

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR *Peterson Bueno de*
Moraes APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 30/11/2004

ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

Tratamento de Chorume de Aterro Sanitário usando Eletrólise Foto-assistida

Autor: Peterson Bueno de Moraes

Orientador: Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli

11/04

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Tratamento de Chorume de Aterro Sanitário usando Eletrólise Foto-assistida

Autor: Peterson Bueno de Moraes

Orientador: Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli

Curso: Engenharia Mecânica

Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Tese de doutorado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

**Campinas, 2004
S.P. – Brasil**

**UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE**

UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	M791t / UNICAMP
V	EX
TOMBO BC/	63160
PROC.	16-P-00086-05
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	11,00
DATA	15/04/05
Nº CPD	

16-P-00086-05

M791t

Moraes, Peterson Bueno de

Tratamento de chorume de aterro sanitário usando eletrólise foto-assistida / Peterson Bueno de Moraes.-- Campinas, SP: [s.n.], 2004.

Orientador: Rodnei Bertazzoli.

Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Fotoeletroquímica. 2. Fotocatálise. 3. Eletrólise. 4. Aterro sanitário. 5. Águas residuais - Purificação. 6. Resíduos orgânicos. 7. Oxidação eletrolítica. I. Bertazzoli, Rodnei. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

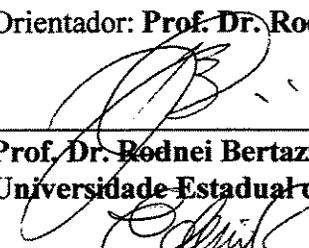
**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

TESE DE DOUTORADO

**Tratamento de Chorume de Aterro Sanitário
usando Eletrólise Foto-assistida**

Autor: Peterson Bueno de Moraes

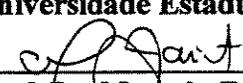
Orientador: Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli



Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli, Presidente
Universidade Estadual de Campinas – Departamento de Engenharia de Materiais - FEM



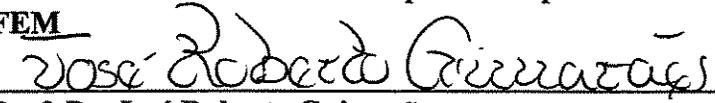
Prof. Dr. Edério Dino Bidóia
Universidade Estadual Paulista – Departamento de Bioquímica e Microbiologia - IB



Prof. Dr. Marcelo Zaiat
Universidade de São Paulo – Departamento de Hidráulica e Saneamento - EESC



Prof. Dr. Waldir Antonio Bizzo
Universidade Estadual de Campinas – Departamento de Engenharia Térmica e de Fluidos - FEM



Prof. Dr. José Roberto Guimarães
Universidade Estadual de Campinas - Departamento de Saneamento e Ambiente – FEC

Campinas, 30 de novembro de 2004

Dedico

Aos meus pais, pelo apoio, incentivo
e por confiarem em meu potencial
para realizações.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer, de forma geral, a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, em especial:

Ao Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli, pela oportunidade, orientação, solicitude, incentivo e amizade durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais, Ivani e Antônio Carlos, pelo amor e apoio constantes.

À Regina C. Borges pelo amor, assistência, apoio e companheirismo e à Larissa, pelo sentimento incondicional.

Aos funcionários dos departamentos da FEM, em particular, Geraldo, Claudinete, Fábio Gatamorta, Daniel, Setembrino e Zanaga.

Às funcionárias da biblioteca, pela atenção, simpatia e profissionalismo.

Aos professores Sérgio T. Button, Márcia M. C. e Ferreira e Gustavo P. Valença, pelas sugestões de análises cinética e estatística.

Ao Eng^o Serafim e funcionários do aterro municipal de Rio Claro, pela assistência.

Aos amigos do Laboratório de Engenharia de Eletroquímica: Christiane Ragnini, Marcos Spitzer, Mara Fukunaga, Claudia Guaratini, Edison Laurindo, Ronaldo Pelegrini, Rosana Di Iglia, Carla Badellino, Rita e Rosângela, à engenheira industrial Sofia Ferres, além dos estagiários

Paulo Nazaré e Diego Andrade pela amizade, assistência, convívio, solidariedade e bons momentos, que ajudaram a tornar esta etapa mais prazerosa e menos dificultosa.

À FAPESP, pela concessão da bolsa de estudo

O homem que não comete erros é aquele que não faz nada

Theodore Roosevelt

*Uma das coisas mais importantes na vida
é ter uma grande meta e possuir aptidão
e perseverança para atingi-la.*

Goethe

Resumo

MORAES, Peterson Bueno, *Tratamento de Chorume proveniente de Aterro Sanitário através de Eletrolise assistida por Fotocatálise*, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2004. 116 p. Tese (Doutorado)

Em aterros, quando o lixo depositado entra em decomposição, se forma o chorume, um líquido escuro e de odor desagradável, potencial patogênico e toxicológico que pode conter compostos orgânicos, metais pesados e outros íons e que se não adequadamente tratado pode causar problemas de caráter sanitário e ambiental. Métodos de oxidação química ou biológica habitualmente utilizados apresentam dificuldade para tratar chorumes de aterros antigos. Visando a obtenção de um método de tratamento complementar ou alternativo, neste trabalho utilizou-se um sistema fotoeletroquímico em escala piloto de 18 L operando em modo contínuo com reciclo, composto por reator tubular com eletrodos comerciais ADE de $\text{Ti}/70\text{TiO}_2\text{-}30\text{RuO}_2$ e lâmpada ultravioleta para degradar chorume bruto de um aterro sanitário municipal. Esta configuração possui o diferencial de utilizar um sistema compacto, com eletrodo não-solúvel de longo tempo de vida útil e eliminar a necessidade de separação do semicondutor da solução após o tratamento. Foram comparados os processos fotocatalítico, eletrolítico e eletrolítico assistido por fotocatalise heterogênea com e sem a adição de fotocatalisador TiO_2 , determinando-se a eficiência do sistema por meio de análises de cor, DBO, DQO, toxicidade aguda, Carbono Orgânico Total, pH, temperatura, amônia e cloreto. O sistema foi otimizado em termos de densidade de corrente de eletrolise, tempo de tratamento e vazão da solução. Foram testados os valores 300, 1000, 2000 e 3000 L h^{-1} nas densidades de corrente de 13, 25, 39, 48, 78, 90 e 116 mA cm^{-2} . No tratamento eletrolítico, em 180 min de processamento a 116,0 mA cm^{-2} e 2000 L h^{-1} foi possível remover de 86 a 100% da cor, 33 a 73% do COT, 31 a 90% da DQO e 31 a 100% da amônia do chorume. O comportamento cinético para remoção da cor, COT e DQO foi de segunda ordem, com constantes

aparentes de velocidade de remoção variando entre $1,58 \cdot 10^{-4}$ e $3,79 \cdot 10^{-5} \text{ ua}^{-1} \text{ m s}^{-1}$, $2,13 \cdot 10^{-8}$ e $2,92 \cdot 10^{-9} \text{ m}^4 \text{ s}^{-1} \text{ g}^{-1}$ e $1,40 \cdot 10^{-8}$ e $2,07 \cdot 10^{-9} \text{ m}^4 \text{ s}^{-1} \text{ g}^{-1}$ respectivamente. As remoções de amônia e cloreto seguiram comportamento cinético de primeira ordem, sendo que a constante média de velocidade de remoção de amônia variou entre $6,87 \cdot 10^{-5}$ e $3,46 \cdot 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$. Também, foram observadas reduções da DBO, da toxicidade e remoção de metais. Esta forma de tratamento não apresenta problemas posteriores em relação à geração de lodo ou subprodutos tóxicos, sendo indicada como complementar ao tratamento biológico.

Palavras Chave

Processo fotoeletroquímico, tratamento de chorume, eletrodo comercial ADE, oxidação fotocatalítica, eletrólise de efluente de aterro sanitário, reator eletroquímico tubular

Abstract

MORAES, Peterson Bueno, *Treatment of landfill leachate by photo-assisted electrolysis*, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2004. 116 p. Tese (Doutorado)

Sanitary landfills are the major method used today for the disposal and management of municipal solid waste. Decomposition of waste and rainfall generate leachate at the bottom of landfills, causing groundwater contamination. The leachate is a dark grey, foul smelling solution and it can be considered a complex effluent, often containing organic compounds, heavy metals, and many other soluble compounds. Furthermore, leachate presents high values of biological oxygen demand (BOD), chemical oxygen demand (COD) and, because of its toxic potential, it may represent an environmental problem. Biological and chemical oxidation commonly used in the treatment have not entirely efficient in degrading old landfill leachate. Moreover, the process is sensitive to variable organic loads and different flow rates. In this study, leachate from an old-age municipal landfill site was treated by photo-electrochemical oxidation in a pilot scale flow reactor (18 L), using DSA anode and UV radiation. The adopted system is small, compact, long service-life electrodes and separation between of catalyst from solution is not necessary. By using photocatalytic, electrolytic and photo-assisted electrolytic processes, the effect of current density and flow rate on COD, BOD, total organic carbon, color, ammonia and toxicity removal was investigated. At a current density of 116.0 mA cm^{-1} , flow rate of 2000 L h^{-1} and 180 min of processing, removal of 86-100% of color, 33-73% of TOC, 31-90% of COD and 31-100% of ammonia were achieved. Removal rates for color, TOC and COD presented a second-order kinetic, with apparent kinetic constants among $1,58 \cdot 10^{-4} - 3,79 \cdot 10^{-5} \text{ ua}^{-1} \text{ m s}^{-1}$, $2,13 \cdot 10^{-8} - 2,92 \cdot 10^{-9} \text{ m}^4 \text{ s}^{-1} \text{ g}^{-1}$ and $1,40 \cdot 10^{-8} - 2,07 \cdot 10^{-9} \text{ m}^4 \text{ s}^{-1} \text{ g}^{-1}$ respectively. The ammonia and chloride removal followed a first-order kinetic, with apparent kinetic constants ranging from $6,87 \cdot 10^{-5}$ to $3,46 \cdot 10^{-6}$

m s⁻¹. Furthermore, BOD, toxicity and metallic ions were also removed. This process of treatment doesn't show further problems related to sludge production or toxic by-products, been appointed as complementary to traditional biological systems. Besides the high energy consumption, the process proved effectiveness in degrading leachate, despite this effluent's usual refractoriness to treatment.

Key Words

Photoelectrochemical process, landfill leachate treatment, DSA oxide-type electrodes, photocatalytic oxidation, effluent degradation, electrolytic treatment, electrochemical flow reactor.

Índice

Lista de Figuras.....	iv
Lista de Tabelas.....	xiii
Nomenclatura.....	xv

Capítulo 1

Introdução.....	1
1.1 – Objetivos.....	6

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica.....	7
2.1 – Processos eletroquímicos.....	7
2.2 – Processos fotocatalíticos.....	11
2.3 – Processos fotoeletroquímicos e processos conjugados.....	15

Capítulo 3

Material e Métodos.....	21
3.1 – Sistema utilizado.....	21
3.2 - Funcionamento do sistema.....	24
3.2.1 – Fotólise.....	24
3.2.2 - Fotocatálise.....	24
3.2.3 – Eletrólise.....	24
3.2.4 – Fotocatálise assistida pela eletrólise.....	24

3.3 - Características do efluente utilizado.....	25
3.4 - Procedimento analítico.....	27
3.5 – Procedimento experimental.....	30

Capítulo 4

Resultados e discussão.....	34
4.1 – Caracterização da lâmpada ultravioleta.....	34
4.2 – Caracterização do chorume em relação ao espectro uv-vis.....	34
4.3 – Aplicação dos processos fotolítico e fotocatalítico.....	35
4.4 – Aplicação do processo eletrolítico: verificação da influência da vazão de recirculação.....	35
4.5 – Aplicação do processo eletrolítico: verificação da influência da densidade de corrente.....	40
4.6 – Aplicação do processo eletrolítico assistido por fotocatalise: verificação da influência da vazão de recirculação.....	41
4.7 - Aplicação do processo eletrolítico assistido por fotocatalise: verificação da influência da densidade de corrente.....	43
4.8 – Aplicação do processo eletrolítico: verificação da influência da carga orgânica.....	51
4.9 – Aplicação do processo eletrolítico com borbulhamento de oxigênio.....	63
4.10 – Aplicação do processo eletrolítico: verificação da influência do eletrólito suporte.....	66
4.11 – Aplicação do processo fotocatalítico com adição de TiO_2 : influência da vazão de recirculação da concentração do fotocatalisador.....	70
4.12 – Comparação entre os processos.....	73
4.13 – Aplicação da eletrólise assistida por fotocatalise com TiO_2 : influência da potência da radiação ultravioleta.....	78
4.14 – Experimentos complementares.....	85
4.15 – Considerações sobre as condições otimizadas obtidas experimentalmente.....	86

Capítulo 5

Conclusões.....	91
5.1 - Sugestões para trabalhos futuros.....	92

Referências Bibliográficas.....	94
Apêndice A.....	103
Apêndice B.....	116

Lista de Figuras

Figura 2.1: Princípios eletrônicos de um processo fotoquímico numa partícula de fotocatalisador.....	13
Figura 2.2: Mecanismo de formação dos radicais hidroxila e suas rotas de oxidação de compostos orgânicos.....	18
Figura 3.1: Sistema fotoeletroquímico utilizado nos experimentos e diagrama esquemático do reator.....	23
Figura 3.2: Sistema construído para reduzir a perda por espuma formada durante os experimentos.....	23
Figura 4.1: Absorbância em função do comprimento de onda para os testes com chorume bruto em diferentes diluições.....	35
Figura 4.2: Redução da absorbância em função do tempo de eletrólise no chorume. $\lambda = 400 \text{ nm}$, $J = 13,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_m = 3,25 \text{ V}$	37
Figura 4.3: Redução da absorbância em função do tempo de eletrólise no chorume. $\lambda = 400 \text{ nm}$, $J = 25,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_m = 3,79 \text{ V}$	37
Figura 4.4: Redução da absorbância em função do tempo de eletrólise no chorume. $\lambda = 400 \text{ nm}$, $J = 39,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_m = 4,55 \text{ V}$	38

Figura 4.5: Redução da absorvância em função do tempo de eletrólise no chorume. $\lambda = 400 \text{ nm}$, $J = 48,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_m = 4,29 \text{ V}$	38
Figura 4.6: Redução da absorvância em função do tempo de eletrólise no chorume. $\lambda = 400 \text{ nm}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$	41
Figura 4.7: Redução da absorvância em função do tempo no processo eletrolítico assistido pela fotocatalise heterogênea no chorume. $\lambda = 400 \text{ nm}$, $J = 13,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_m = 3,08 \text{ V}$	42
Figura 4.8: Redução da absorvância em função do tempo no processo eletrolítico assistido pela fotocatalise heterogênea no chorume. $\lambda = 400 \text{ nm}$, $J = 39,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_m = 4,43 \text{ V}$	42
Figura 4.9: Redução da absorvância em função do tempo no processo eletrolítico assistido pela fotocatalise heterogênea no chorume. $\lambda = 400 \text{ nm}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$	44
Figura 4.10: Gráfico da constante aparente de velocidade de remoção da cor em função da densidade de corrente. $\lambda = 400 \text{ nm}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$	45
Figura 4.11: Foto da descoloração do chorume no tratamento eletrolítico com $J = 116 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_m = 6,77 \text{ V}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$	45
Figura 4.12: Redução do COT em função do tempo no processo eletrolítico, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$	47
Figura 4.13: Redução do COT em função do tempo para o processo eletrolítico assistido por fotocatalise heterogênea. $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$	47
Figura 4.14: Gráfico da constante aparente de velocidade de remoção do Carbono Orgânico Total em função da densidade de corrente, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$	48
Figura 4.15: Redução da Demanda Química de Oxigênio em função do tempo no processo eletrolítico, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$	49

Figura 4.16: Redução da Demanda Química de Oxigênio em função do tempo para o processo eletrolítico assistido por fotocatalise heterogênea, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$	49
Figura 4.17: Variação da constante aparente de velocidade de remoção da Demanda Química de Oxigênio em função da densidade de corrente, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$	50
Figura 4.18: Redução da absorvância em função do tempo de eletrólise. $\lambda = 400 \text{ nm}$, $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$ com K_2SO_4	53
Figura 4.19: Redução do COT em função do tempo de eletrólise. $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$ com K_2SO_4	53
Figura 4.20: Redução da DQO em função do tempo de eletrólise. $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$ com K_2SO_4	54
Figura 4.21: Gráfico da constante aparente de velocidade de remoção da absorvância, COT e DQO em função da diluição do chorume. $\lambda = 400 \text{ nm}$, $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$	55
Figura 4.22: Redução da absorvância em função do tempo de eletrólise. $\lambda = 400 \text{ nm}$, $J = 48,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$ com K_2SO_4	57
Figura 4.23: Redução do COT em função do tempo de eletrólise. $J = 48,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$ com K_2SO_4	58
Figura 4.24: Redução da DQO em função do tempo de eletrólise. $J = 48,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$ com K_2SO_4	58
Figura 4.25: Gráfico da constante aparente de velocidade de remoção da absorvância, COT e DQO em função da diluição do chorume. $\lambda = 400 \text{ nm}$, $J = 48,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$	59

Figura 4.26: Redução da absorvância em função do tempo de eletrólise. $\lambda = 400 \text{ nm}$, $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$	64
Figura 4.27: Redução do COT em função do tempo de eletrólise. $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$	65
Figura 4.28: Redução da DQO em função do tempo de eletrólise. $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$	65
Figura 4.29: Redução da absorvância em função do tempo de eletrólise para diferentes concentrações de eletrólitos. $\lambda = 400 \text{ nm}$, $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$	66
Figura 4.30: Absorvância em função do comprimento de onda para o tratamento eletrolítico quando adicionado $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 + $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl . $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$	67
Figura 4.31: Redução do COT em função do tempo de eletrólise para diferentes concentrações de eletrólito. $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$	69
Figura 4.32: Redução da DQO em função do tempo de eletrólise para diferentes concentrações de eletrólito. $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$	69
Figura 4.33: Redução percentual da amônia em função do tempo de eletrólise para diferentes concentrações de eletrólito. $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$	70
Figura 4.34: Gráfico da redução percentual de COT e amônia em função do tempo no processo de fotocatalise heterogênea. Adicionado 100 mg L^{-1} de TiO_2	71
Figura 4.35: Gráfico da redução de COT em função do tempo de fotocatalise heterogênea para diversas concentrações de TiO_2 a 2000 L h^{-1}	72

