supracitadas que se utilizaram de radiação artificial. Entretanto, o uso de lâmpadas apresenta desvantagens como custos com energia, reposição da lâmpada e impactos ao meio ambiente.

4 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

O processo de fotocatalise homogênea (UV/H₂O₂) analisado em escala de bancada mostrou-se uma técnica promissora para a redução da cor do lixiviado proveniente do aterro sanitário, mas que ainda precisa ser otimizado. Obteve-se os melhores resultados de redução de cor em pH 7, concentração de 5000 mg/L de H₂O₂, necessitando de 90 minutos para a degradação do catalisador. Após esse tempo, acredita-se que não houve aumento da eficiência de remoção da cor devido à ausência do catalisador. Destaca-se a importância da investigação das variáveis interferentes nos processos fotocatalíticos para que a partir daí possam ser encontradas melhores condições para fotodegradação de compostos recalcitrantes.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela concessão das bolsas na modalidade PIBIC e PIVIC. Aos técnicos do Laboratório de Saneamento da UFPB.

6 – BIBLIOGRAFIA

- CAVICCHIOLI, A.; GUTZ, I. G. R. (2003). *O uso de radiação ultravioleta para o pré-tratamento de amostras em análise inorgânica*. Quim. Nova, Vol. 26, No. 6, 913-921.
- COSTA, M. P. D.; CAVALCANTI, 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.
- 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”)*. Quimica Nova, Vol. 28, No. 5, 921-926.
- HASSEMER, M. E. N. et. al. (2007). *Degradação de compostos poluentes e da toxicidade em efluentes da indústria têxtil através da oxidação fotoquímica – UV/H₂O₂*. 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental.
- 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.
- LUCENA, L. G. et. al. (2013). *Estudo da fotocatalise homogênea na redução da cor e da matéria orgânica para lixiviados de aterros sanitários visando a proteção dos corpos hídricos*. XX Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos. Rio Grande do Sul.
- 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.

- MATTOS, I. V.; SHIRAIISHI, K. A.; BRAZ, A. D.; FERNANDES, J. R. (2003). *Peróxido de hidrogênio: importância e determinação*. Quím. Nova [online]. Vol.26, n.3, pp. 373-380. ISSN 0100-4042.
- PEURAVUORI, J., KOIVIKKO, R., PIHLAJA, K. (2002). *Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbets: synchronous scanning fluorescence spectroscopy*. Water Research. v. 36, p. 4552-4562.
- SALAZAR, IZÁRIO FILHO. (2009). *Aplicação de processo oxidativo avançado baseado em fotocatalise heterogênea (TiO₂/UV) para o pré-tratamento 2 solar de afluente lácteo*. Asociación de Universidades Grupo Montevideo, 1:27-44.
- TELLES, C. A. S. (2010). *Processos Combinados Para O Tratamento De Lixiviado De Aterro Sanitário*. 149 f. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.