

AVALIAÇÃO DE PROCESSOS FOTOELETROQUÍMICOS NO TRATAMENTO DE LÍQUIDOS LIXIVIADOS DE ATERROS SANITÁRIOS

EVALUATION OF PHOTOELECTROCHEMICAL PROCESSES ON THE TREATMENT OF LANDFILL LEACHATES

ELIAS TAUCHERT

Formado em Química pela Universidade Federal do Paraná, onde atualmente realiza curso de mestrado na área de remediação de matrizes de relevância ambiental

PATRICIO PERALTA-ZAMORA

Professor doutor do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, onde coordena o grupo de desenvolvimento de técnicas avançadas para tratamento de resíduos (TECNOTRATER)

Recebido: 03/04/04 Aceito: 14/06/04

RESUMO

Neste trabalho, a potencialidade de processos fotoeletroquímicos frente ao tratamento de líquidos lixiviados de aterro sanitário foi avaliada. Em primeiro lugar, foi observado que a forte coloração e elevada carga orgânica apresentada pela matriz dificultam significativamente a ocorrência de processos fotoquímicos. Neste caso, a capacidade degradativa do sistema é devida fundamentalmente à componente eletroquímica, provavelmente processos indiretos viabilizados pela geração de elevadas quantidades de hipoclorito. Em geral, a aplicação de processos de precipitação preliminares permite uma redução da cor e da carga orgânica, o que viabiliza o tratamento fotoeletroquímico posterior. Quando substâncias húmicas são previamente eliminadas por precipitação em meio ácido, o tratamento fotoeletroquímico posterior permite descolorações superiores a 95% e remoções de DQO da ordem de 70%, em tempos de reação de 300 min. Trata-se de um resultado bastante promissor, levando-se em consideração a elevada resistência da matriz em questão.

PALAVRAS-CHAVE: Processo fotoeletroquímico, líquidos lixiviados de aterro sanitário, tratamento, resíduos sólidos.

ABSTRACT

In this work the potentiality of photoelectrochemical processes toward the treatment of landfill leachates was evaluated. Firstly, was observed that the dark coloration and high organic content of the samples hinder in a significant way the occurrence of photochemical processes. At these conditions, the degrading capacity of the system is a function of the electrochemical process, provably indirect mechanisms mediating by the observed high amount of hypochlorite. Generally, the application of a preliminary precipitation processes induces significant reduction on the color and organic content, fact that improves the further photoelectrochemical treatment. When humic substances are previously eliminated by acid precipitation the further photoelectrochemical treatment permit almost total elimination of the color and COD removal of about 70% at reaction time of 300 min. That is a very promissory result, mainly taking into account the high recalcitrant character of the landfill leachates.

KEYWORDS: Photoelectrochemical process, landfill leachates, treatment, solid residues.

INTRODUÇÃO

A degradação de substratos de relevância ambiental por processos fundamentados em fotocatalise heterogênea vem sendo estudada desde a década de 70, com resultados bastante satisfatórios. Em geral, muitos trabalhos reportam completa degradação de inúmeras espécies químicas resistentes, em tempos de reação bastante curtos (Florêncio et al., 2004; Daneshvar et al., 2004; Marci et al., 2003). O processo fotoquímico se caracteriza pela geração de um par elétron/lacuna (e^-/h^+), como resultado da ativação de um semicondutor por radiação de energia igual ou superior à do seu

bandgap (ver Figura 1). O caráter redutor do elétron promovido para a banda de condução (BC) e o caráter oxidante da lacuna criada na banda de valência (BV), fazem com que substratos orgânicos e inorgânicos (S) possam sofrer reações redox, sofrendo transformações. Entretanto, se admite que a principal via de reação é mediada por radical hidroxila (OH), espécie fortemente oxidante que é gerada por reação entre a lacuna e moléculas de água (ou íon hidroxila) previamente adsorvidas na superfície do semicondutor.

Em função de características como elevada eficiência de degradação e inespecificidade, a fotocatalise heterogê-

nea deveria corresponder a uma ferramenta de primeira importância para a remediação de resíduos de diversas naturezas. Entretanto, alguns inconvenientes de ordem prática dificultam a sua adaptação à grande escala, dentre os quais é possível destacar a necessidade de fontes artificiais de radiação, uma vez que grande parte dos fotocatalisadores utilizados apresentam um *bandgap* na região ultravioleta, e a dificuldade na remoção dos fotocatalisadores no final do processo, normalmente utilizados na forma de finas suspensões. Para contornar estes inconvenientes várias alternativas têm sido propostas, dentre as que destacam o uso de semicondutores imobilizados (Lainé

et al., 2004; Grzechulska e Morawski, 2003) e, mais recentemente, de processos fotoquímicos assistidos eletroquimicamente (Jiang et al., 2004; He et al., 2003).