Figura 4.36: Gráfico da redução percentual de amônia em função do tempo de fotocatalise heterogênea para diversas concentrações de TiO_2 a 2000 L h^{-1}	73
Figura 4.37: Gráfico da redução da absorvância em função do tempo para os diversos processos, utilizando-se $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$ e $C_{\text{TiO}_2} = 500 \text{ mg L}^{-1}$ a 2000 L h^{-1}	74
Figura 4.38: Gráfico da redução do COT em função do tempo para os diversos processos, utilizando-se $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$ e $C_{\text{TiO}_2} = 500 \text{ mg L}^{-1}$ a 2000 L h^{-1}	76
Figura 4.39: Gráfico da redução da DQO em função do tempo para os diversos processos, utilizando-se $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$ e $C_{\text{TiO}_2} = 500 \text{ mg L}^{-1}$ a 2000 L h^{-1}	77
Figura 4.40: Gráfico da redução percentual da amônia em função do tempo para os diversos processos, utilizando-se $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$ e $C_{\text{TiO}_2} = 500 \text{ mg L}^{-1}$ a 2000 L h^{-1}	78
Figura 4.41: Gráfico da redução da absorvância em função do tempo para a eletrólise assistida pela fotocatalise. $J = 48,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_m = 4,58 \text{ V}$, $C_{\text{TiO}_2} = 500 \text{ mg L}^{-1}$ a 2000 L h^{-1}	79
Figura 4.42: Gráfico da redução do COT em função do tempo para a eletrólise assistida pela fotocatalise. $J = 48,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_m = 4,58 \text{ V}$, $C_{\text{TiO}_2} = 500 \text{ mg L}^{-1}$ a 2000 L h^{-1}	80
Figura 4.43: Gráfico da redução da DQO em função do tempo para a eletrólise assistida pela fotocatalise. $J = 48,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_m = 4,58 \text{ V}$, $C_{\text{TiO}_2} = 500 \text{ mg L}^{-1}$ a 2000 L h^{-1}	80
Figura 4.44: Gráfico da redução percentual de amônia em função do tempo para a eletrólise assistida pela fotocatalise. $J = 48,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_m = 4,58 \text{ V}$, $C_{\text{TiO}_2} = 500 \text{ mg L}^{-1}$ a 2000 L h^{-1}	81
Figura 4.45: Gráfico da redução da absorvância em função do tempo para a eletrólise assistida pela fotocatalise. $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$ a 2000 L h^{-1} , $V_m = 9,11 \text{ V}$	82

Figura 4.46: Foto mostrando a descoloração do chorume após aplicação da eletrólise assistida pela fotocatalise heterogênea utilizando duas lâmpadas ultravioleta. $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$	82
Figura 4.47: Gráfico da redução do COT em função do tempo para a eletrólise assistida pela fotocatalise. $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_m = 9,11 \text{ V}$ a 2000 L h^{-1}	83
Figura 4.48: Gráfico da redução da DQO em função do tempo para a eletrólise assistida pela fotocatalise. $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_m = 9,11 \text{ V}$, a 2000 L h^{-1}	84
Figura 4.49: Gráfico da redução percentual de amônia em função do tempo para a eletrólise assistida pela fotocatalise. $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_m = 9,11 \text{ V}$, a 2000 L h^{-1}	84
Figura 4.50: Gráfico da redução da absorbância, COT, DQO, amônia e cloreto em função do tempo de eletrólise com $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_m = 10,21 \text{ V}$ a 2000 L h^{-1}	85
Figura 4.51: Gráfico da constante aparente de velocidade de remoção da absorbância em função da densidade de corrente. $\lambda = 400 \text{ nm}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$	87
Figura 4.52: Gráfico da constante aparente de velocidade de remoção do COT em função da densidade de corrente, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$	88
Figura 4.53: Gráfico da constante aparente de velocidade de remoção da DQO, em função da densidade de corrente, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$	88
Figura 4.54: Esquema geral de oxidação eletroquímica do chorume.....	90
Figura A1: Gráfico da transmitância em função do comprimento de onda da lâmpada UV utilizada nos experimentos.....	103

Figura A2: Gráfico da absorvância em função do comprimento de onda para o processo eletrolítico, $J = 13 \text{ mA cm}^{-2}$ e $Q = 300 \text{ L h}^{-1}$	104
Figura A3: Redução do COT em função do tempo no processo eletrolítico, $J = 13,0 \text{ mA cm}^{-2}$..	104
Figura A4: Redução do COT em função do tempo no processo eletrolítico, $J = 25,0 \text{ mA cm}^{-2}$..	105
Figura A5: Redução do COT em função do tempo no processo eletrolítico, $J = 39,0 \text{ mA cm}^{-2}$..	105
Figura A6: Redução do COT em função do tempo no processo eletrolítico, $J = 48,0 \text{ mA cm}^{-2}$..	106
Figura A7: Redução da DQO em função do tempo no processo eletrolítico, $J = 39,0 \text{ mA cm}^{-2}$..	106
Figura A8: Redução da DQO em função do tempo no processo eletrolítico, $J = 48,0 \text{ mA cm}^{-2}$..	107
Figura A9: Redução do COT em função do tempo no processo eletrolítico assistido pela fotocatalise heterogênea, $J = 13,0 \text{ mA cm}^{-2}$	107
Figura A10: Redução do COT em função do tempo no processo eletrolítico assistido pela fotocatalise heterogênea, $J = 39,0 \text{ mA cm}^{-2}$	108
Figura A11: Redução da DQO em função do tempo no processo eletrolítico assistido pela fotocatalise heterogênea, $J = 39,0 \text{ mA cm}^{-2}$	108
Figura A12: Absorvância em função do tempo de eletrólise. $\lambda = 400 \text{ nm}$, $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$ com K_2SO_4	109
Figura A13: Carbono Orgânico Total em função do tempo de eletrólise, $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$ com K_2SO_4	109

Figura A14: Demanda Química de Oxigênio em função do tempo de eletrólise $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$ $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$ com K_2SO_4	110
Figura A15: Concentração da amônia em função do tempo de eletrólise, $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$ com K_2SO_4	110
Figura A16: Concentração de cloreto em função do tempo de eletrólise, $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$ com K_2SO_4	111
Figura A17: Absorbância em função do tempo de eletrólise. $\lambda = 400 \text{ nm}$, $J = 48,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$ com K_2SO_4	111
Figura A18: Carbono Orgânico Total em função do tempo de eletrólise. $J = 48,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$ com K_2SO_4	112
Figura A19: Demanda Química de Oxigênio em função do tempo de eletrólise, $J = 48,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$ com K_2SO_4	112
Figura A20: Redução percentual da amônia em função do tempo de eletrólise, $J = 48,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$ com K_2SO_4	113
Figura A21: Redução percentual de cloreto em função do tempo de eletrólise, $J = 48,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$ com K_2SO_4	113
Figura A22: Concentração de amônia em função do tempo de eletrólise, $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$	114
Figura A23: Concentração de cloreto em função do tempo de eletrólise, $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$	114

Figura A24: Regressão linear da concentração de cloreto para o experimento de fotocatalise heterogênea utilizando duas lâmpadas.....115

Lista de Tabelas

Tabela 3.1: Características das amostras de chorume utilizadas nos experimentos de eletrólise e eletrólise assistida pela fotocatalise heterogênea.....	26
Tabela 3.2: Características do chorume bruto utilizado no teste para verificação do espectro uv-vis e experimentos complementares.....	30
Tabela 4.1: Análise dos íons metálicos presentes no chorume após tratamento com $J = 39,0 \text{ mA cm}^{-2}$ e $Q = 3000 \text{ L h}^{-1}$	51
Tabela 4.2: Constantes médias aparente de velocidade de remoção de cloreto e amônia e consumo de energia elétrica para os experimentos utilizando diversas diluições de chorume, com $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$ e $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$	56
Tabela 4.3: Constantes aparentes de velocidade de remoção de cloreto e amônia e consumo de energia elétrica para os experimentos utilizando diversas diluições de chorume, com $J = 48,0 \text{ mA cm}^{-2}$ e $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$	59
Tabela 4.4: Valores de diluição do chorume, densidade de corrente e valores iniciais e finais de pH. $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$	61
Tabela 4.5: Valores médios dos elementos presentes no filme depositado no catodo após os experimentos com eletrólise.....	86

Tabela 4.6: Valores iniciais de absorvância, COT e DQO, constantes aparentes de velocidade de remoção e consumo de energia elétrica para os experimentos com $J = 116,0 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $Q = 2000 \text{ L.h}^{-1}$ 89

Tabela A1: Características da lâmpada UV utilizada nos experimentos.....103

Nomenclatura

- Abs: absorvância, em unidades arbitrárias (ua)
- Abs_i: absorvância inicial, em unidades arbitrárias (ua)
- Conc: concentração da amostra (diluição⁻¹)
- C_{DQO}: concentração da Demanda Química de Oxigênio (mg L⁻¹ O₂)
- Condutivid: condutividade elétrica (mS)
- Hab: habitantes
- J: densidade de corrente (mA cm⁻²)
- k: Constante aparente de velocidade de remoção
- pH: Potencial Hidrogeniônico
- pK_A: Potencial de ionização do ácido
- Q: vazão, em L h⁻¹
- R: representação para composto orgânico
- RO: representação para composto orgânico oxidado
- t: tempo, em minutos (min)
- UV: Ultravioleta
- VIS: visível
- V_m: potencial elétrico médio aplicado, em Volts (V)
- ε: energia
- ε_{BG}: energia do “bandgap”
- λ: comprimento de onda, em nanômetros (nm)
- σ: valor médio
- Δσ: desvio padrão
- Ø: diâmetro
- ADE: Anodo Dimensionalmente Estável
- COT: Carbono Orgânico Total
- DBO: Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO: Demanda Química de Oxigênio

“DSA”: Dimensionally Stable Anode

E^0 : potencial de oxidação

ECS: Eletrodo de Calomelano Saturado

ETE: Estação de Tratamento de Esgotos

MEV/EDS: Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada ao sistema de Varredura por Energia Dispersiva.

OXT: Organohalogenados Totais

“TOX”: Total Organic Halogen

“UASB”: Upflow Anaerobic Sludge Blanket

Capítulo 1

Introdução

O modelo de desenvolvimento que caracteriza a nossa civilização nos últimos duzentos anos nos conduziu à alarmante situação de degradação ambiental que vivenciamos atualmente. A expansão econômica, o crescimento demográfico, a ocupação irregular do solo, o uso excessivo de agrotóxicos por consequência do aumento das fronteiras agrícolas, o tratamento sanitário irregular do lixo e a falta de conscientização do problema estão entre os principais fatores da crescente degradação dos recursos hídricos. Portanto, o homem deixou de ser apenas um elemento do meio natural para se tornar também um fator determinante deste, na medida que interfere no equilíbrio do ecossistema.

A sociedade moderna foi condicionada ao consumo e a cultura do descarte, alicerçada à falsa visão da inesgotabilidade dos recursos naturais. Particularmente ao “patrimônio água”, apesar do Brasil deter cerca de 13% de toda água potável do mundo (dos quais 80% estão na região amazônica), muitas bacias hidrográficas e aquíferos encontram-se em crescente estágio de contaminação. Muitas localidades brasileiras já são atingidas pela escassez de água potável e mais de 22 países no mundo já sentem com a falta permanente deste recurso. Em alguns países africanos, o uso de água per capita não é superior a 10 L ao dia (Nebel & Wright, 2000), sendo que em aproximadamente 20 anos poderá haver uma crise mundial relacionada com a disponibilidade de água de boa qualidade, segundo especialistas (Grassi, 2001). Vale ressaltar que no século XX, enquanto a população mundial cresceu 3 vezes, o consumo de água cresceu 6 vezes (WWF, 2002), sendo que apenas em 26 anos (1970 a 1995) a qualidade dos ecossistemas mundiais de água doce sofreu uma queda de 45%. Portanto, a água deve ser tratada como um recurso renovável, porém finito. A degradação paulatina dos recursos hídricos é revertida para o próprio homem em forma de escassez de água limpa potável.

No decorrer do século XX, para atender as necessidades humanas, foi se desdenhando um comportamento desbalanceado: retirar, consumir e descartar. É exatamente no final desta seqüência que está um dos grandes problemas da sociedade moderna: a produção de resíduos, principalmente o lixo doméstico. Atualmente, em todo o mundo, são geradas 30 bilhões de toneladas de lixo por ano, o que equivale a $0,7 \text{ kg hab}^{-1}\text{dia}^{-1}$ para uma cidade com mais de 500 mil habitantes (São Paulo, 1998) devendo estas cifras alcançar proporções dramáticas em poucos anos, quando consideradas as taxas de crescimento populacional e evolução dos padrões de produção e consumo de bens.

Este aumento no montante de resíduos tem se tornado, cada vez mais, motivo evidente de preocupação de pesquisadores na busca de tecnologias “limpas” para tratamento e disposição final destes descartes. Apesar de novas técnicas e métodos oferecerem atualmente maior número de opções para tratamento e destino final de muitos tipos de resíduos, os rejeitos sólidos, principalmente de origem doméstica, continuam sendo, em todo o mundo, dispostos em aterros sanitários, que ainda é o modo mais freqüentemente utilizado para remediação deste tipo de resíduo. O Brasil contribui com aproximadamente 4,5% do volume de lixo gerado no mundo, o que equivale a 140 mil toneladas por dia (AmbienteBrasil, 2003). Apenas 37% deste lixo gerado é disposto em aterros controlados, 36% em aterros sanitários e 21% em lixões (IBGE, 2003), o que ainda possibilita a contaminação do lençol freático.

Em aterros e lixões, quando a matéria orgânica presente no lixo entra em estado de decomposição, se forma o chorume, um líquido escuro e de odor desagradável, potencial patogênico e toxicológico. O chorume pode ser considerado como um efluente complexo que pode conter compostos orgânicos (ácidos orgânicos, substâncias húmicas, solventes, alcoóis, fenóis, compostos aromáticos, pesticidas,...), metais potencialmente tóxicos (Cd, Zn, Cu, Pb,...) e muitos outros íons (NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Cl^- , S^{2-} , HCO_3^- , ...) (Clement et al., 1997). A composição do chorume varia em função do tipo de solo utilizado como cobertura dos resíduos, do tipo de lixo depositado, das condições climáticas, da época do ano e da hidrogeologia e idade do aterro (Farquhar, 1989). Chorumes de aterros antigos são caracterizados por possuírem uma grande quantidade de moléculas orgânicas persistentes, altos índices de Demanda Química de Oxigênio (DQO), amônia e alcalinidade e baixas biodegradabilidade e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) (Chiang et al., 1995a, Cossu et al., 1998; Wang et al., 2003).

Se não forem adequadamente aplicadas as técnicas de impermeabilização, drenagem e contenção das células ou se por motivo acidental ou planejamento inadequado do aterro o chorume “in natura” alcançar as águas subterrâneas ou superficiais, - o que não é incomum em parte dos aterros no Brasil - dar-se-ão sérios problemas de caráter sanitário e ambiental. A contaminação pode se proceder via direta, através de contato primário, ou indiretamente, por contaminação do lençol freático devido à percolação. Portanto, o aterro em condições adversas pode se tornar foco de contaminação hidro-geológica.

Quando realizada, a remediação do chorume gerado nos aterros da maioria das cidades brasileiras é feita por meio de oxidação biológica. Este tipo de tratamento normalmente demanda muitos dias para que o líquido alcance os valores dos parâmetros de degradabilidade legalmente aceitáveis. Também, é comum a utilização da aspersão do chorume sobre a superfície do aterro (método da recirculação). Há uma vertente de especialistas que consideram que o método da recirculação do chorume crú não é totalmente adequado, pois pode provocar a crescente acidificação ou alcalinização do meio bacteriano, inviabilizando o tratamento. As bactérias anaeróbias presentes na fase metanogênica do aterro têm condições restritas e específicas de viabilidade que devem ser respeitadas, tais como faixa ótima de reprodução entre pH 6,8 a 7,2, temperatura entre 30 e 35 °C e umidade superior a 40% (Teixeira, 1993).

Alternativamente, dependendo da localidade, o chorume pode ser transportado para Estações de Tratamento de Esgotos (ETE), onde é submetido à degradação microbiológica. Após isso, é lançado juntamente com o esgoto tratado em águas superficiais (Nascimento-Filho et al., 2001). Mas o tratamento de esgoto representa ainda um desafio de grandes dimensões em nosso país, uma vez que apenas 20% do esgoto urbano passa por alguma estação de tratamento para remoção de poluentes, antes do despejo final em algum tipo de curso d'água (Kelman e Seli, 2001). Além disso, a maioria das ETE não estão preparadas para receber este tipo de efluente, que normalmente causa danos à população microbiana da estação, inviabilizando o tratamento. Também, o chorume pode ser tratado por processos físico-químicos, tais como coagulação, floculação (Silva et al., 2004), filtração (Piatkiewicz et al., 2001; Tabet, et al., 2002), adsorção, precipitação, entre outros, mas estes processos demandam reagentes e geram lodo, podendo se tornar onerosos (Chiang et al., 2001).

Portanto, estas formas de tratamento possuem algumas limitações, tais como a susceptibilidade à variação do efluente, presença de compostos refratários e substâncias tóxicas, a

ocupação de grandes áreas de instalação e eficiência limitada para a remoção de cor. Em alguns casos, ocorre um aumento na intensidade da coloração após o tratamento (Cammara & Sant'Anna, 1992). O descarte de efluentes fortemente coloridos interfere na biota aquática e na fotossíntese natural do meio (Knapp et al., 1997).

No presente trabalho, utiliza-se entre as técnicas estudadas, o processo eletrolítico por este apresentar as seguintes vantagens em relação aos processos biológicos convencionais e alguns processos de adsorção/absorção (Rajeshwar et al., 1994):

1) Compatibilidade ambiental - o reagente principal é o elétron, e predominantemente não é necessária adição de reagentes químicos que podem gerar subprodutos tóxicos ao final do processo. 2) Facilidade de automação - é passível de fácil automatização, já que as variáveis envolvidas nos processos eletroquímicos são facilmente controladas ou monitoradas, proporcionando melhor controle nas operações e simplificando a planta do processo de tratamento; 3) Versatilidade - a concepção modular confere ao tratamento a característica de não necessitar de grande infra-estrutura, ou seja, as dimensões do sistema são proporcionalmente pequenas àquelas do tratamento biológico, não requerendo longos tempos de retenção em grandes tanques ou lagoas. Pode ser expansível, podendo ser tratados desde pequenos volumes até milhões de litros. Devido às características do processo, pode-se trabalhar com muitos tipos de poluentes e além disso, todos os materiais utilizados são facilmente encontrados comercialmente. 4) Eficácia - em geral, o tratamento não cria problemas ambientais subsequentes para diversos tipos de resíduos com o descarte de sólidos, pois permite na maioria dos casos, a recuperação de produtos aproveitáveis, ao contrário de muitos processos, que apenas transferem de fase o problema da contaminação e necessitam de tratamento adicional posterior à mistura contaminante/oxidante.

Efetivamente, o processo eletrolítico pode contribuir como tratamento alternativo ou complementar aos processos biológicos devido à sua alta eficiência em relação à remoção de coliformes (superior a dos outros tratamentos) e a alta qualidade organoléptica, ou seja, baixa turbidez, reduzida cor e ausência de odor (Wiendl, 1998).

A aplicação deste tipo de processo tem se mostrado muito útil, especialmente quando as águas residuárias apresentam substâncias persistentes, pois permitem aumento da biodegradabilidade, bem como diminuição da toxicidade de efluentes (Angelis et al., 1998). Neste trabalho, optou-se pelo uso dos processos eletrolítico e fotocatalítico devido às suas

características favoráveis para oxidação de compostos orgânicos (Bertazzoli & Pelegrini, 2002; Rodrigo et al., 2001; Murphy et al., 1992; Chiang et al., 1995a; Tsai et al., 1997), aliada ao fato de a fotocatalise heterogênea estar se mostrando muito eficiente também para a remoção de cor (Pelegrini et al., 1999) e odor (Canela et al., 1999).

Estes processos são tecnologias já utilizadas em diversos processos de fabricação e estão em crescente utilização no campo ambiental, representando formas alternativas de pré-tratamento, tratamento ou polimento de resíduos líquidos. A gama de aplicabilidade é grande, sendo possível remediar diversos tipos de efluentes de diferentes origens, tais como efluentes têxteis, de refinaria de petróleo, indústria suco-alcooleira, indústria de papel e celulose, indústria farmacêutica, galvanoplastia entre outras (Lin & Peng, 1994; Naumczyk et al., 1996; Moraes, 2000; Pelegrini et al., 2001; Lanza & Bertazzoli, 2002; Legrini, et al., 1993; Ziolli & Jardim, 1998; Kositzki et al., 2004).

No entanto, o uso de tecnologias consideradas alternativas ou a associação destas tecnologias com os processos biológicos - que são habitualmente utilizados para tratar chorume - é recente, remontando principalmente à última década. Pesquisadores têm, ao longo deste tempo, procurado desenvolver processos e métodos eficazes para tratar este tipo de efluente ambientalmente problemático, mas devido à sua complexidade, este é um campo de pesquisa que se encontra ainda insipiente, com literatura pouco abundante e, portanto, aberto a novas propostas. Além disso, a maior parte dos trabalhos são pesquisados em reatores de pequeno volume e em escala laboratorial apenas.

1.1 - Objetivos

Este trabalho teve como objetivo desenvolver e otimizar um processo de tratamento eletroquímico fotoassistido para tratar chorume proveniente de aterro sanitário. Utilizou-se chorume coletado no aterro sanitário municipal de Rio Claro - SP.

Foi projetado e construído um reator para o processo fotoeletroquímico, otimizado em termos de densidade de corrente de eletrólise, tempo de tratamento e vazão da solução. No reator, o material semiconductor encontra-se imobilizado na superfície do anodo comercial de titânio revestido com a composição de óxidos $70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$, conhecido como Anodo Dimensionalmente Estável (ADE). Este tipo de eletrodo tem como características principais a sua elevada resistência mecânica e alta estabilidade física e química numa ampla faixa de pH.

Assim, a configuração deste trabalho possui o diferencial de utilizar um eletrodo não-solúvel de longo tempo de vida útil e eliminar a necessidade de separação do semiconductor da solução após o tratamento.

Através de análises de DBO, DQO, toxicidade aguda, Carbono Orgânico Total (COT), pH, temperatura, cor, amônia e cloreto estudou-se a utilização do processo fotoeletroquímico como método alternativo ou complementar aos processos normalmente utilizados para tratar esse tipo de resíduo, principalmente os processos biológicos.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

É apresentada, neste capítulo, uma revisão bibliográfica dos métodos e processos eletroquímicos, fotoeletroquímicos e conjugados utilizados para tratamento de chorume de aterro sanitário.

Alguns trabalhos têm sido desenvolvidos para tratar o chorume, empregando processos fotocatalíticos homogêneos, tais como UV/O₃, UV/H₂O₂, e UV/O₃/H₂O₂ (Ince, 1998; Wenzel et al., 1999), Fenton (Gau & Chang, 1996), bombardeio com feixe de elétrons (Bae et al., 1999) e processos fotocatalíticos heterogêneos, tais como UV/TiO₂, UV/TiO₂/O₂, UV/TiO₂/H₂O₂ (Vel Leitner et al., 1997), foto-Fenton (Kim et al., 1997).

Além disso, pesquisadores utilizando diferentes tipos e composições de eletrodos, tais como de cobre, alumínio (Tsai et al., 1997), Ti/PbO₂ e Ti/SnO₂ (Chiang et al., 1995b; Cossu et al., 1998; Chiang et al., 2001) têm obtido significativas remoções, em chorume, de compostos nitrogenados, DQO e COT através de oxidação eletroquímica, sem a geração de subprodutos tóxicos ou lodo. Também, o processo fotocatalítico vem sendo aplicado para remediação de diversos tipos de efluentes (Jardim et al., 1997; Canela et al., 1999; Herrmann, 1999; Cho, et al., 2002; Bertazzoli & Pelegrini, 2002) e inativação de microrganismos patogênicos (Guimarães & Barreto, 2003).

2.1 – Processos eletroquímicos

O processo eletrolítico foi desenvolvido no século XIX, sendo que os primeiros relatos referem-se a patentes requeridas por Eugene Hermite na Inglaterra e na França no ano de 1887. Algumas regiões desses países utilizaram o tratamento eletrolítico em esgoto doméstico.

Também, os pesquisadores ingleses Leeds e Webster utilizaram-se desta tecnologia para tratamento de esgoto doméstico misturado a água do mar. Entretanto, nas décadas seguintes, o processo foi abandonado devido a dificuldades relacionadas com materiais para fabricação de eletrodos, o elevado custo em relação aos métodos convencionais e algumas dúvidas sobre a eficiência do método (Wiendl, 1998).

No Brasil, o processo foi retomado por Wiendl em 1985 mediante a implantação, em caráter pioneiro, de uma estação de tratamento de esgoto no município de Iracemápolis – SP. Pôde-se verificar após o tratamento, acentuadas reduções na DQO, na DBO e na contagem de coliformes fecais, acompanhadas de aumento de sólidos sedimentáveis (Wiendl, 1985). Recentemente, pesquisadores têm trabalhado no sentido de desenvolver e aplicar o método, sendo que alguns desses trabalhos aplicados para a degradação de chorume são citados mais adiante.

Na aplicação do tratamento eletrolítico em efluentes aquosos, o modo de degradação oxidativa pode ser dividido em eletrólise direta e eletrólise indireta.

Na eletrólise direta, os poluentes são degradados por reações de transferência de cargas na superfície do eletrodo, sem o envolvimento de outras substâncias. Normalmente esta modalidade de eletrólise tem cinética lenta, tornando-se mais difícil do ponto de vista prático.

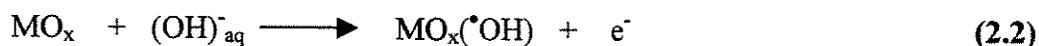
Em geral, a modificação de uma substância orgânica está vinculada à formação prévia de um agente oxidante (como por exemplo, reagente de Fenton, íons metálicos oxidados, peróxido de hidrogênio, hipoclorito, cloro, dióxido de cloro, ozônio ou oxigênio) e as reações de degradação ocorrem no seio da solução (Comninellis & Platner, 1986; Chiang et al., 1995a).

Na eletrólise indireta, a eletroxidação de compostos orgânicos pode ocorrer através de vários mecanismos, todos eles ligados à formação do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) a partir da descarga da água.

Inicialmente, os radicais OH são adsorvidos na superfície do anodo, conforme a equação 2.1 e 2.2 (Simond et al., 1997). No caso dos anodos dimensionalmente estáveis (ADE ou “DSA[®]”), tais como de RuO_2 , TiO_2 , IrO_2 ou composições destes, o óxido metálico imobilizado na superfície (do tipo MO_x) incorpora um radical hidroxila, e através da possível transferência do oxigênio do radical adsorvido para o retículo cristalino do óxido, é formado um óxido superior do tipo MO_{x+1} , de acordo com a equação 2.3.



Meio alcalino

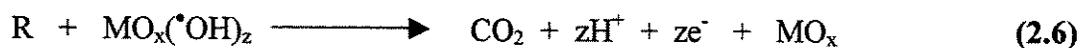


Pode-se dizer que o “oxigênio ativo” na superfície do eletrodo encontra-se adsorvido tanto quimicamente (no retículo cristalino - MO_{x+1}), como fisicamente através dos radicais hidroxila ($\text{MO}_x(\cdot\text{OH})$).

Na ausência de compostos orgânicos oxidáveis no meio, o “oxigênio ativo” produz O_2 de acordo com as equações 2.4 e 2.5. A liberação deste oxigênio adicional oxida a espécie orgânica, ocorrendo a regeneração da superfície do eletrodo (Comninellis & Pulgarin 1993; Comninellis & De Battisti 1996; Simond & Comninellis, 1997). Neste caso a evolução simultânea de oxigênio é um processo competitivo.



Na presença de compostos orgânicos (R), acredita-se que ocorram reações de combustão completa pela ação do “oxigênio ativo” adsorvido fisicamente (equação 2.6). A formação de produtos de oxidação seletiva é devido à ação do “oxigênio ativo” adsorvido quimicamente (equação 2.7).



O eletrodo com substrato de titânio recoberto com óxido de titânio e óxido de rutênio apresenta as características de estabilidade física e química necessárias às reações com altos potenciais anódicos, como é o caso dos processos acima descritos (Comninellis & Nerini, 1995).

Cossu et al. (1998) investigaram a aplicação do processo eletrolítico para remoção de poluentes orgânicos refratários e nitrogênio amoniacal de um chorume pré-tratado por lagoa aeróbia, desnitrificação e lodo ativado. Utilizando anodos de titânio recobertos de PbO_2 ou SnO_2 , obtiveram, com a corrente variando entre 2 e 40 mA cm^{-2} e vazão variando entre 0,3 e 1,5 $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$, uma eliminação total da amônia e descoloração da solução. Quando uma densidade de corrente maior que 5 mA cm^{-2} foi aplicada, obtiveram também uma redução da DQO. Os autores não constataram diferenças substanciais entre os eletrodos de Ti/PbO_2 e Ti/SnO_2 e concluíram que a carga orgânica pode ser removida por oxidação direta ou por oxidação indireta.

Chiang et al. (1995a) eletrolisaram chorume de baixo índice de biodegradabilidade utilizando uma célula eletrolítica de 600 mL, operando em batelada. Testando eletrodos de grafite, Ti/PbO_2 , Ti/RuO_2 (ADE) e Ti/Sn-Pd-Ru (SPR) operando galvanostaticamente, estudaram a influência do tipo de anodo, da densidade de corrente e da concentração de cloreto na produção de cloro/hipoclorito e na eficiência do tratamento, verificando as remoções na DQO e do amônio. Experimentalmente, os resultados mais satisfatórios foram observados na utilização dos eletrodos SPR e ADE, com 15 mA dm^{-2} e 7500 mg L^{-1} de cloreto. Nesta situação, 92% da DQO foi removida em 240 min, enquanto que 2600 mg L^{-1} de amônio foi completamente removido. Os autores evidenciaram através de testes comparativos entre chorume e uma solução aquosa contendo cloreto que há uma correlação da remoção da DQO e amônio com a produção de cloro/hipoclorito. Concluíram que a oxidação indireta promoveu a remoção simultânea da DQO e do amônio e foi sugerido se tratar de reações competitivas, com a remoção do amônio sendo dominante nesta disputa. Também, foi proposto um mecanismo de remoção do amônio.

Em trabalho contemporâneo, Chiang et al. (1995b), após verificarem a insuficiência perante a legislação local da remoção de orgânicos proporcionada pelo sistema biológico em dois aterros de Taiwan, aplicaram o tratamento eletrolítico em chorume pré-tratado biologicamente. Usaram um reator de 1,1 L com anodos de Ti/PbO_2 operando em regime galvanostático, determinando a carga orgânica por meio da DQO e a formação de organoclorados via OXT. Os experimentos foram conduzidos em sistema contínuo e em batelada, sob diferentes valores de densidade de corrente, tempo de eletrólise e concentração de cloreto. Em ambos os sistemas, para valores iniciais de DQO e amônio de 2658 $\text{mg L}^{-1} \text{O}_2$ e 1190 mg L^{-1} , respectivamente, remoções superiores a 90% foram obtidas em 9 h a 4,0 A. Também, houve redução de 19 $\text{mg L}^{-1} \text{Cl}^-$ para menos de 2 $\text{mg L}^{-1} \text{Cl}^-$ no OXT e aumento de biodegradabilidade de 0,05 para 0,71. Os

pesquisadores enfatizam que para as remoções obtidas, são necessários 216 kWh m^{-3} no mínimo, mas o custo do tratamento pode ser reduzido pela adição de cloreto ou por conjugação com outras formas de tratamento.

Tsai et al. (1997) utilizaram eletrodos de Fe-Cu e Al-Cu em reator de 2 litros operando em batelada, visando estudar a remoção de carga orgânica em amostras de chorume bruto de um aterro sanitário antigo. Observaram que as eficiências para remoção da DQO dos eletrodos de Fe-Cu foram maiores que àquelas obtidas nos eletrodos de Al-Cu, devido a maior passivação, pela espuma formada, destes últimos. Para uma DQO inicial de $2107 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$ foi obtida remoção de 45% em 20 min sob 10,0 V e $2,61 \text{ A dm}^{-2}$. Utilizando as análises por Carbono Orgânico Total e Cromatografia por Permeação em Gel, os pesquisadores concluíram que as moléculas com alta massa molecular foram removidas por coagulação, enquanto que as moléculas menores foram decompostas a CO_2 e compostos voláteis devido à eletrólise, sendo esta a principal contribuidora para a remoção da DQO.

2.2 – Processos fotocatalíticos

Chorume de aterro sanitário contém grandes quantidades de substâncias orgânicas, inorgânicas e metais pesados, passíveis de remoção por fotocatalise heterogênea. No processo fotocatalítico, radicais hidroxila podem ser gerados quando um catalisador, tal como TiO_2 , é iluminado, e estas espécies ultra-reativas são responsáveis pela degradação de substâncias poluentes.

A fotocatalise heterogênea é um processo fotoquímico em que uma espécie semicondutora é irradiada para a promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução. A região entre as duas bandas é denominada “bandgap”. Com a promoção do elétron para a banda de condução e com a lacuna gerada na banda de valência, há a criação de sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas, que podem ser utilizadas para tratar espécies contaminantes presentes em efluentes. O processo fotocatalítico inicia-se com a absorção de fótons por uma espécie semicondutora, gerando os pares elétron/lacuna (e^-/h^+), conforme a Figura 2.1. Para que haja uma transição eletrônica (excitação), a energia do fóton deve ser igual ou

maior a energia do "bandgap" do semiconductor. No caso do TiO_2 , $\epsilon_{\text{BG}} \approx 3,2 \text{ eV}$ (Bekbölet et al., 1996).

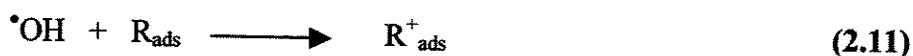
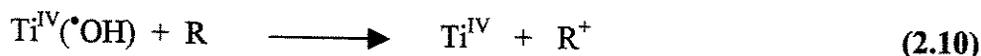
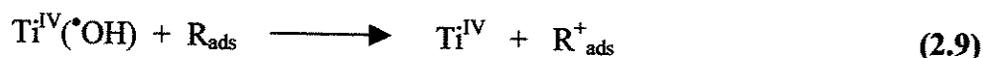
O processo de oxidação fotocatalítica de um composto pode ocorrer de modo direto ou indireto. Por via direta, ocorre quando a lacuna fotogerada na banda de valência do semiconductor reage diretamente com o composto orgânico:



sendo R_{ads} um substrato e R^+ a sua forma oxidada.

Neste caso, o potencial gerado pela lacuna (que varia de +2,0 a +3,5 V vs ECS, dependendo do semiconductor e do valor do pH) mostra-se suficientemente capaz de promover tal reação (Hoffmann et al., 1995; Ziolli & Jardim, 1998).

Quando por via indireta, o processo de oxidação inicia-se quando a lacuna fotogerada na banda de valência reage com a molécula de H_2O adsorvida na superfície do semiconductor, produzindo o radical hidroxila ($E^\circ = 2,7 \text{ V}$ em solução ácida e $E^\circ = 1,8 \text{ V}$ em solução neutra) o qual irá oxidar a matéria orgânica da seguinte forma (Linsebigler et al., 1995; Ziolli e Jardim, op. cit.):



Embora o mecanismo de oxidação indireto seja o mais aceito, ainda não há um consenso em relação à origem dos radicais OH. Esses radicais podem ser produzidos a partir da reação de lacunas fotogeradas com moléculas de água ou grupos hidroxila adsorvidos na superfície do óxido, ou alternativamente, via elétrons e oxigênio, onde moléculas de oxigênio dissolvido atuam como seqüestradores de elétrons para formar íons superóxidos ($\text{O}_2^{\cdot-}$) que podem gerar H_2O_2 , que por sua vez podem dissociar-se em radicais OH (Ziolli & Jardim, op. cit.).

O peróxido de hidrogênio pode reduzir-se diretamente pelos elétrons ou indiretamente pelo ($O_2^{\bullet -}$), de acordo com as equações 2.12 e 2.13:



Entretanto, em altas concentrações e em condições específicas de pH, o peróxido de hidrogênio pode apresentar efeito inibidor no meio, pois pode reagir com a lacuna fotogerada (equação 2.14), competindo assim com a oxidação da água para a formação do radical hidroxila, com o próprio radical hidroxila (equação 2.15) gerando o radical HO_2^{\bullet} (que é menos reativo) ou competir com o composto orgânico pelos sítios de adsorção no fotocatalisador (Bockelmann et al., 1995; Lindner et al., 1995; Beckbölet et al., 1996, Ziolli & Jardim, op. cit.).

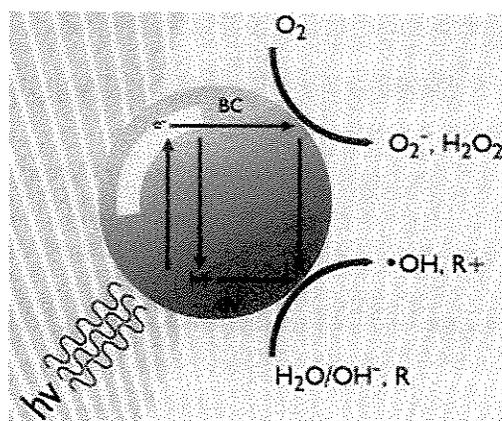
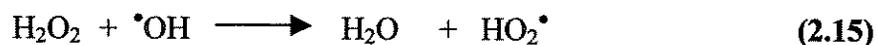
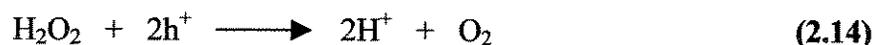


Figura 2.1: Princípios eletrônicos de um processo fotoquímico numa partícula de fotocatalisador.

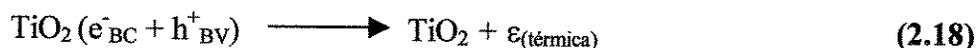
BV: Banda de valência; BC: banda de condução.

h^+ / e^- : par elétron-lacuna; $h\nu$: radiação externa.