Nos processos fotoeletroquímicos o fotocatalisador é depositado sobre a superfície de um material condutor, usualmente titânio, o que permite a coleta de elétrons fotogerados por aplicação de um potencial externo. Esta separação de cargas maximiza o tempo de vida das lacunas, o que favorece a geração de radicais hidroxila (ver Figura 2). Adicionalmente, substratos orgânicos podem ser diretamente oxidados pelo processo eletroquímico, assim como indiretamente pela ação de agentes oxidantes eletroquimicamente gerados (ex. peróxido de hidrogênio e oxigênio singlete). Como resultado, tem-se um importante efeito sinérgico entre os processos, fator que permite a degradação de inúmeros substratos de relevância ambiental (Quan et al., 2004; Waldner et al., 2003; Pelegrini et al., 1999).

Embora se trate de processos em fase de consolidação, os resultados recentemente reportados sugerem uma boa potencialidade deste tipo de processos, principalmente no tratamento de matrizes resistentes. Dentro deste contexto, destaque pode ser dado ao trabalho de Bertazzoli e Pelegrini (2003), que reporta um sistema de elevada eficiência no tratamento de efluentes têxteis e papeleiros, operando com vazões da ordem de 2.500 L h^{-1} .

Neste trabalho, a potencialidade do processo fotoeletroquímico foi avaliada frente à degradação de líquidos lixiviados de aterro sanitário. Trata-se de uma matriz complexa, que apresenta extrema resistência frente a processos biológicos convencionais, principalmente quando em fase de decomposição metanogênica (Kargi e Pamukoglu, 2004; Cho et al., 2004). Recentemente, a eficiente descoloração de amostras de chorume foi relatada, utilizando-se um sistema fotoeletroquímico fundamentado na utilização de um anodo de titânio revestido por óxidos de titânio e rutênio (Bertazzoli e Pelegrini, 2003).

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras de chorume

Os líquidos lixiviados do aterro sanitário, provavelmente resultado da fase metanogênica de degradação, foram coletados em células antigas do Aterro

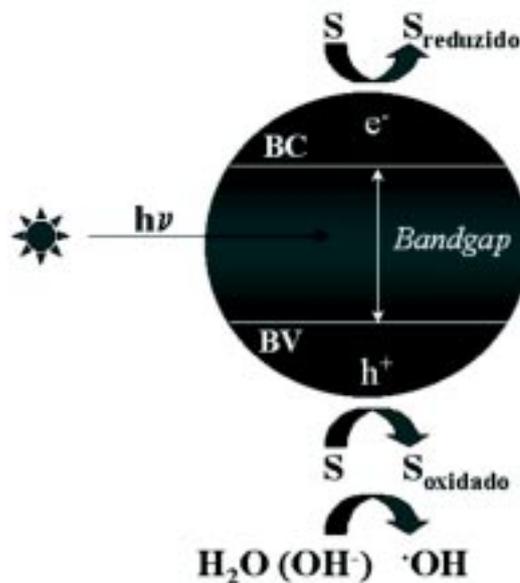


Figura 1 - Representação esquemática dos processos envolvidos na fotocatalise heterogênea

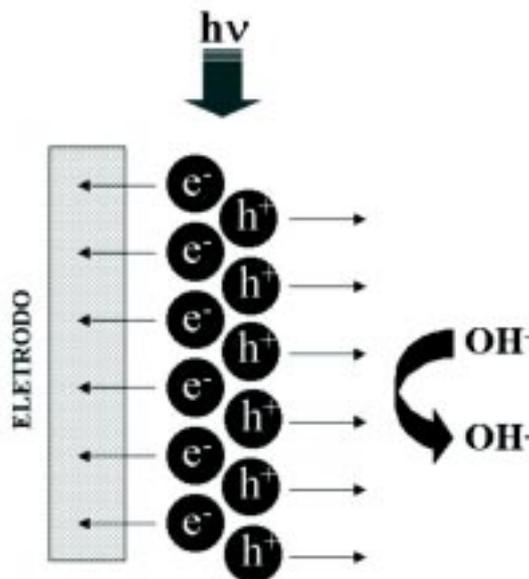


Figura 2 - Representação esquemática dos processos envolvidos nos sistemas fotoeletroquímicos