Estudos recentes têm demonstrado que o mecanismo de degradação não se dá apenas via $^{\bullet}\text{OH}$, mas também através de outras espécies radicalares derivadas do oxigênio, formadas pela captura de elétrons foto gerados:



A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna o qual resulta na liberação de calor segundo a equação:



A aplicação da fotocatalise heterogênea teve sua origem na década de setenta, quando pesquisadores, visando produzir combustíveis a partir de materiais baratos, transformando energia solar em química, começaram a desenvolver pesquisas em células fotoeletroquímicas (Nogueira & Jardim, 1998). Mas esta tecnologia teve seu reconhecimento em relação à sua aplicabilidade para remediação ambiental apenas em 1983, através do trabalho de Pruden e Ollis (1983), quando foi demonstrada a mineralização de clorofórmio e de tricloroetileno através de irradiação em suspensão de TiO_2 .

Desde então, é crescente o interesse de diversos grupos de pesquisa em todo o mundo neste método de destruição de poluentes, dada a sua aplicabilidade. Entretanto, para que esta tecnologia atinja níveis de comercialização, são necessárias ainda pesquisas envolvendo uma maior gama de compostos e misturas, e principalmente, a superação do problema de ampliação de escala. Na literatura, podem ser encontrados poucos trabalhos sobre degradação fotocatalítica aplicada a chorume de aterros sanitários. Os principal trabalho encontra-se a seguir:

Cho et al. (2002) estudaram a oxidação fotocatalítica de chorume em diversos valores de pH e diferentes concentrações de catalisador. Para tal estudo, utilizaram um reator de bancada operando em batelada, no qual o catalisador TiO_2 (P-25 Degussa, com 70% anatase e 20 nm)

misturado no efluente foi iluminado com uma lâmpada ultravioleta ($\lambda = 254 \text{ nm}$ e irradiância de 21 W cm^{-2}). Partindo de uma solução com 3000 mg L^{-1} de TiO_2 , observaram que a maior remoção de DQO e COT ocorreu em pH 4, enquanto que o nitrogênio amoniacal foi melhor removido em pH alcalino. Os autores atribuíram o fato da alta remoção de matéria orgânica se processar em pH 4 à baixa concentração de carbonos inorgânicos na forma de carbonatos, os quais inibem o processo fotocatalítico devido à competição por radicais OH. Na etapa de testes com diferentes concentrações do catalisador, constataram que as taxas de degradação aumentam com o aumento da concentração de TiO_2 , até o valor de 8000 mg L^{-1} , a partir do qual o aumento da concentração não surtiu mais efeito. Isto provavelmente foi causado devido aos efeitos de espalhamento e interceptação da luz nas partículas mais próximas da fonte de radiação.

2.3 – Processos fotoeletroquímicos e processos conjugados

Levando em consideração o grau de complexidade e recalcitrância de muitos efluentes, principalmente o chorume, e objetivando obter processos mais eficazes ou viáveis, diversos pesquisadores têm desenvolvido associações entre diferentes tipos de tratamento, tais como os físico-químicos, biológicos e oxidativos avançados. Os principais trabalhos encontrados na literatura envolvendo chorume encontram-se a seguir.

Bekbölet et al. (1996) compararam a eficiência de dois fotocatalisadores de TiO_2 : P25 (Degussa – 70% anatase, 30% rutilo) e Hombikat UV100 (Sachtleben Chemie – 100% anatase) para degradar chorume pré-tratado biologicamente. Numa primeira etapa experimental realizada em batelada e sem iluminação, observaram 68% de redução do COT após 5 h em pH 3 com o fotocatalisador Hombikat, enquanto que apenas 23% de redução foi obtido com o P25. Os autores atribuíram os resultados a alta capacidade de absorção do Hombikat, aproximadamente cinco vezes maior que a do P25. Nos experimentos com iluminação usando lâmpada de 500 W, após 5 horas não foi detectada alteração significativa da cor, provavelmente devido à forte absorção de poluentes orgânicos presentes no efluente. Testando a eficiência do sistema em diversos valores de pH e de concentração do fotocatalisador Hombikat, identificaram um ponto ótimo em pH 5 e concentração de 5 g L^{-1} . Em etapa experimental seguinte, foi utilizado um reator com filme de fotocatalisador Hombikat fixo em um tubo de quartzo, em sistema contínuo. Nas condições

similares àquelas do sistema em batelada, obtiveram redução do COT de 90%. A variação de pH inicial não mostrou ser significativa na remoção de cor; entretanto, a maior remoção da DQO (78%) foi observada em pH 5, com desfavorecimento das reações em valores básicos de pH. O fato da pior taxa de degradação fotocatalítica ter sido obtida em pH básico é atribuído à influência de espécies inorgânicas inibidoras, tais como cloreto, fosfato e sulfeto, que são adsorvíveis na superfície do TiO_2 e podem competir com os poluentes orgânicos na reação com radicais OH.

Kim et al. (1997) utilizaram a reação de Fenton fotoassistida para tratar chorume pré-tratado biologicamente. Analisaram o efeito da adição de H_2O_2 e sal de ferro, a influência do pH, a intensidade da radiação ultravioleta e a carga de compostos orgânicos. Verificaram que a degradação dos compostos orgânicos foi fortemente acelerada pelo processo. A taxa de degradação se mostrou dependente da quantidade de H_2O_2 e Fe(II) adicionado, do valor do pH e da intensidade da radiação. Para $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Fe (II) adicionado em pH 3 e relação DQO: $\text{H}_2\text{O}_2 = 1:1$, obtiveram uma remoção superior a 70% de DQO, para uma carga inicial menor que $0,6 \text{ kg m}^3 \text{ h}^{-1}$ e consumo energético de 80 kWh m^{-3} .

Ince (1998) testou a possibilidade de remoção de DQO, COT e halogênios orgânicos em um reator combinando a radiação UV com H_2O_2 e O_3 durante 8 h em pH ácido, utilizando chorume pré-tratado biologicamente. Na análise da DQO (89% de redução), os melhores resultados foram obtidos no sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ com irradiação por lâmpada de UV de baixa pressão, enquanto que através da análise do COT, verificou-se que o sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ permitiu redução de 70%, independente do tipo de lâmpada utilizada. Para a remoção de halogênios orgânicos totais os melhores resultados foram obtidos com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ operando com lâmpada de alta pressão, perfazendo uma redução de 85%. O autor concluiu que os Processos de Oxidação Avançada usando H_2O_2 com ou sem a adição de O_3 e catalisados por lâmpadas UV de alta pressão são muito eficazes para o tratamento terciário de chorume de aterro pré-tratado biologicamente.

Wenzel et al. (1999) desenvolveram um reator para o tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos, via UV/ O_3 , UV/ H_2O_2 e UV/ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$. O sistema, composto por um gerador de ozônio acoplado a um fotoreator de filme delgado foi utilizado para tratar uma solução contendo ácido húmico e um chorume real pré-tratado biologicamente. Variando-se a potência de irradiação e o volume do ozônio injetado, trataram as soluções em sistema de batelada sem

recirculação e em fluxo contínuo com e sem recirculação. Para uma concentração inicial de 430 mg L⁻¹ de Carbono Orgânico Total, alcançaram 89% de degradação em 480 min utilizando UV/H₂O₂ em pH 8,1 e em processo em batelada. Utilizando UV/O₃ obtiveram degradações de 100% de fenóis e hidrocarbonetos policíclicos, 23 a 96% para bifenilas policloradas, mais de 74% para dioxinas e furanos e remoção de COT entre 40 e 57% em pH 3. Entretanto, houve um aumento de subprodutos halogenados, fato atribuído à acidificação do chorume e a alta concentração de íons cloreto e brometo no tratamento com UV/O₃.

Visando estudar a remoção da DQO em chorume de dois aterros municipais novos, Timur et al. (2000) tratando em escala de bancada o efluente em três tipos de reatores – reatores anaeróbios de leito fixo em batelada, reator de leito fixo de fluxo ascendente (“UASB”) e filtro anaeróbio de leito híbrido, observaram melhor desempenho no reator “UASB”, que alcançou taxas de remoção superiores a 90% para tempos de retenção hidráulica entre 1,5 a 10 dias. Concluíram que para atingir os limites exigidos em legislação, é necessária a aplicação de um pós-tratamento no efluente.

Chiang et al. (2001) visando reduzir o custo do tratamento eletrolítico em chorume realizado em experimentos anteriores (Chiang et al., 1995b) utilizaram os pré-tratamentos de coagulação e adsorção para assistir a oxidação eletroquímica. Em eletrólise galvanostática com anodo de Ti/PbO₂ a 10 A dm⁻² em pH 8,2 e adição de 3000 mg L⁻¹ de cloreto conseguiram remoções de 59% na DQO e 79% no amônio. Nas condições experimentais realizadas, verificaram que os melhores resultados foram obtidos nas amostras que o chorume havia sido pré-tratado por coagulação com FeCl₃·6H₂O ou adsorção em carvão ativado. Utilizaram a Cromatografia por Permeação em Gel para investigar a distribuição das moléculas no efluente e observaram seletividade para remoção de espécies orgânicas em relação aos pré-tratamentos. A coagulação química reduziu principalmente as espécies orgânicas de alta massa molecular, enquanto que o carvão ativado foi eficiente para remoção de substâncias orgânicas de baixa massa molecular. Levando em conta que as melhores eficiências de corrente e velocidades de remoção de DQO foram obtidas após pré-tratamento com carvão ativado, os pesquisadores sugerem que o processo eletrolítico é mais eficaz para a degradação de compostos orgânicos de alta massa molecular, característica preponderante em chorume de aterros antigos, normalmente pouco afetados pelos tratamentos biológicos tradicionais.

Bertazzoli & Pelegrini (2002) utilizaram um reator fotoeletroquímico, num sistema em escala piloto, para tratar efluentes fortemente coloridos de difícil biodegradação: efluente da indústria de papel e celulose, obtido na etapa de extração alcalina; efluente simulado de indústria têxtil, preparado com o corante reativo Azul QR e chorume de aterro sanitário. No reator, composto por eletrodos ADE comercial ($70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$) e lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão de 400 W, foi possível obter, aplicando-se $26,5 \text{ mA cm}^{-2}$, redução da coloração em 70, 90 e 65% em até 3 horas para o efluente papelero, têxtil e chorume, respectivamente. Concomitantemente, foram observadas remoções do COT de 35, 25 e 20% e na DQO, foram obtidas remoções superiores a 20%. Os autores propuseram um mecanismo de degradação fotoeletroquímica, ilustrado na Figura 2.2.

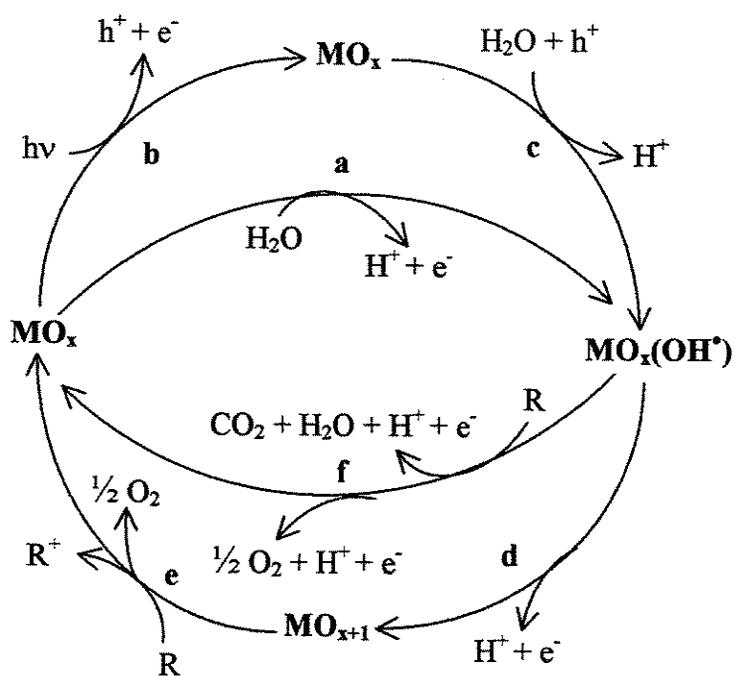


Figura 2.2: Mecanismo de formação dos radicais hidroxila e suas rotas de oxidação de compostos orgânicos (modificada de Bertazzoli & Pelegrini, 2002).

No mecanismo, o processo inicia-se com a eletrólise, ocorrendo a descarga das moléculas de água na superfície do anodo de óxido metálico, MO_x , e forma radicais hidroxila fisicamente adsorvidos, conforme reação (a) da Figura 2.2. Paralelamente, a incidência da radiação com energia $h\nu$ sobre o revestimento do óxido, promove elétrons da banda de valência para a banda de condução, propiciando a separação de cargas, de acordo com a reação (b). Neste caso, h^+

representa uma lacuna que possibilita a descarga anódica da água, conforme (c). As reações (a) e (c) mostram que no processo fotoeletroquímico, a formação de radicais OH ocorre de forma aditiva, o que explica as altas velocidades de degradação de matéria orgânica. Os radicais hidroxila formados podem transformar-se em óxidos superiores (reação (d)), os quais promovem a oxidação seletiva (reação (e)) ou o poluente pode ir diretamente à CO₂ e H₂O (combustão eletroquímica), de acordo com a reação (f). A evolução do oxigênio, um processo competitivo, ocorre nas reações (e) e (f).

Wang et al. (2002) testaram um sistema conjugado composto pelos processos de coagulação e fotoxidação em chorume, objetivando a remoção de cor e DQO. Os autores estudaram os efeitos de diferentes dosagens do coagulante FeCl₃•6H₂O e de oxalato de sódio em diversos valores de pH, assim como a influência do tempo de radiação, proporcionada por uma lâmpada de 250 W de vapor de mercúrio de alta pressão. Os resultados mostraram que a remoção de cor e DQO foram proporcionais à quantidade do coagulante e ao tempo de irradiação e que as reações nos testes sem iluminação foram mais favoráveis em pH 3. Não houve alteração devido ao acréscimo de oxalato de sódio. Para uma amostra com DQO inicial de 5800 mg L⁻¹ O₂, obtiveram 64% de remoção após 4 horas de irradiação em pH 3 com adição de 500 mg L⁻¹ de coagulante.

Silva et al. (2004) utilizaram chorume proveniente de um aterro sanitário do Rio de Janeiro para estudar o desempenho de um sistema conjugado de tratamento, composto por coagulação e floculação, seguido por ozonização e borbulhamento com ar. Para avaliar a remoção de matéria orgânica, testaram as variações de cor, COT, DQO, amônio e metais, enquanto que para avaliar a toxicidade, empregaram quatro diferentes tipos de organismos indicadores. Utilizando 700 mg L⁻¹ de Al₂SO₄ e 3 mg L⁻¹ de polieletrólito catiônico em pH 4,5, obtiveram após 15 min, remoções de 70% da cor, 24% do COT e 27% da DQO. A ozonização do efluente pré-tratado por coagulação-floculação se mostrou eficiente para remoção de cor e DQO (75 e 50%, respectivamente) somente em altas doses do gás, acima de 3000 mg L⁻¹. O borbulhamento do efluente pré-tratado demonstrou que este método foi eficiente para a redução da toxicidade, embora se tenha conseguido uma remoção de aproximadamente 100% após longo tempo, 72 horas de experimento.

Kositzi et al. (2004), aplicaram a fotocatalise homogênea e heterogênea via luz solar para tratar um efluente municipal sintético. Além do TiO₂, tradicionalmente utilizado, usaram como

oxidantes H_2O_2 , peroxidissulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), foto-Fenton ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$) e $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Variaram as concentrações dos reagentes e as combinações dos processos e observaram que houve um significativo efeito sinérgico entre o TiO_2 , o H_2O_2 e o $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ em relação ao TiO_2 atuando isoladamente. Sob as concentrações de 200 mg L^{-1} de TiO_2 e 2000 mg L^{-1} de H_2O_2 , foi obtida remoção de 55% do Carbono Orgânico Dissolvido, enquanto que com 200 mg L^{-1} de TiO_2 e 2000 mg L^{-1} de H_2O_2 e 4300 mg L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ foi obtido 73% de remoção após 5 horas. Nos testes com o processo foto-Fenton, este se mostrou melhor que o TiO_2 para redução da carga orgânica; além disso, a adição de ferrioxalato ao sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ resultou em melhoria adicional no tratamento.

Capítulo 3

Material e Métodos

3.1 - Sistema utilizado

Foi construído um reator fotoeletroquímico de forma cilíndrica, de titânio metálico e revestido internamente com óxidos na proporção de $70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$ (Moraes & Bertazzoli, 2001). O rutênio utilizado na dopagem do eletrodo é responsável pela condutividade da superfície onde ocorre a troca de elétrons para a descarga da água. O tubo cilíndrico constitui o corpo do reator e também funciona como anodo (Figura 3.1, detalhe a), possuindo uma área interna efetiva de reação de 1820 cm^2 . Como característica, o material do anodo possui alto sobrepotencial para evolução de oxigênio, ampliando-se assim, a faixa do potencial de oxidação de espécies orgânicas antes da evolução do O_2 .

O cátodo, também de forma cilíndrica (Figura 3.1, detalhe b), foi construído de tela de titânio e colocado concentricamente ao anodo, a uma distância de 3 mm. Dentro do cátodo, foi inserido um tubo de quartzo de $\varnothing 55\text{ mm}$ (Figura 3.1, detalhe c) e dentro deste, uma lâmpada UV de 102 W com dimensões de $\varnothing 21\text{ mm} \times 970\text{ mm}$. O quartzo, em condições normais, transmite cerca de 93% da radiação ultravioleta. A lâmpada escolhida tem a capacidade, segundo o fabricante, de emitir 38 mW cm^{-2} num meio líquido com 75% de transmitância mínima. Esta lâmpada é do tipo baixa pressão de vapor de mercúrio, que tem como característica a emissão de picos de radiação em 254 nm e 185 nm, conforme o fabricante. O comprimento de onda de 254 nm é considerado como germicida, capaz de inativar a maioria dos microrganismos, principalmente patogênicos, enquanto que em 185 nm há a produção de ozônio (outro poderoso oxidante) e, no caso de águas com alto teor de pureza, a redução do Carbono Orgânico Total. A lâmpada de UV tem seu tempo de vida útil controlada eletronicamente, através de controle eletrônico fornecido pelo fabricante, mostrado na Figura 3.1 - detalhe F.

Nesta configuração, a radiação da lâmpada passa pelo cátodo em forma de tela, pelo efluente e chega ao anodo, catalisando o processo eletroquímico. Isto é possível devido à característica da lâmpada, de emitir radiação em comprimentos de onda inferiores a 380 nm (proporcionando uma energia de “bandgap” adequada ao óxido imobilizado) e também à característica do eletrodo ADE, que pode ser fotoativado.

O catodo é isolado eletricamente do anodo por meio de isoladores e uma película isolante entre as flanges, e o corpo do reator (anodo) é por sua vez isolado do carrinho metálico no qual está sustentado através de espuma isolante. O reator recebe a polarização necessária ligando-se cabos aos contatos elétricos. O reator é fechado em suas extremidades superior e inferior por duas tampas de polipropileno preto irradiado (Figura 3.1, detalhes d). O polipropileno preto irradiado tem a característica de ser praticamente inerte aos raios ultravioleta, não sendo atacado fotoquimicamente e não permitindo a transmissão destes raios.