Sanitário da Cachimba (Curitiba-PR). Após separação dos sólidos grosseiros por centrifugação, as amostras apresentaram as características físico-químicas seguintes: DQO: 5013 mg L^{-1} , DBO_5 : inferior a 20 mg L^{-1} (razão de biodegradabilidade, DBO/DQO : inferior a 0,01), pH: 8,1, fenóis totais: 170 mg L^{-1} , cloretos: 2000 mg L^{-1} , condutividade: $19,0 \text{ mS cm}^{-1}$.

Reator fotoeletroquímico

Os estudos de degradação foram realizados no reator de bancada apresentado na Figura 3, o qual apresenta uma capacidade útil de 700 mL. Como material anódico utilizou-se uma placa de titânio recoberto por uma fina camada de $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ (70/30% em massa), gentilmente fornecida pela DeNora do

Brasil Ltda. Como cátodo utilizou-se uma tela vazada de titânio, cedido pela Titânio do Brasil Ltda. Os eletrodos foram construídos de maneira cilíndrica (ver Figura 3B), sendo introduzidos concentricamente no reator, mantendo-se uma separação de 1 cm. Uma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} foi aplicada, com auxílio de uma fonte DC EMG 18313, controlada por meio de um multímetro digital Minipa ET-2040. Radiação ultravioleta foi proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W, sem seu bulbo protetor, inserida no centro dos eletrodos por meio de um bulbo de quartzo. Para evitar a passivação dos eletrodos pela grande quantidade de oxigênio evoluído da sua superfície, os ensaios foram realizados sob vigorosa agitação magnética.

Os ensaios de degradação foram realizados em amostras no seu estado original e após aplicação de processos de precipitação em meio ácido e alcalino. Todos os experimentos foram realizados em duplicata, sendo que os resultados apresentados correspondem ao valor médio de ambos ensaios. Estudos preliminares de otimização foram realizados por sistema de planejamento fatorial de experimentos.

Controle analítico

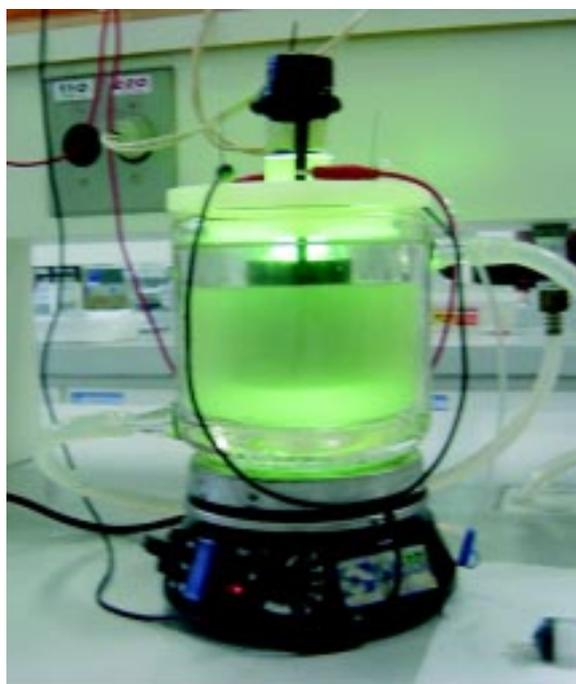
A caracterização do substrato e o controle dos processos de degradação foram realizados por determinações de Demanda Química de Oxigênio (Standart Methods 5220), cloretos (Standard Methods 4500-Cl), hipoclorito (Standart Methods 4500-Cl B) e fenóis totais (Standart Methods 5550B), todas de acordo com especificações APHA (1995). A cor foi avaliada espectrofotometricamente, integrando-se a área espectral compreendida entre 350 e 700 nm.