O efluente a ser tratado é colocado em um reservatório de polipropileno preto irradiado, com volume de 13,30 L (Figura 3.1, detalhe A). Todo o sistema (tubulação + reservatório) tem capacidade de 18 L, sendo este o volume tratado na maioria dos experimentos. O carrinho metálico construído (Figura 3.1, detalhe B) é utilizado para sustentar o reator, o reservatório e o sistema hidráulico, composto de uma bomba centrífuga de polipropileno com selo magnético, com motor de 1,5 HP/3720 rpm de 1,1 kW (Figura 3.1, detalhe C), tubulação de PVC, rotâmetro (Figura 3.1, detalhe D), válvulas e registros. A altura total do sistema incluindo o reator, é de 2,50 m. Dentro do reservatório há uma serpentina de aço-inox para refrigeração do efluente, com entrada e saída na tampa do mesmo. Como líquido refrigerante, foi utilizado água corrente à temperatura ambiente. Foram utilizadas as fontes elétricas: marca Famag modelo RTC/SL de 15V/300A - potenciostática, a fonte marca Faraday de 18V/100A e a fonte de 12V/300A modelo PU21 da Termocontroles Ltda, conforme pode ser observado na Figura 3.1 - detalhe E.

Após os primeiros experimentos, observou-se a formação de espuma. Visando-se resolver este problema, foram realizadas adaptações na tampa do reservatório A (Figura 3.1) e construiu-se um sistema ilustrado na Figura 3.2 – detalhe H, para permitir o retorno da espuma ao reservatório, minimizando as perdas. O reservatório utilizado ilustrado na Figura 3.2 é de polipropileno, furado na sua parte superior, para proporcionar o equilíbrio entre pressão interna e externa ao sistema. Desta forma, a espuma formada na solução sobe através do duto (Figura 3.2, detalhe e) do reservatório A para o reservatório H e retorna por gravidade, ao reservatório A.

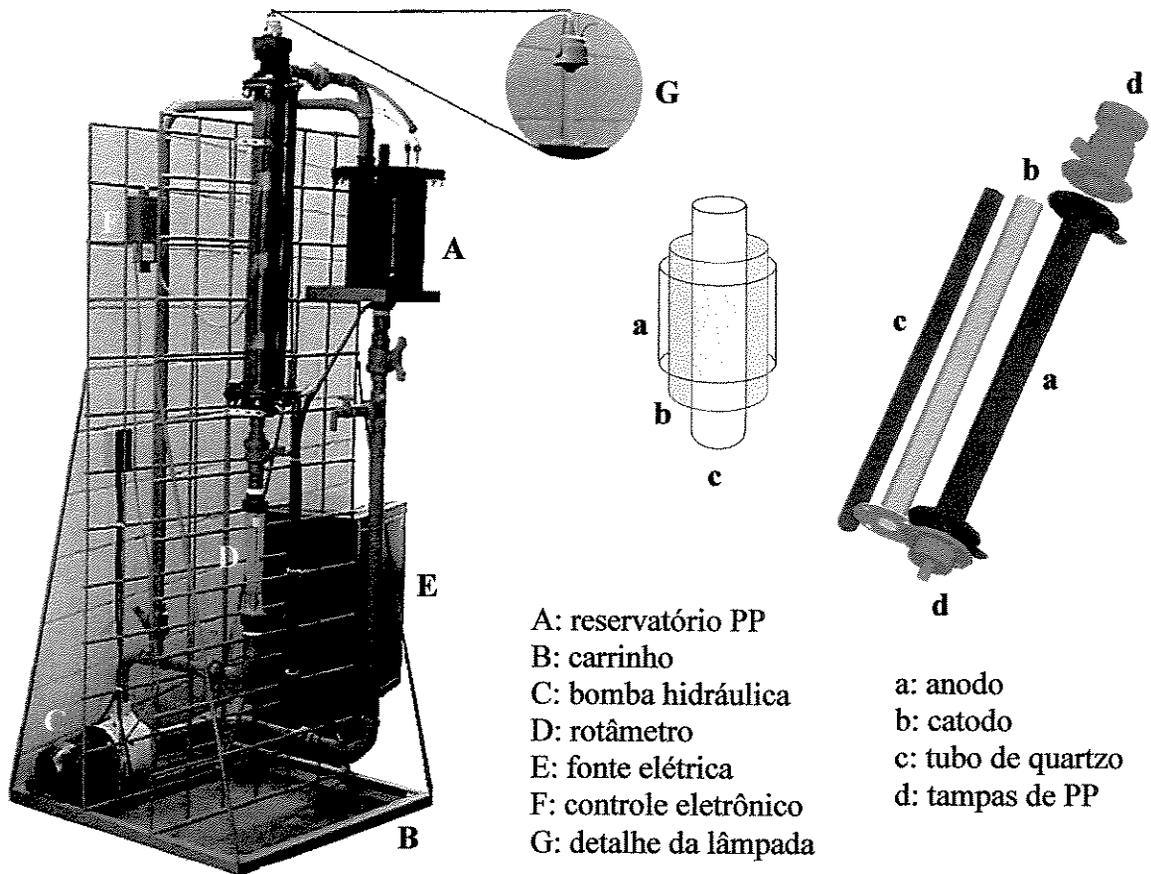
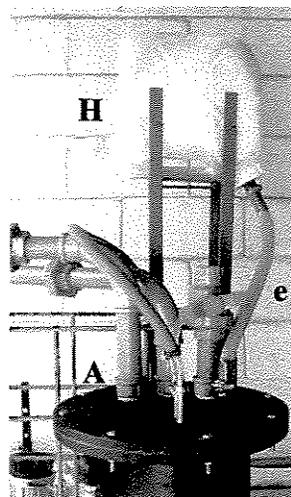


Figura 3.1: Sistema fotoeletroquímico utilizado nos experimentos e diagrama esquemático do reator.



e: duto de ligação
 H: reservatório
 A: reservatório PP

Figura 3.2: Sistema construído para reduzir a perda por espuma formada durante os experimentos.

3.2 - Funcionamento do sistema

Inicialmente colocou-se efluente, em temperatura ambiente, no reservatório, donde foi impulsionado através de todo o sistema pela bomba hidráulica. O fluxo é na direção vertical, com sentido ascendente em relação ao reator, ou seja, o líquido sai pela parte de cima do mesmo, para então retornar novamente ao reservatório. O reator tem volume interno de reação de 1,145 L. A vazão foi mensurada no rotâmetro, sendo controlada pela válvula adjacente a este. O reator foi operado em quatro modos diferentes, a saber:

3.2.1 - *Fotólise*: usando apenas a lâmpada. Neste caso, as variáveis são: vazão da solução e tempo de recirculação.

3.2.2 - *Fotocatálise*: lâmpada iluminando a superfície do eletrodo onde está ancorado o semicondutor. Nesta etapa foram utilizados os eletrodos revestidos com $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$. As extremidades do anodo e do catodo foram interligadas entre si eletricamente (“curto-circuitadas”), visando diminuir a recombinação de cargas através do aumento de escoamento de elétrons. A radiação incide sobre a superfície onde pode ocorrer o processo de fotocatalise.

3.2.3 - *Eletrólise*: eletrólise sem iluminação, apenas impondo uma diferença de potencial ou densidade de corrente entre os eletrodos. Nesta fase, apenas os conjuntos anodo/catodo foram utilizados para identificar a contribuição do processo eletrolítico. O sistema foi operado em corrente constante, para o processo de eletroxidação da carga orgânica. As variáveis foram: potencial, densidade de corrente, vazão da solução e tempo de recirculação.

3.2.4 - *Fotocatálise assistida pela eletrólise*: Nesta etapa experimental, as técnicas da fotocatalise e da eletrólise foram combinadas. O sistema foi operado em potencial ou corrente constante e com potência constante de iluminação para o processo de eletroxidação da carga orgânica. As variáveis foram a vazão da solução e tempo de recirculação.

3.3 - Características do efluente utilizado

As amostras de chorume foram coletadas no aterro municipal de Rio Claro – SP, em uma célula do aterro com aproximadamente quinze anos. Trata-se de um chorume com compostos persistentes de reconhecida difícil biodegradação, característico de células dessa idade. As amostras foram transportadas em recipientes de polietileno de 25 L e armazenadas sob refrigeração a 4 °C até a realização dos experimentos. As características das amostras utilizadas nos experimentos encontram-se na Tabela 3.1. As datas limites entre as estações foram 23/09, 22/12, 21/03 e 21/06.

Tabela 3.1: Características das amostras de chorume utilizadas nos experimentos de eletrólise e eletrólise assistida pela fotocatalise heterogênea.

	Primavera (tipo I)			Verão (tipo II)			Outono (tipo III)			Inverno (tipo IV)		
	Mín	Máx	$\bar{\sigma} \pm \Delta\sigma$	Mín	Máx	$\bar{\sigma} \pm \Delta\sigma$	Mín	Máx	$\bar{\sigma} \pm \Delta\sigma$	Mín	Máx	$\bar{\sigma} \pm \Delta\sigma$
$Abs_{\lambda=400}^*$ (ua)	0,157	0,309	0,245 ± 0,058	0,154	0,316	0,234 ± 0,057	0,223	0,310	0,278 ± 0,023	0,234	0,305	0,279 ± 0,019
COT_1 (mg L ⁻¹)	406	1671	1177 ± 460	956	2354	1536 ± 553	1418	2224	1874 ± 247	1418	2119	1702 ± 212
DQO_1 (mg L ⁻¹ O ₂)	848	2384	1850 ± 626	1272	2624	1961 ± 607	1410	2122	1833 ± 217	1608	2588	2163 ± 272
$Amônia_1$ (mg L ⁻¹)	300	1780	1100 ± 570	1060	1380	1260 ± 174	1570	1872	1701 ± 125	----	----	----
$Cloro_1$ (mg L ⁻¹)	----	----	----	2240	3200	2780 ± 394	2440	2760	2632 ± 125	----	----	----
$Condutivid_1$ (mS)	9,96	20,30	16,64 ± 4,03	13,67	19,50	16,40 ± 2,36	14,4	17,59	16,20 ± 0,80	7,94	21,10	16,12 ± 3,44
pH_1	8,14	8,58	8,34 ± 0,14	7,71	8,56	8,13 ± 0,34	7,74	8,39	8,16 ± 0,14	7,89	8,63	8,32 ± 0,22

* amostras diluídas 5 vezes

3.4 - Procedimento analítico

Para as determinações dos parâmetros propostos, foram utilizados os seguintes procedimentos analíticos:

Cor: a mudança de coloração do efluente foi determinada através de medições de absorvância em espectrofotômetro de UV-VIS da Shimadzu modelo UV-1601PC. As amostras foram diluídas 5 vezes em água desionizada. Foram realizadas, em todos os experimentos, leituras de 190 a 800 nm e como o espectro do chorume não apresentou picos de absorvância, escolheu-se, para efeitos de análise, o comprimento de onda de 400 nm para fazer as leituras comparativas de absorvância.

Espectro da lâmpada UV - Para a caracterização da lâmpada da ultravioleta utilizada no reator, utilizou-se o espectrofotômetro de rede de diodo da HP modelo 8452. O espectro obtido pode ser observado na Figura A1 do Apêndice A.

Irradiância: Para a determinação da irradiância da lâmpada UV, utilizou-se o radiômetro VLX 3W da Cole Parmer. As determinações foram realizadas em 254, 312 e 365 nm, colocando-se os sensores junto à lâmpada UV, na borda externa do tubo de quartzo e junto ao cátodo. Os dados obtidos encontram-se na Tabela A1 do Apêndice A.

Carbono Orgânico Total: Nesta análise mede-se o carbono organicamente ligado. O teste consiste em injetar uma quantidade conhecida de amostra num forno de alta temperatura com atmosfera altamente oxidante. O carbono orgânico é oxidado para CO₂, cuja quantidade é medida através de um analisador infravermelho. A redução deste valor está relacionada à fração dos compostos orgânicos que foi mineralizada. A análise foi feita em equipamento da Shimadzu TOC-5000 APC, na temperatura de combustão de 680°C. As amostras foram diluídas 5 vezes utilizando-se água desionizada.

Toxicidade Aguda: Este ensaio é feito com microcrustáceos *Daphnia similis*. O nível de toxicidade é avaliado ao longo do tempo através da contagem de indivíduos imobilizados após 48 horas por unidade de volume.

Demanda Química de Oxigênio (DQO): A DQO é um termo geral para o estudo da concentração de componentes orgânicos de uma mistura. Durante o tratamento da mistura os componentes orgânicos podem ser removidos por meio de degradação, resultando em redução dos valores de DQO. A análise foi realizada em digestor da Hach modelo 45600 conjuntamente com o espectrofotômetro da Hach modelo DR/2010 utilizando-se do sistema da digestão em refluxo fechado. Este teste mede a quantidade de matéria orgânica na solução. O oxigênio equivalente da matéria orgânica é oxidado por Cr(VI) em meio ácido, que por sua vez reduz-se para Cr(III). O oxidante usado é o dicromato de potássio na presença de um catalisador de sulfato de prata. O resultado é expresso em concentração em massa de oxigênio consumida na oxidação da matéria orgânica. Para o teste, inicialmente, em um tubo contendo 40 mg de HgSO₄ da Synth, foi colocado 2,5 mL de solução H₂SO₄/Ag₂SO₄ (Ecibra e Fluka respectivamente). Em seguida, colocou-se 0,3 mL de água destilada, 0,5 ml de solução 0,017 mol L⁻¹ de Dicromato de Potássio da Ecibra, 1,5 mL de água destilada e 0,5 mL da amostra.

Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅): Esta determinação envolve a medida do oxigênio dissolvido usado por microrganismos na oxidação bioquímica, ou seja, a quantidade de oxigênio necessária para estabilizar a matéria orgânica. O teste requer diluições sucessivas para assegurar a quantidade de nutrientes e oxigênio necessários à digestão biológica pela população de microrganismos. O período de incubação é de cinco dias a 20 °C. O resultado é expresso em concentração em massa de oxigênio baseado na diferença de concentração ao longo de cinco dias.

Metais: realizada por espectrofotometria de absorção atômica com o equipamento da Perkin-Elmer 3810. Os padrões são feitos a partir de diluições de soluções de 1000 mg L⁻¹ da Merck dos correspondentes metais. Quando realizadas medidas do teor de metais através de Espectrofotômetro de Absorção Atômica, foram verificadas interferências e falta de reprodutibilidade das leituras, devido provavelmente à formação de complexos metálicos no chorume. O processo de digestão recomendado para amenizar este tipo de interferência demanda tempo excessivo, o que poderia comprometer os prazos para término deste trabalho. Optou-se então pela realização das análises em laboratório particular.

Medida de pH: medida efetuada através do medidor de pH da Analion modelo PM 600.

Medida de Temperatura: realizada por meio de um termômetro de mercúrio marca Incoterm, com divisão mínima de 1 °C.

Medida de condutividade: determinada através de condutivímetro da Orion modelo 115, com célula de condutividade Orion modelo 011050.

Medida de amônia: determinada utilizando-se eletrodo de íon seletivo da Orion modelo 95-12 acoplado ao medidor de pH da Analion modelo PM 600. Neste tipo de medida, a amônia dissolvida na amostra passa através da membrana do eletrodo e se dissolve na solução interna do mesmo, que contém cloreto de amônio, até que a pressão parcial de amônia seja igual em ambos os lados da membrana. Como a pressão parcial da amônia é proporcional a esta concentração, tem-se a leitura. Inicialmente, confeccionou-se curva de calibração utilizando a solução padrão de cloreto de amônio marca Orion cat. 951006. Em amostras de 50 mL de chorume, sob moderada agitação, e com o eletrodo imerso na amostra, adicionou-se 1 mL da solução de ajuste de força iônica Orion cat. 951211, lendo-se o valor em mg L^{-1} de NH_3 diretamente no medidor.

Medida de cloreto: realizada através do Método do tiocianato de mercúrio, utilizando-se espectrofotômetro da Hach modelo DR/2010. Neste método, o cloreto presente na amostra reage com o tiocianato de mercúrio para formar cloreto de mercúrio e libera íon tiocianato. Com a adição de cloreto férrico, estes íons tiocianato reagem e formam o complexo de tiocianato férrico, da cor laranja. Como a quantidade deste complexo é proporcional à concentração de cloreto, tem-se através da medida de absorvância em 455 nm, a leitura de cloreto. Tomando-se 25 mL de amostra, adicionou-se 2 mL de solução de tiocianato de mercúrio da Hach cat. 22121-29, 1 mL de íon férrico da Hach cat. 22122-42, agitou-se e após 2 min foi realizada a leitura no espectrofotômetro.

Medida de elementos químicos depositados no catodo: realizado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) através do equipamento Jeol JXA 840 acoplado a um sistema de Varredura por Energia Dispersiva (“EDS”) calibrado com padrão de cobre. Foram realizadas medidas de cinco pontos ao longo do catodo.

A massa dos reagentes foi determinada em balança analítica da Bosh-Wägesystem D-72147 e todos os reagentes utilizados foram em grau analítico. As análises foram realizadas segundo recomendadas no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1995).

As análises de Toxicidade Aguda e DBO₅ foram em laboratórios privados, por impossibilidade de realização destes testes nos laboratórios do Departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp.

3.5 – Procedimento experimental

Em todos os experimentos, foram realizadas retiradas de amostras em tempos pré-determinados, aproximadamente 70 mL, e armazenadas em recipientes de polietileno para posterior análise dos parâmetros propostos. Também, em todos os casos, o efluente foi homogeneizado através de recirculação no próprio sistema antes do início dos testes. Após cada série de 16 experimentos, o reator foi limpo através de recirculação de solução de HNO₃ 10%. Nas fases experimentais descritas a seguir, exceto citação contrária, utilizou-se 18 L de chorume nos testes.

Preliminarmente, realizou-se a caracterização da lâmpada UV utilizada nos experimentos.

Ainda em caráter preliminar, visando uma caracterização do chorume em relação ao espectro uv-vis, realizou-se medidas de absorção em diferentes graus de diluição. As características do chorume bruto utilizado neste teste encontram-se listadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Características do chorume bruto utilizado nos testes para verificação do espectro uv-vis e experimentos complementares

<i>COT</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>DQO</i> (<i>mg L⁻¹ O₂</i>)	<i>Amônia</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>Cloreto</i> (<i>mg L⁻¹</i>)	<i>DBO</i> (<i>mg L⁻¹ O₂</i>)	<i>Condutividade</i> (<i>mS</i>)	<i>Dureza</i> (<i>mg L⁻¹</i> <i>CaCO₃</i>)	<i>pH</i>
653	1224	1685	1960	460	15,52	1000	8,71

Inicialmente, na primeira etapa experimental, foram aplicados os processos fotolítico e fotocatalítico, conforme descrito nos itens 3.2.1 e 3.2.2. Foram determinadas as reduções de cor, do COT e da DQO.