Para identificação das fases sólidas obtidas por aplicação de procedimentos de precipitação ácida e alcalina foram utilizadas técnicas de espectroscopia infravermelha (espectrofotômetro FT-IR Bomem-MB-100), espectroscopia de fluorescência, nos modos emissão e sincronizado (espectrofotômetro de fluorescência HITACHI, modelo 4500) e difratometria de raios-X (difratômetro Simadzu XRD-6000).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Uma vez que a elevada eficiência dos processos fotoeletroquímicos é devi-

da a um efeito sinérgico entre 4 processos que ocorrem concomitantemente (fotólise, fotocatalise heterogênea, eletrólise e fotoeletrólise), interessou em primeiro lugar avaliar a contribuição de cada processo isolado, na degradação das amostras em estudo. Os resultados (Figura 4) indicam que o processo global (fotoeletroquímico) permite reduções de cor e DQO inferiores a 50% e 20%, respectivamente, em tempos de reação de 300 min. Adicionalmente, o estudo indica que a fotocatalise heterogênea contribui de maneira pouco significativa, produzindo resultados comparáveis com os apresentados pela fotólise. Esta baixa eficiência do processo fotocatalítico pode ser explicada por vários fatores limitantes, sendo que dentre os mais importantes destaca-se a limitada penetração da radiação e, portanto, a baixa eficiência quântica do processo, em meios fortemente coloridos como o aqui estudado. Em razão desta limitação, grande parte do poder degradativo do sistema é devido à ação do processo eletroquímico, responsável por remoções de cor e DQO da ordem de 50% e 20%, respectivamente. Reduções significativas de fenóis somente foram observadas nos processos eletroquímico e fotoeletroquímico, ficando novamente



A

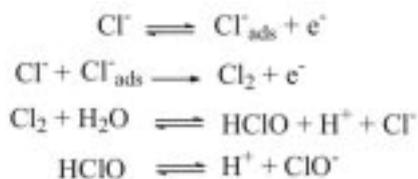


B

Figura 3 - Reator fotoeletroquímico de bancada (A) e detalhe do conjunto de eletrodos (B)

evidente a maior eficiência dos processos mediados por eletrólise.

Levando-se em consideração a elevada concentração de cloretos na matriz em estudo (2000 mg. L⁻¹) e os antecedentes reportados por Szyprkowicz e colaboradores (2001), estima-se que a elevada capacidade de degradação observada no processo eletroquímico seja devida a mecanismos indiretos, mediados por hipoclorito. De fato, concentrações de hipoclorito da ordem de 600 mg. L⁻¹ foram encontradas, o que faz com que esta via reacional seja bastante provável. Trabalhos realizados por Chiang et al. (1995) e Zhang et al. (2003) relatam a grande importância do efeito da geração de cloro ativo (hipoclorito) na degradação de diversos compostos recalcitrantes, espécie gerada de acordo com a seqüência apresentada a seguir:



Para melhorar a eficiência dos processos fotoassistidos, dois processos de precipitação previa foram testados. O primeiro objetiva a eliminação de substâncias húmicas, por precipitação em meio ácido, enquanto que o segundo objetiva a precipitação de óxidos férricos hidratados, em meio alcalino.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 5, o processo de precipitação em meio ácido permite remover aproximadamente 20% da cor, enquanto que a precipitação alcalina leva a descolorações da ordem de 30%. Estudos de caracterização por espectroscopia infravermelho, fluorescência molecular e difração de raios-x sugerem a presença majoritária de substâncias húmicas no precipitado obtido em meio ácido, enquanto que em condições alcalinas verifica-se a precipitação de óxidos férricos, processo acompanhado por co-precipitação de argilominerais suspensos (caolinita) e matéria orgânica dissolvida. Em ambos processos de precipitação, reduções de DQO da ordem de 40% foram também observadas.

Aplicando-se o processo fotoeletroquímico no resíduo líquido obtido após decantação dos precipitados, obtiveram-se os resultados também apresentados na Figura 5. Observa-se que após tratamentos de 300 min a cor das amostras de chorume pode ser reduzida a va-

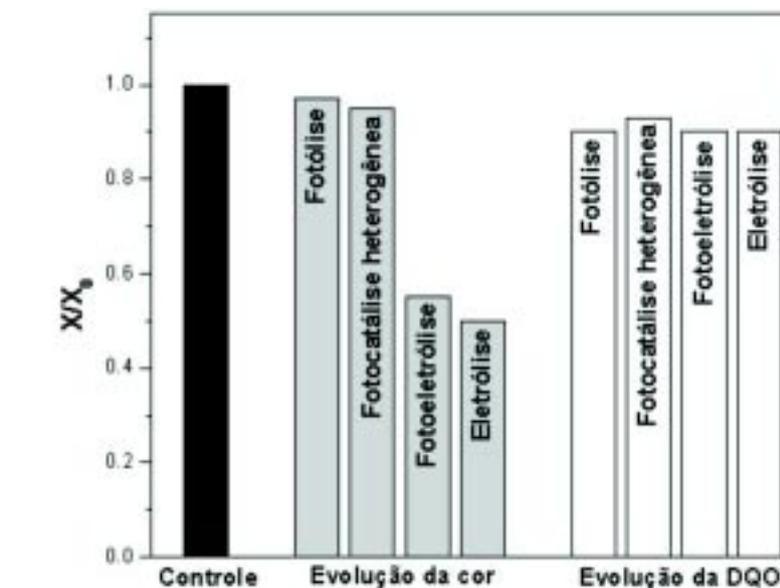


Figura 4 - Evolução da cor e da DQO do chorume em tratamentos isolados
Cor: área espectral integrada entre 350 e 700 nm, Tempo de reação: 300 min, Chorume: 700 mL (pH: 8,1); condutividade: 19,0 mS cm

lores inferiores a 10%, para ambos sistemas de precipitação preliminar. Por sua vez, a DQO pode ser reduzida a valores inferiores a 40%, o que representa um excelente resultado, principalmente levando-se em conta a resistência da matriz em estudo.

O sinergismo observado entre os processos de precipitação e tratamento fotoeletroquímico certamente está relacionado com o favorecimento do rendimento quântico dos processos fotoquímicos, possíveis graças a eliminação prévia de

substâncias com elevada capacidade para o seqüestro de fótons (ex. substâncias húmicas).

CONCLUSÕES

O chorume de aterro sanitário é uma matriz extremamente complexa e variável, apresentando resistência frente a rotinas de remediação fundamentadas em processos biológicos convencionais. Neste trabalho, a potencialidade de processos fotoeletroquímicos foi avaliada,

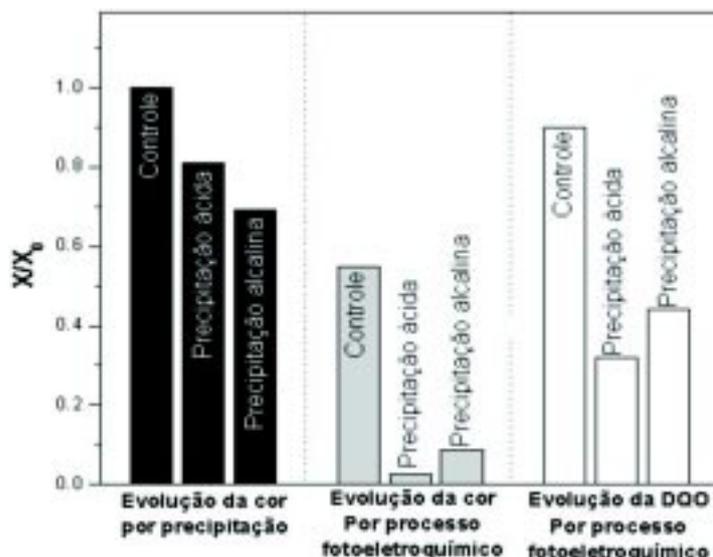


Figura 5 - Evolução da cor e da DQO do chorume após processos de precipitação e tratamento fotoeletroquímico
Cor: área espectral integrada entre 350 e 700 nm, Tempo de reação: 300 min, Chorume: 700 mL; condutividade: 19,0 mS cm

encontrando-se que a forte coloração e elevada carga orgânica da matriz dificultam significativamente a ocorrência de processos fundamentados em reações fotoquímicas. Entretanto, a aplicação de processos preliminares de precipitação permite uma significativa redução destes parâmetros, o que viabiliza uma eficiente degradação fotoeletroquímica subsequente. Nas melhores condições, isto é: eliminação de substâncias húmicas por precipitação em meio ácido, seguida de tratamento fotoeletroquímico, o processo permite descolorações superiores a 95% e remoções de DQO da ordem de 70%, em tempos de reação de 300 min. Trata-se de um resultado bastante promissor, levando-se em consideração a elevada resistência da matriz em questão.