Na segunda etapa experimental, visando verificar a influência da vazão de recirculação no tratamento do chorume, foram testados os valores de 300, 1000, 2000 e 3000 L h⁻¹ nas densidades de corrente de 13, 25, 39, 48, 78, 90 e 116 mA cm⁻². Os parâmetros analisados foram a cor, o COT e a DQO.

Uma vez estudada a influência da vazão, numa terceira etapa experimental, verificou-se a influência da densidade de corrente em vazão constante. Foram realizadas eletrólises e eletrólises assistidas por fotocatalise heterogênea, testando-se as densidades de corrente de 13, 25, 39, 48, 78, 90 e 116 mA cm⁻² em vazão de 2000 L h⁻¹ e analisando-se os mesmos parâmetros anteriormente citados.

A seguir, com o intuito de estudar a influência da carga orgânica no tratamento do chorume, foram realizadas eletrólises a 2000 L h⁻¹ na densidade de corrente de 116,0 mA cm⁻² e 48 mA cm⁻² de amostras de chorume bruto e diluídas nas proporções de 3:1, 1:1 e 1:3 (v/v) chorume/água destilada, com a condutividade das amostras diluídas constante e igual a amostra de chorume bruto através do ajuste com o eletrólito K₂SO₄. Foram analisados a cor, o COT, a DQO, cloreto e amônia.

Também, realizou-se experimentos de eletrólise a 2000 L h⁻¹ e 116 mA cm⁻² com borbulhamento de oxigênio no reservatório, objetivando-se verificar uma possível melhora no tratamento. Foram analisados a cor, o COT, a DQO, cloreto e amônia.

Visando verificar a influência da quantidade de cloreto no tratamento do chorume, foram testadas as adições de 0,05 mol L⁻¹ de K₂SO₄ + 0,05 mol L⁻¹ de KCl e de 0,05 mol L⁻¹ de K₂SO₄ + 0,15 mol L⁻¹ de KCl na densidade de corrente de 116 mA cm⁻² e 2000 L h⁻¹. Foram analisados a cor, o COT, a DQO, cloreto e amônia.

Com o objetivo de se diminuir a turbulência e a emulsificação no sistema, nas fases experimentais seguintes, não utilizou-se o circuito hidráulico “by-pass” do reator, de modo que todos os testes a seguir foram realizados com 15 L de chorume.

Visando estudar a influência da adição do fotocatalisador dióxido de titânio (TiO₂) no tratamento do chorume, foram realizadas fotocatalises a 300 e a 2000 L h⁻¹, utilizando-se as

concentrações de 100, 500 e 1000 mg L⁻¹. Utilizou-se o fotocatalisador Titanoxid da Degussa, com as seguintes características:

- Tamanho da partícula: 20 - 30 nm
- Área superficial: 50 ± 15 m² g⁻¹
- Forma cristalina com 70% anatase e 30% rutilo

Também, realizaram-se eletrólises assistidas por fotocatalise heterogênea a 116,0 mA cm⁻² e 48,0 mA cm⁻² em 2000 L h⁻¹, empregando 500 mg L⁻¹ de TiO₂, utilizando-se a lâmpada UV e sem a utilização da mesma.

Determinadas as condições otimizadas de vazão de recirculação e concentração do TiO₂, foram realizados experimentos visando comparar os diferentes tipos de processos. Foram aplicados os processos: fotocatalítico com TiO₂, o processo eletrolítico apenas, o processo fotocatalítico sem o TiO₂ juntamente com o processo eletrolítico e o uso do TiO₂ juntamente com o processo eletrolítico.

Além disso, investigou-se a influência da potência UV por meio da realização de experimento de eletrólise assistida por fotocatalise heterogênea a 116,0 mA cm⁻² e 2000 L h⁻¹ utilizando-se duas lâmpadas ultravioleta.

Foi eleito o TiO₂ como catalisador porque entre os semicondutores empregados em fotocatalise, o dióxido de titânio sob a forma de pó é um dos mais utilizados, além de possuir várias propriedades interessantes, tais como possibilidade de ativação por luz solar, estabilidade fotocatalítica, insolubilidade em água, estabilidade química numa ampla faixa de pH, possibilidade de imobilização em sólidos, baixo custo e ausência de toxicidade (Hoffmann et al., 1995; Ziolli & Jardim 1998).

As amostras submetidas ao tratamento com TiO₂ foram submetidas à centrifugação (centrífuga Fanen, modelo 206/1) em 3000 rpm por 75 min e foi utilizado o sobrenadante para as análises propostas. Alternativamente, as amostras foram filtradas a vácuo utilizando-se filtro de Nylon 66 de 0,45 µm da Supelco. No entanto, as amostras submetidas à filtração apresentaram seus valores iniciais alterados em relação às amostras brutas e às centrifugadas sem a adição de TiO₂ (amostras de controle), tanto para absorvância quanto para as análises de COT e DQO. Além disso, a variação dos valores das amostras tratadas filtradas se deu de modo irregular, com elevado erro aleatório. Provavelmente, o processo de filtração reteve a matéria orgânica presente

no chorume; também, no caso das amostras tratadas, isto ocorreu devido a não reprodutibilidade das condições de filtração, já que devido ao alto grau de impregnação da solução do filtro, este teve que ser limpo e/ou trocado praticamente para cada amostra filtrada. Como o objetivo é verificar a contribuição do TiO_2 no tratamento, exceto menção contrária, todos os dados destas três últimas fases experimentais se referem às amostras submetidas à centrifugação.

Capítulo 4

Resultados e discussão

4.1 – Caracterização da lâmpada ultravioleta

A caracterização da lâmpada ultravioleta utilizada nos experimentos de fotólise e fotocatalise demonstrou que a mesma apresenta, na região do UV, picos de emissão em 254, 312 e 365 nm (UV-C, UV-B e UV-A respectivamente), como pode ser observado na Figura A1 do Apêndice A. Embora o fabricante afirme que a lâmpada seja do tipo baixa-pressão, o fato de emitir picos de radiação em diversos comprimentos de onda na região do ultravioleta conferem a esta lâmpada características de tipo média pressão de vapor de mercúrio.

Medidas de radiância por meio de radiômetro evidenciaram que apenas em 254 nm a lâmpada irradia $38,0 \text{ mW cm}^{-2}$. Em 312 e 365 nm a lâmpada apresentou irradiância de 3,0 e $1,2 \text{ mW cm}^{-2}$ respectivamente. Isto corrobora a característica germicida da lâmpada. É bem conhecido da literatura que o maior efeito germicida dos raios ultravioleta é obtido entre 250 e 260 nm, acontecendo uma abrupta diminuição deste efeito a partir de 290 nm em direção ao visível. Constatou-se também, conforme Tabela A1, que devido ao modo como foi construído o sistema, aproximadamente 10% da radiação UV da lâmpada alcança o efluente nos três comprimentos de onda medidos, já que a irradiância varia em função do inverso do quadrado da distância.

4.2 – Caracterização do chorume em relação ao espectro uv-vis

Preliminarmente, varreduras de amostras de chorume em espectrofotômetro mostraram que a diluição resultou em mudança no espectro, em direção aos menores valores de comprimento de onda, conforme pode ser observado na Figura 4.1. A forte absorção até 600 nm indica que

substâncias que absorvem na região do visível e do ultravioleta ($\lambda \leq 400$ nm), tais como aromáticos, por exemplo, estão presentes no chorume (Bekbölet et al., 1996).

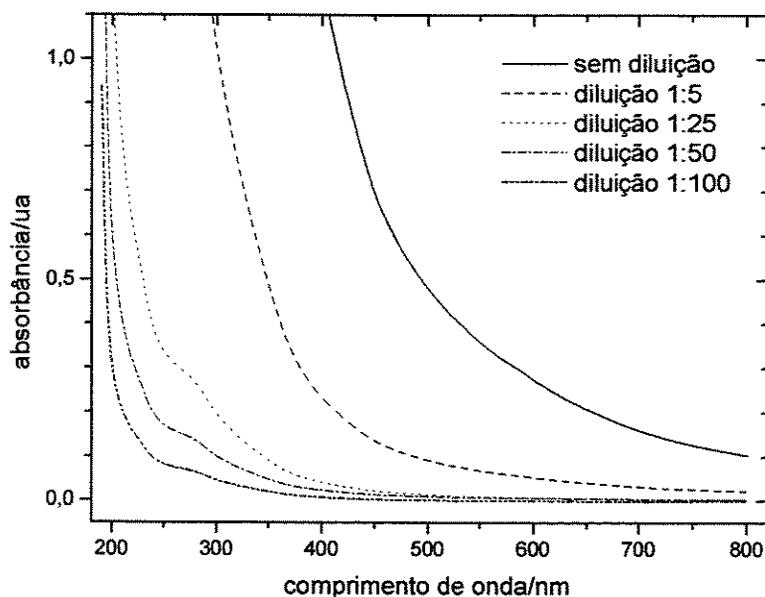


Figura 4.1: Absorbância em função do comprimento de onda para os testes com chorume bruto em diferentes diluições.

4.3 – Aplicação dos processos fotolítico e fotocatalítico

Inicialmente, a aplicação dos processos fotolítico e fotocatalítico em caráter experimental, mostrou que esta forma de tratamento não proporcionou reduções significativas – inferiores a 5% - sobre a remoção da cor, do COT e da DQO. A presença no chorume de substâncias interferentes ao processo fotolítico, tais como carbonatos, podem ter contribuído negativamente. Também, sendo o chorume um efluente com alta absorbância, provavelmente não houve passagem de radiação ultravioleta suficiente para promover as reações de oxidação fotocatalítica na superfície do anodo.

4.4 – Aplicação do processo eletrolítico: verificação da influência da vazão de recirculação

Diante dos resultados acima descritos, decidiu-se então, testar a aplicação do processo eletrolítico, visando verificar a influência da vazão de recirculação sobre os parâmetros

estudados, mantendo-se o valor da densidade de corrente constante. Foram testadas as vazões de 300, 1000, 2000 e 3000 L h⁻¹, para as densidades de corrente aproximadas de 13, 25, 39, 48, 78, 90 e 116 mA cm⁻².

Realizaram-se varreduras em espectrofotômetro entre 190 a 800 nm, a partir das quais obteve-se o valor da absorvância em 400 nm para as amostras. Na Figura A2 do Apêndice A é ilustrado um gráfico da leitura da absorvância em função do comprimento de onda.

Em todos os experimentos com o chorume, observa-se a mesma tendência das curvas do gráfico da Figura A2, onde não há formação de picos em nenhum comprimento de onda dentro da faixa uv-vis e sim apenas o deslocamento de todas as curvas no sentido da redução do valor de absorvância. Isto pode indicar que não está ocorrendo a formação de subprodutos derivados do chorume, e os tratamentos podem estar convertendo os fragmentos de compostos orgânicos, ácidos orgânicos e outras substâncias tóxicas contidas no efluente para CO₂ e água. Em experimentos de eletrólise de chorume, Tsai et al. (1997) constataram, por meio de análise de massa molecular em cromatógrafo por permeação em gel e análises de COT, que moléculas pequenas foram decompostas à CO₂ ou compostos orgânicos voláteis (COV) após o tratamento.

Nas Figuras de 4.2 a 4.5 são mostrados os gráficos obtidos para os valores de corrente testados. Pode ser observado nestes gráficos que a variação da vazão exerceu apenas uma pequena influência na redução percentual da absorvância, sendo calculada uma variação média relativa de 17%. Vale ressaltar que para cada gráfico de redução percentual de absorvância x tempo foram confeccionados gráficos correspondentes para reduções percentuais do COT x tempo (Figuras A3 a A6) e da DQO x tempo (Figuras A7 e A8) mostrados no Apêndice A. Para os experimentos com densidade de corrente 48 mA cm⁻², as amostras se enquadraram como tipo II da Tabela 3.1, enquanto que para 13, 25 e 39 mA cm⁻² as amostras foram do tipo III da Tabela 3.1.

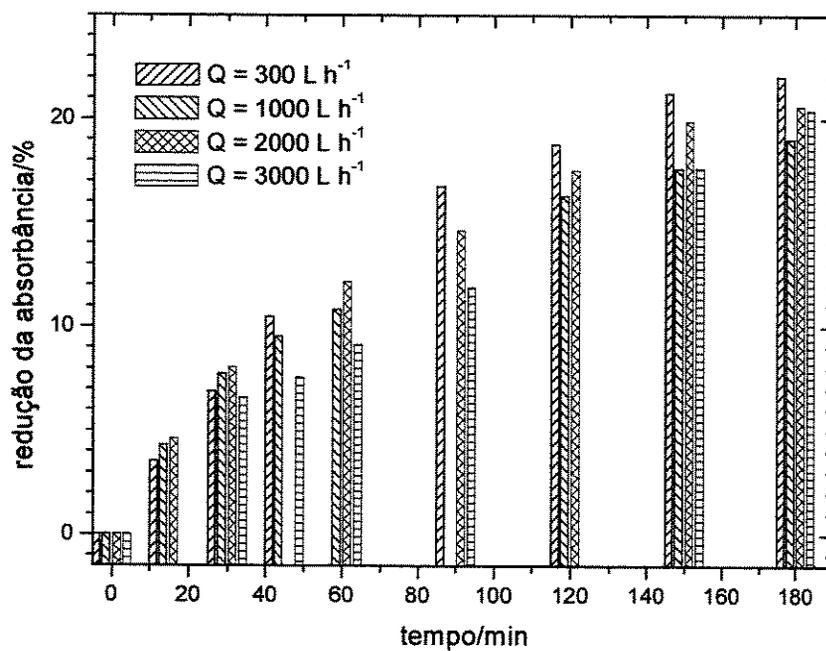


Figura 4.2: Redução da absorvância em função do tempo de eletrólise no chorume.

$\lambda = 400 \text{ nm}$, $J = 13,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_m = 3,25 \text{ V}$.

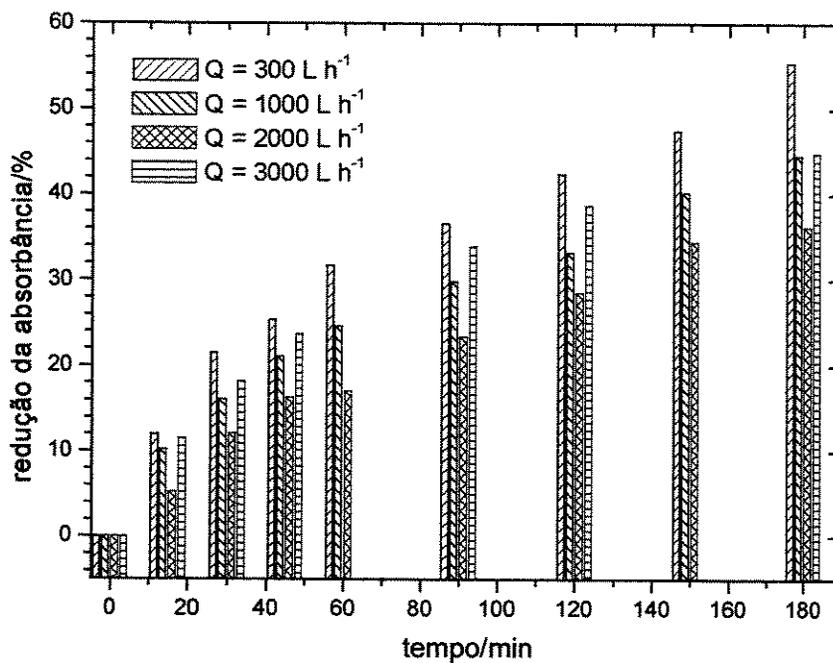


Figura 4.3: Redução da absorvância em função do tempo de eletrólise no chorume.

$\lambda = 400 \text{ nm}$, $J = 25,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_m = 3,79 \text{ V}$.

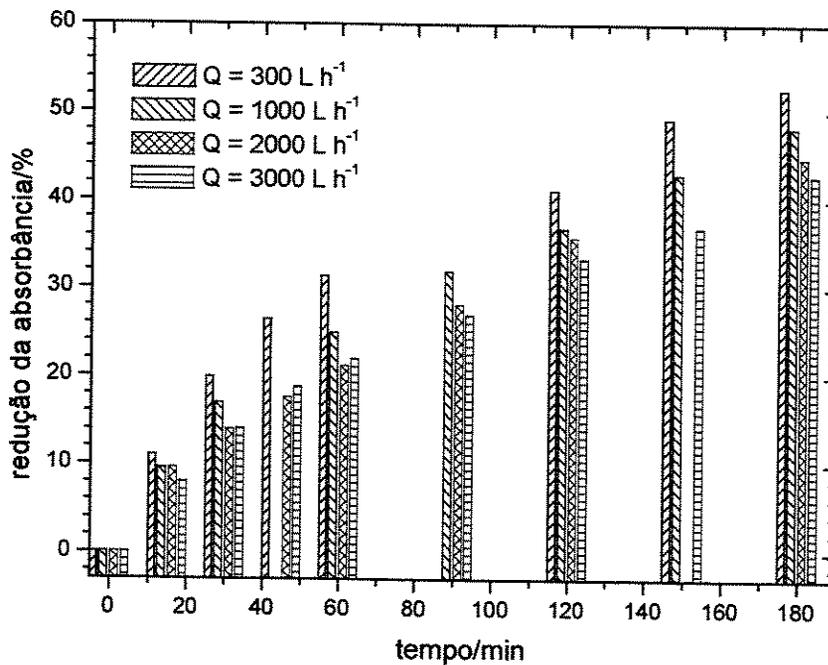


Figura 4.4: Redução da absorvância em função do tempo de eletrólise no chorume.

$\lambda = 400 \text{ nm}$, $J = 39,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_m = 4,55 \text{ V}$.

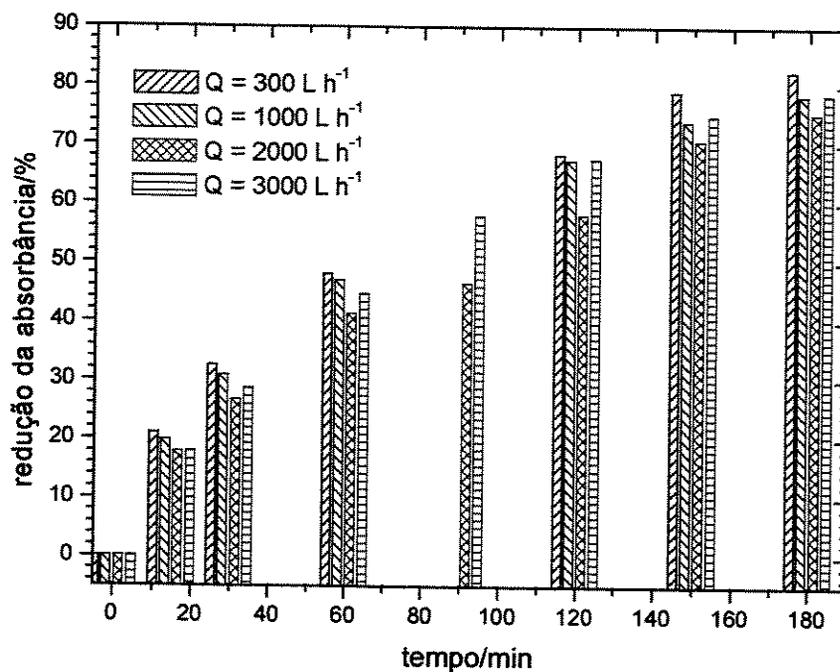


Figura 4.5: Redução da absorvância em função do tempo de eletrólise no chorume.