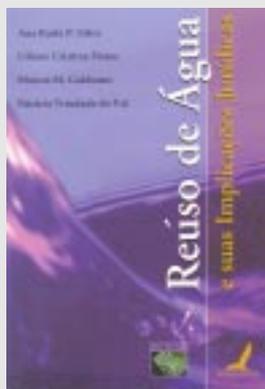
Embora a utilização de um sistema de bancada, que opera no modo batelada, não permita uma avaliação segura dos custos envolvidos no tratamento, é possível estimar que grande parte deste custo esteja associada à utilização das fontes de radiação ultravioleta. Entretanto, levando-se em consideração o fato da radiação poder ser proporcionada por lâmpadas a vapor de mercúrio, e ainda a elevada eficiência de degradação apresentada pelo sistema, as questões relacionadas com o custo de tratamento parecem bastante favoráveis.

REFERÊNCIAS

- APHA *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19th edition. American Public Health Association, Washington, DC., 1995.
- BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. *Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico*. Quím. Nova, 25(3): 470-476 (2003).
- CHIANG, L.C.; CHANG, J.E.; WEN, T.C. *Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate*. Water Research, 29(2):671-678 (1995).
- CHO, S.P.; HONG, S.C.; HONG, S.I. *Study of the end point of photocatalytic degradation of landfill leachate containing refractory matter*. Chemical Engineering Journal, 98(3): 245-253 (2004).
- DANESHVAR, N.; SALARI, D.; KHATAEE, A.R. *Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 162(2-3): 317-322 (2004).
- FLORÊNCIO, M.H.; et al. *Photodegradation of Diquat and Paraquat in aqueous solutions by titanium dioxide: evolution of degradation reactions and characterisation of intermediates*. Chemosphere, 55(3): 345-355 (2004).
- GRZECHULSKA, J.; MORAWSKI, A.W. *Photocatalytic labyrinth flow reactor with immobilized P25 TiO₂ bed for removal of phenol from water*. Applied Catalysis B: Environmental, 46(2): 415-419 (2003).
- HE, C.; et al. *Photoelectrochemical performance of Ag-TiO₂/ITO film and photoelectrocatalytic activity towards the oxidation of organic pollutants*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 157(1): 71-79 (2003).
- JIANG, D.; et al. *Kinetic study of photocatalytic oxidation of adsorbed carboxylic acids at TiO₂ porous films by photoelectrolysis*. Journal of Catalysis, 223(1): 212-220 (2004).
- KARGI, F.; PAMUKOGLU, M.Y. *Repeated fed-batch biological treatment of pre-treated landfill leachate by powdered activated carbon addition*. Enzyme and Microbial Technology, 34(5):422-428 (2004).
- LAINÊ, J. M. ET AL. ; et al. *Evaluating the activities of immobilized TiO₂ powder films for the photocatalytic degradation of organic contaminants in water*. Applied Catalysis B: Environmental, 47(2): 73-84 (2004).
- MARÇI, G.; et al. *Photocatalytic oxidation of toluene on irradiated TiO₂: comparison of degradation performance in humidified air, in water and in water containing a zwitterionic surfactant*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 160(1-2): 105-114 (2003).
- PELEGRINI, R.; et al. *Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes*. Applied Catalysis B: Environmental, 22(2): 83-90 (1999).
- QUAN X.; et al. *Synergetic degradation of 2,4-D by integrated photo-and electrochemical catalysis on a Pt doped TiO₂/Ti electrode*. Separation and Purification Technology, 34 (1-3): 73-79 (2004).
- SZPYRKOWICZ, L.; JUZZOLINO, C.; KAUL, S.N.; *A Comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and fenton reagent*, Water Research, 35, 2129-2136 (2001).
- WALDNER, G.; et al. *Photoelectrocatalytic degradation of 4-chlorophenol and oxalic acid on titanium dioxide electrodes*. Chemosphere, 50(8): 989-998 (2003).
- ZHANG, W.; et al. *Photoelectrocatalytic degradation of reactive brilliant orange K-R in a new continuous flow photoelectrocatalytic reactor*. Applied Catalysis A. General, 255:221-229 (2003).

Endereço para correspondência:

Patrício Peralta-Zamora
Departamento de Química
Universidade Federal do Paraná
Caixa Postal 19081
81531-990 - Curitiba - PR - Brasil
E-mail:zamora@quimica.ufpr.br



Loja virtual: livraria@abes-dn.org.br