$\lambda = 400 \text{ nm}$, $J = 48,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_m = 4,29 \text{ V}$.

Como pode ser visto nas Figuras 4.2 a 4.5, à medida que se aumenta o valor da densidade de corrente aplicada, aumenta também o percentual de redução de cor. O mesmo efeito foi constatado para as reduções de DQO e de COT, conforme abordado mais adiante. Enquanto que, por exemplo, para 13,0 mA cm⁻² as remoções de cor situam-se entre 19 e 22%, para 48,0 mA cm⁻² as remoções ficam entre 75 e 83%. Chiang et al. (1995a), Cossu et al. (1998), Tsai et al. (1997) e Thaveemaitree et al. (2003) mencionam que no caso da eletrólise em chorume, o aumento da densidade de corrente acarreta em aumento na produção de cloro/hipoclorito, contribuindo para o aumento da eficiência do tratamento.

Este fato ocorre porque o cloro formado a partir do cloreto presente no chorume, forma ácido hipocloroso, de acordo com a equação:



Sendo um ácido fraco, o HOCl se dissocia parcialmente, produzindo o íon hipoclorito e o íon hidrogênio, conforme a equação:



A quantidade de hipoclorito (OCl⁻) se torna maior em pH acima de 6, enquanto cloro molecular se torna inexistente. Também, enquanto que em pH 7,5 50% do cloro presente está na forma de HOCl não dissociado e 50% na forma de OCl⁻ (a 20 °C), para maiores valores de pH ocorre o aumento da concentração de OCl⁻, com diminuição proporcional da quantidade de HOCl. Assim, na faixa de pH da maioria dos experimentos (7,7 a 9,0) a porcentagem de distribuição do HOCl varia de 50 a 2,9% e a de OCl⁻ varia de 60 a 98%, respectivamente. Portanto, acredita-se que o hipoclorito é o principal agente oxidante neste processo.

4.5 – Aplicação do processo eletrolítico: verificação da influência da densidade de corrente

Considerando-se a observação da pequena variação da cor em função da vazão de recirculação e também a relação direta com a densidade de corrente, decidiu-se realizar experimentos em vazão constante de 2000 L h⁻¹, aplicando-se diferentes valores de densidade de corrente. Este valor de vazão foi escolhido levando-se em consideração o interesse prático de se tratar um maior volume de efluente num menor tempo possível, no caso do uso de um sistema contínuo. Em 2000 L h⁻¹, o reator apresenta o número de Reynolds igual a 5712, estando, portanto, em regime de transição.

Na Figura 4.6 é ilustrado o gráfico da redução da absorbância em função do tempo de eletrólise para os valores de densidade de corrente testados. Nesta, observa-se que com 116,0 mA cm⁻² foi possível remover 86% da cor do chorume em 180 min. Este resultado é expressivo, já que os tratamentos biológicos habitualmente utilizados nestes casos apresentam eficiência limitada para remoção da cor além de demandarem muitos dias de retenção do efluente. Isto já era esperado, visto que os radicais OH produzidos nos processos eletroquímicos têm a propriedade de reagir rapidamente (10⁹ a 10¹² M⁻¹ s⁻¹) e inespecificamente com compostos orgânicos.

Quando realizado o estudo do comportamento das curvas do gráfico da Figura 4.6, constatou-se que todas as curvas apresentaram constante média de velocidade de remoção da cor (k) de segunda ordem, (coeficiente angular do gráfico de Abs⁻¹ x tempo multiplicado pelo volume 18 L sobre a área 1820,87 cm², conforme equação B12 do Apêndice B) com coeficientes de correlação das respectivas retas superiores a 0,99, ou seja, um ajuste considerado bom. Na Figura 4.10 encontram-se os valores de k obtidos.

O comportamento de decaimento de segunda ordem da cor pode ser atribuído à matéria orgânica natural dissolvida, especificamente, aos ácidos húmico e fúlvico caracteristicamente presentes em chorume. As moléculas destes ácidos possuem características aromáticas, hidrofóbicas e de cadeia longa (Lindsey & Tarr, 2000). Segundo Buxton et al. (1988), as reações de radicais hidroxila com alcenos e aromáticos apresentam constantes de reação de segunda ordem.

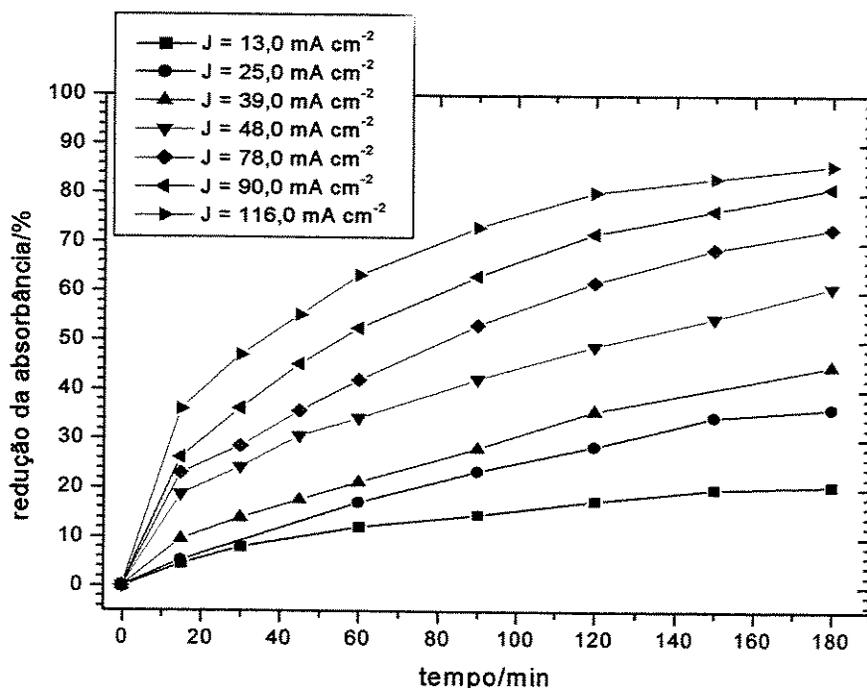


Figura 4.6: Redução da absorbância em função do tempo de eletrólise no chorume.

$$\lambda = 400 \text{ nm}, Q = 2000 \text{ L h}^{-1}.$$

4.6 – Aplicação do processo eletrolítico assistido por fotocatalise: verificação da influência da vazão de recirculação

De modo análogo aos experimentos com eletrólise, aplicou-se o processo eletrolítico assistido pela fotocatalise heterogênea, ou seja, testando-se a influência da vazão de recirculação para diferentes valores de densidade de corrente.

Também para este tipo de processo foi observada uma pequena influência da vazão, de modo que não se considerou justificável, para fins práticos futuros, a realização do tratamento em baixos valores de vazão. Isto pode ser verificado, por exemplo, nas Figuras 4.7 e 4.8. Na Figura 4.8, obteve-se uma variação relativa entre os valores extremos de 17%. Assim como ocorrido anteriormente, a falta de seqüência decrescente das curvas no sentido da redução da absorbância em relação aos valores de vazão é provavelmente devido a diferenças nas densidades de corrente aplicadas, já que as representadas constituem um valor médio.

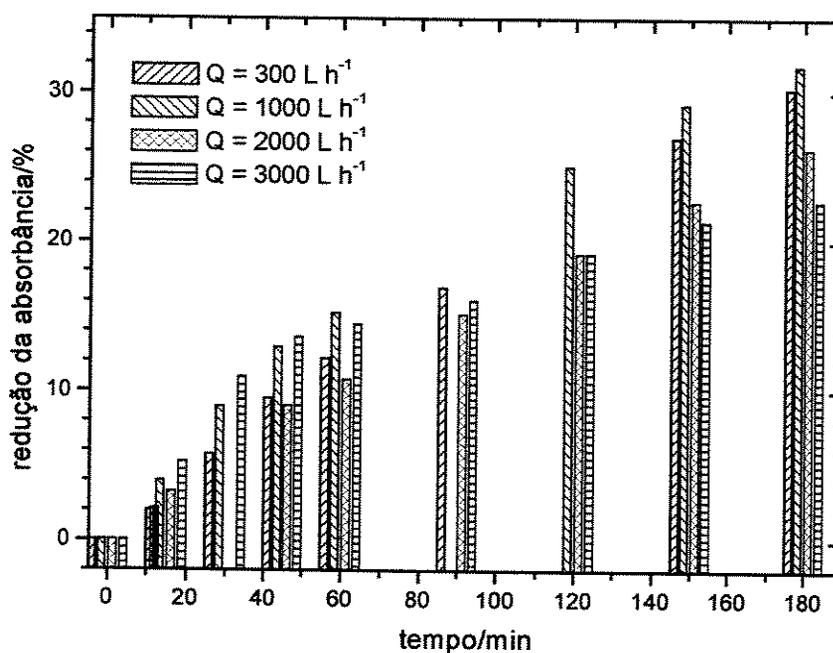


Figura 4.7: Redução da absorvância em função do tempo no processo eletrolítico assistido pela fotocatalise heterogênea no chorume. $\lambda = 400 \text{ nm}$, $J = 13,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_m = 3,08 \text{ V}$.

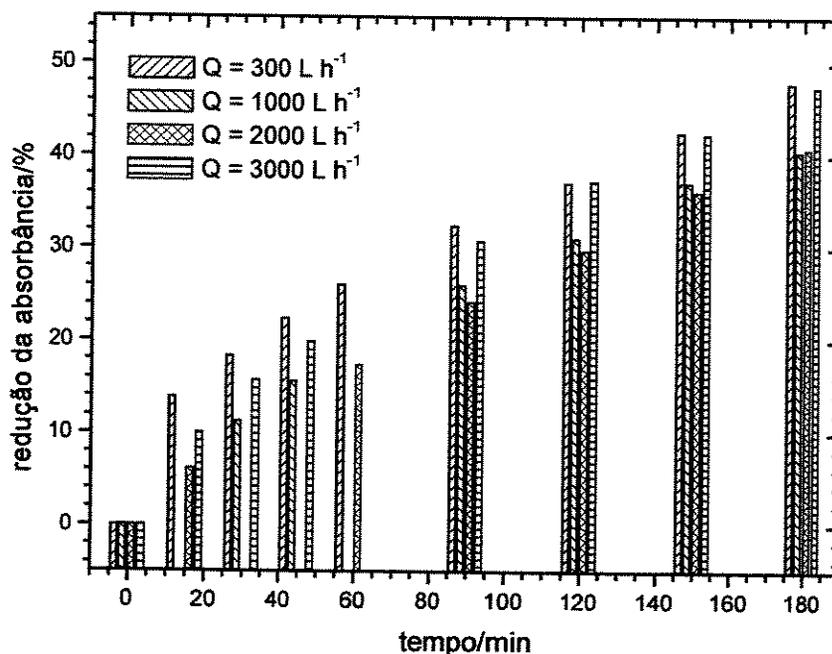


Figura 4.8: Redução da absorvância em função do tempo no processo eletrolítico assistido pela fotocatalise heterogênea no chorume. $\lambda = 400 \text{ nm}$, $J = 39,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_m = 4,43 \text{ V}$.

Segundo Cossu et al. (1998), a não variação na tendência da reação em diferentes vazões mostra que a transferência de massa do reagente da solução para o eletrodo não constitui uma etapa limitante.

Analogamente à análise da absorbância, foram confeccionados gráficos da redução do COT em função do tempo para os valores de densidade de corrente de 13,0, 25,0, 39,0 e 48,0 mA cm⁻² para as vazões de recirculação de 300, 1000, 2000 e 3000 L h⁻¹, tanto para a eletrólise quanto para a eletrólise assistida pela fotocatalise heterogênea. Nas Figuras A9 a A11 do Apêndice A são apresentados os gráficos relativos ao processo eletrolítico assistido pela fotocatalise heterogênea. Nos casos estudados, foi também notado que a variação da vazão exerce apenas uma pequena influência sobre a redução do teor de Carbono Orgânico Total.

4.7 - Aplicação do processo eletrolítico assistido por fotocatalise: verificação da influência da densidade de corrente

Realizou-se então, os experimentos com vazão de recirculação constante em 2000 L h⁻¹, aplicando-se diferentes valores de densidade de corrente.

Na Figura 4.9 é mostrado o gráfico da redução da absorbância em função do tempo para os valores de densidade de corrente em vazão constante. Neste, observa-se que com 116,0 mA cm⁻² foi possível remover 86% da cor do chorume em 180 min, o mesmo percentual de remoção que o obtido para o tratamento eletrolítico apenas. Também, quando comparados os resultados obtidos para os demais valores de densidade de corrente (Figuras 4.6 e 4.9), observa-se comportamento similar. Portanto, para esta situação experimental, a fotocatalise heterogênea não contribuiu para um aumento da eficiência do tratamento. Isto pode ter ocorrido devido à não passagem da luz ultravioleta pelo tubo de quartzo (o qual poderia estar empregnado com um filme), pela baixa radiação incidente (conforme citado anteriormente, apenas em torno de 10% da radiação UV da lâmpada alcança o efluente nos três comprimentos de onda medidos devido à característica construtiva) ou por atenuação proporcionada pela camada de chorume (~3 mm), fazendo com que somente pequena parte da radiação UV chegasse ao anodo, insuficiente para catalisar o processo de oxidação. Também, matéria orgânica, presente no chorume, é conhecida por reduzir a

transmissão de energia em processos baseados em radiação UV, diminuindo a eficiência do tratamento.

Na Figura 4.10, pode ser observado o gráfico da constante aparente de velocidade de remoção da cor em função da densidade de corrente em vazão de 2000 L h^{-1} para os dois processos. Também neste caso, o comportamento cinético foi de segunda ordem, com coeficientes de correlação superiores a 0,99.

Através da análise dos dados, também não se observou diferenças expressivas da constante aparente de velocidade de remoção da cor entre os processos. Em ambos os casos, observa-se que mesmo em 116 mA cm^{-2} há tendência de crescimento do k , ou seja, a capacidade de remoção da cor poderia aumentar em valores maiores de densidade de corrente. Na Figura 4.11, pode se observar a foto da descoloração sofrida pelo chorume após tratamento eletrolítico a $116,0 \text{ mA cm}^{-2}$ e 2000 L h^{-1} .

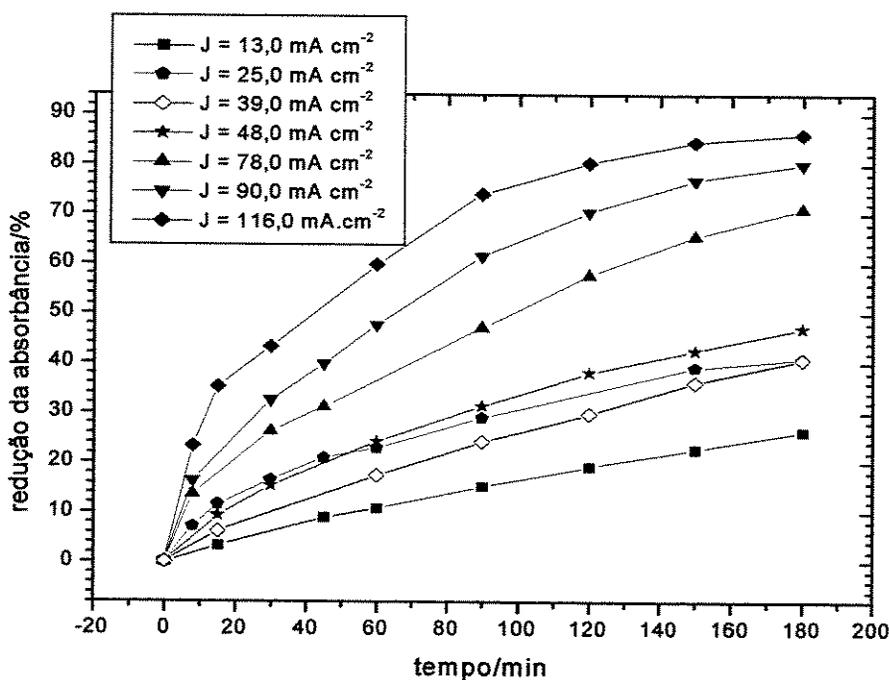


Figura 4.9: Redução da absorbância em função do tempo no processo eletrolítico assistido pela fotocatalise heterogênea no chorume. $\lambda = 400 \text{ nm}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$.

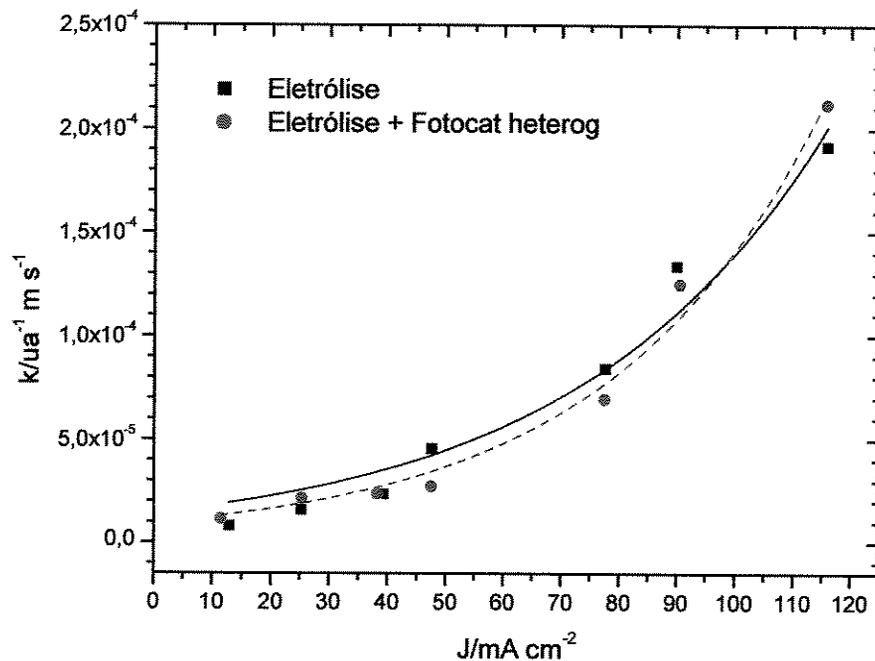


Figura 4.10: Gráfico da constante aparente de velocidade de remoção da cor em função da densidade de corrente. $\lambda = 400 \text{ nm}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$.

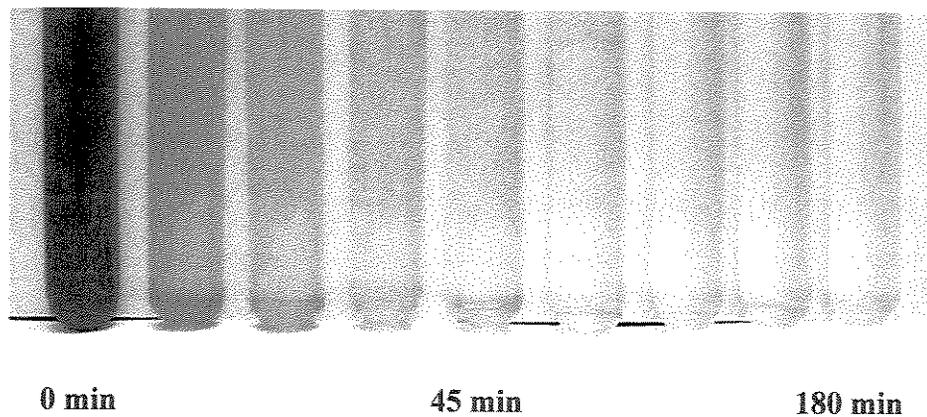
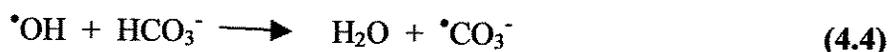
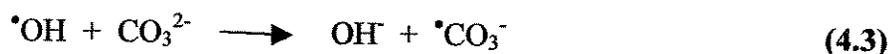


Figura 4.11: Foto da descoloração do chorume no tratamento eletrolítico com $J = 116 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_m = 6,77 \text{ V}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$.

Na Figura 4.12 é mostrado o gráfico da redução do COT em função do tempo de eletrólise para os valores de densidade de corrente utilizados. Observa-se que foi removido 44% do COT em 180 min de processo com $116,0 \text{ mA cm}^{-2}$. É importante salientar que para as mesmas

condições, foi removida 86% da cor, conforme já abordado anteriormente, uma relação de aproximadamente 2:1 entre cor e COT.

No gráfico da Figura 4.13, que ilustra os dados da aplicação do processo eletrolítico assistido pela fotocatalise heterogênea, é observada a mesma tendência do processo eletrolítico: o aumento do percentual de redução do COT com o aumento da densidade de corrente. Comparando-se individualmente as densidades de corrente dos gráficos das Figuras 4.12 e 4.13, não é observada melhora na eficiência do tratamento quando a fotocatalise heterogênea é aplicada, variando a redução do COT dentro de uma margem de aproximadamente 5% na maioria dos casos. Wang et al. (2003) sugere que em processos baseados na oxidação via radicais OH, como é o caso, a diminuição do pH favorece o desempenho das reações de oxidação, já que a presença de sequestradores de radicais, tais como grupos alkil, álcoois terciários, substâncias húmicas, carbonatos e bicarbonatos seria reduzida. O efeito sequestrador do carbonato e do bicarbonato, largamente presente em chorumes, pode ser descrito de acordo com as reações (Pirkanniemi & Sillanpää, 2002):



Como mostrado nas equações acima, a relação molar do $\cdot\text{OH}/\text{CO}_3^{2-}$ e $\cdot\text{OH}/\text{HCO}_3^-$ é 1. Reduzindo o pH do chorume para valor inferior a 4,5, haverá redução do consumo de radical OH causado por carbonato e bicarbonato, aumentando a eficiência do tratamento.

Ambos os processos de eletrólise e eletrólise assistida apresentaram comportamento cinético de segunda ordem, ou seja, calculou-se a constante aparente de velocidade de remoção de COT (k) a partir do coeficiente angular do gráfico COT^{-1} x tempo. Na Figura 4.14 é mostrado o gráfico comparativo para k entre os processos. A partir deste gráfico, não é possível afirmar a relação existente entre as velocidades.

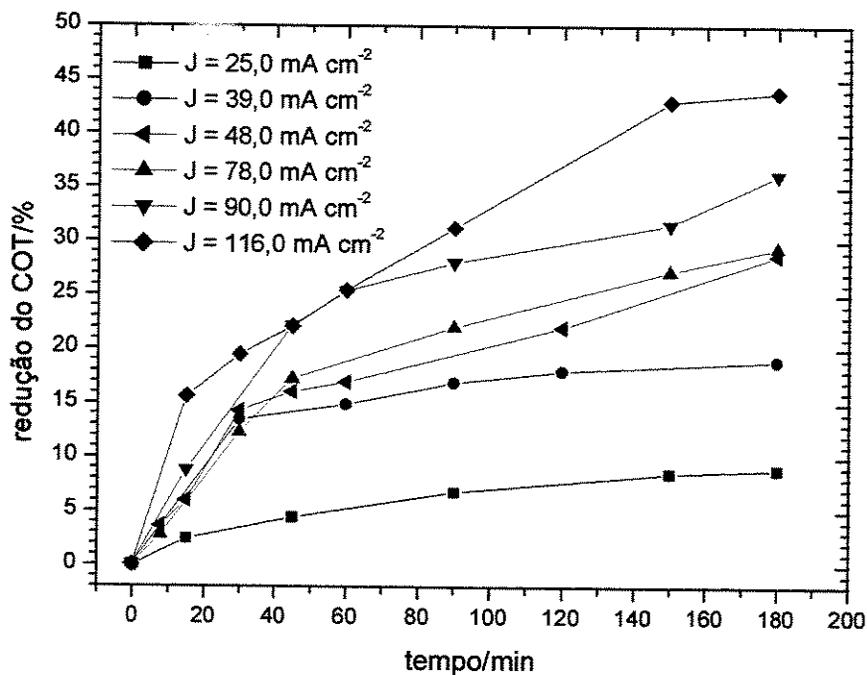


Figura 4.12: Redução do COT em função do tempo no processo eletrolítico $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$

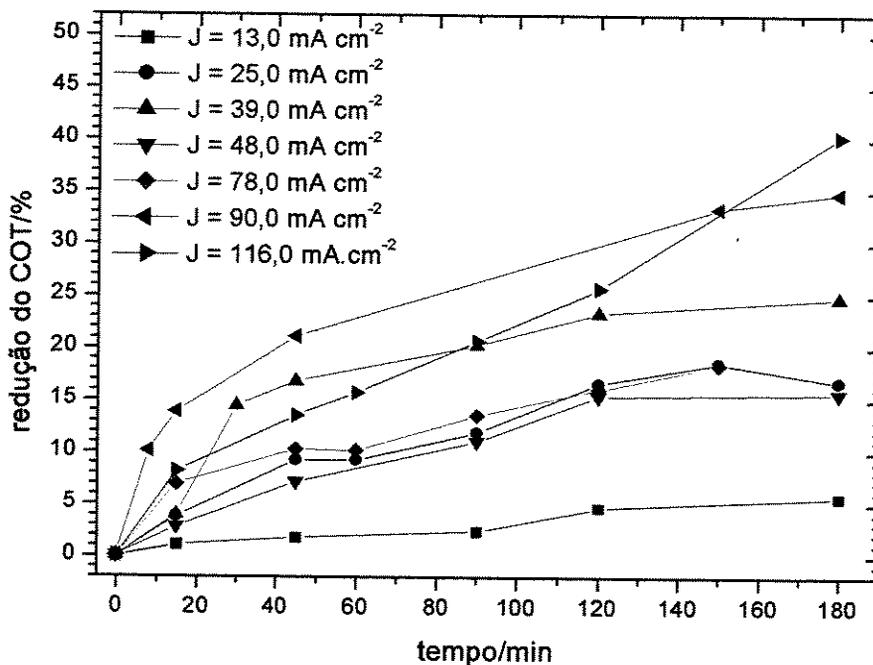


Figura 4.13: Redução do COT em função do tempo para o processo eletrolítico assistido por fotocatalise heterogênea. $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$.

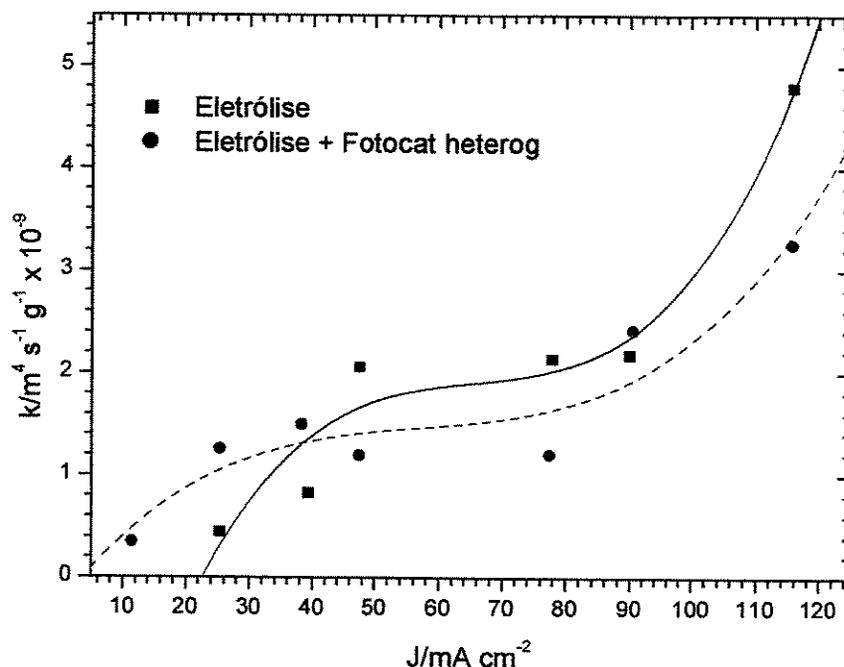


Figura 4.14: Gráfico da constante aparente de velocidade de remoção do Carbono Orgânico Total em função da densidade de corrente, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$.

Quando analisada a DQO nos experimentos com vazão de recirculação constante e diferentes valores de densidade de corrente, observou-se para o tratamento eletrolítico, remoção de 30% da DQO em 150 min de processo com $116,0 \text{ mA cm}^{-2}$, conforme a Figura 4.15. Quando comparada com as análises de cor e COT sob as mesmas condições (Figuras 4.6 e 4.12 respectivamente), constata-se que o sistema apresenta maior dificuldade para remover DQO, demandando tempos maiores para a obtenção de maiores valores de redução. Também, para ambos os processos, o percentual de remoção aumenta com o aumento da densidade de corrente aplicada. Observa-se na maioria dos casos que a velocidade de remoção é maior no início dos experimentos. Este comportamento pode estar relacionado com a presença, em chorumes de aterros antigos, como é o caso, de compostos que são mais facilmente oxidáveis do que outros: compostos com alta massa molecular, tais como ácidos orgânicos, são oxidados inicialmente, restando, para oxidação posterior, substâncias persistentes com baixa massa molecular, tais como compostos halogenados (Cossu et al., 1998).

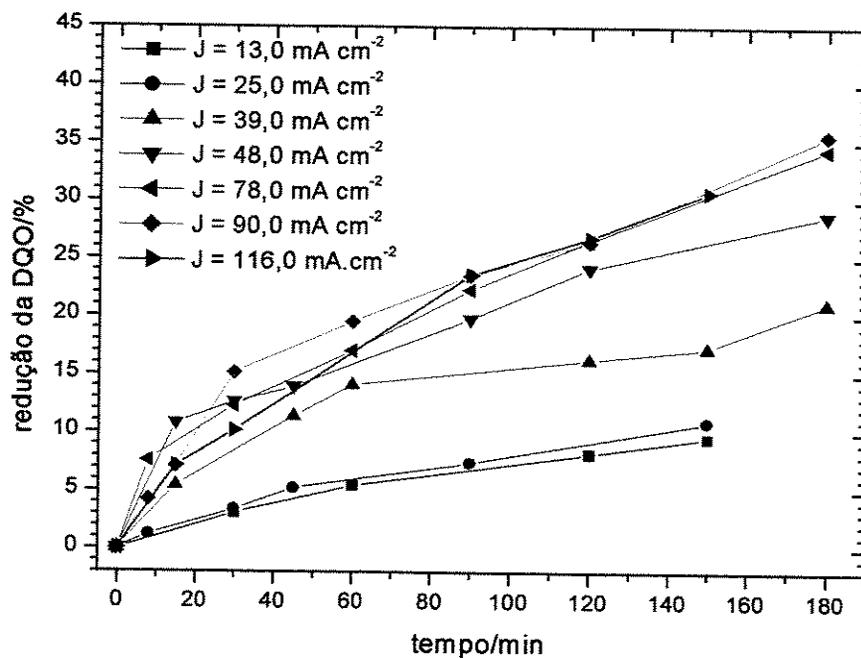


Figura 4.15: Redução da Demanda Química de Oxigênio em função do tempo no processo eletrolítico. $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$.

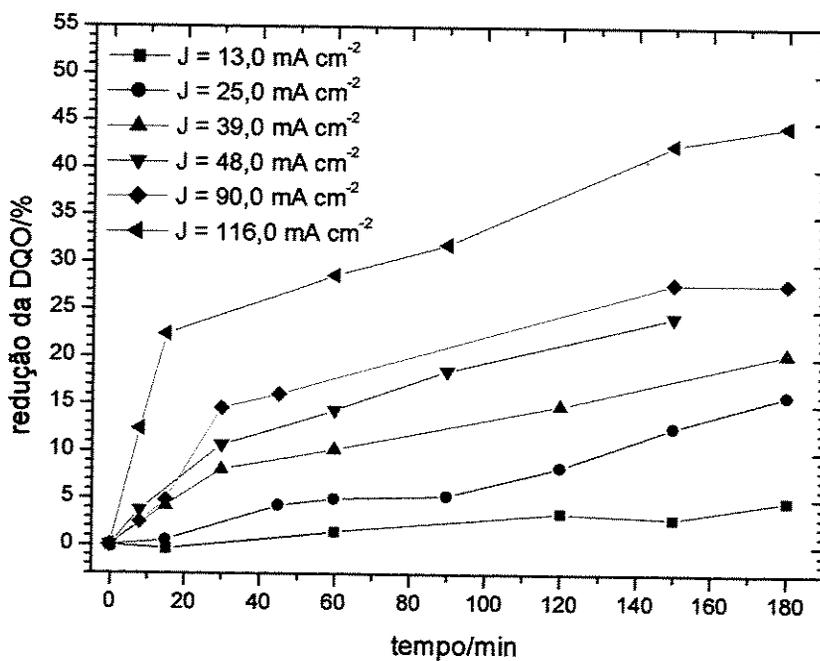


Figura 4.16: Redução da Demanda Química de Oxigênio em função do tempo para o processo eletrolítico assistido por fotocatalise heterogênea. $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$.

O processo eletrolítico, assim como o processo eletrolítico assistido pela fotocatalise (Figura 4.16), apresentou comportamento cinético de segunda ordem para remoção da DQO. Na Figura 4.17 pode ser observado o gráfico que compara a constante aparente de velocidade de remoção da DQO entre os processos, obtidas a partir da regressão dos gráficos de DQO^{-1} x tempo. Também, como no caso do COT, a partir do gráfico da Figura 4.17 não é possível afirmar a relação existente entre as constantes de velocidade de degradação.

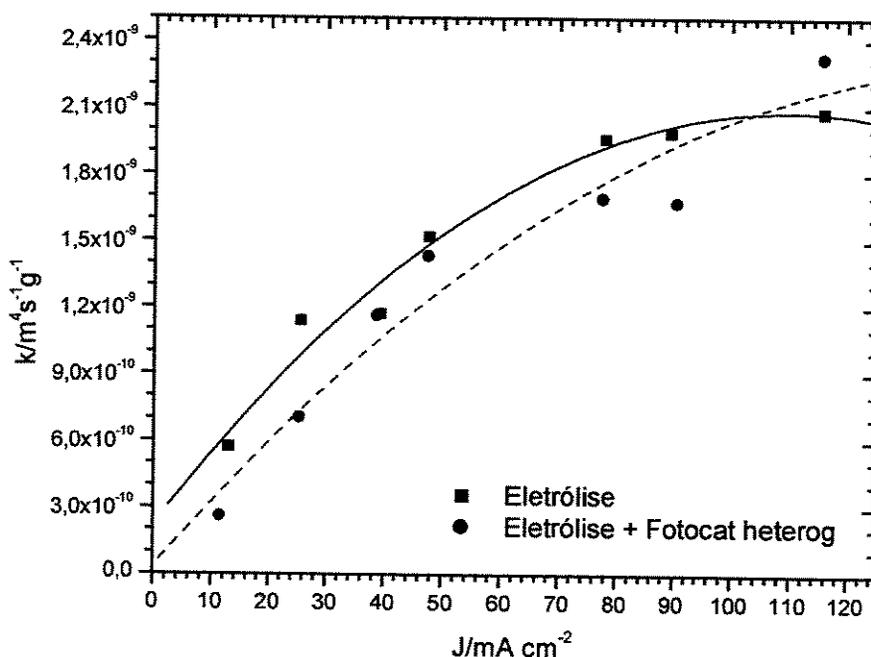


Figura 4.17: Variação da constante aparente de velocidade de remoção da Demanda Química de Oxigênio em função da densidade de corrente. $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$.

A redução da DQO nos casos anteriores provavelmente está ligada à quantidade de cloro/hipoclorito gerados a partir da oxidação do cloreto durante a eletrólise. Chiang et al. (1995a) eletrolisando chorume em eletrodos de Ti/Ti-Ru observaram que a remoção de poluentes se deu principalmente devido ao efeito da oxidação indireta do cloro/hipoclorito e que o aumento da concentração cloreto proporcionou mais altas eficiências de corrente. Murphy et al. (1992) em estudo de oxidação direta (que não é o caso do presente trabalho), relataram que a remoção de compostos orgânicos foi independente da densidade de corrente aplicada.

Das amostras submetidas às análises de metais, foram obtidos os seguintes resultados em $J = 39,0 \text{ mA cm}^{-2}$ e vazão de recirculação de 3000 L h^{-1} , sendo os apresentados na Tabela 4.1:

Tabela 4.1: Análise dos íons metálicos presentes no chorume após tratamento com $J = 39,0$ mA cm^{-2} e $Q = 3000$ L h^{-1}

Elemento	<i>Pb</i>	<i>Cu</i>	<i>Fe</i>	<i>K</i>	<i>Na</i>	<i>Zn</i>
Redução do teor (%)	<ld	> 38	23	11	<ld	<ld

ld: limite de detecção

Em condição intermediária de valor de densidade de corrente, por exemplo $48,0$ mA cm^{-2} em 3000 L h^{-1} (Figura A8 do Apêndice A), onde obteve-se redução de 22% da DQO, foi constatada uma redução de aproximadamente 19,0% na DBO, tendo o Índice de Biodegradabilidade do efluente (DBO/DQO) permanecido praticamente constante, de 0,21 no chorume não tratado para 0,22 após 180 min de tratamento. Convém citar que um efluente é considerado de fácil degradação quando o Índice de Biodegradabilidade é maior que 0,4 e é de difícil degradação quando é menor que 0,1 (Salvato Jr., 1982).

4.8 – Aplicação do processo eletrolítico: verificação da influência da carga orgânica

Em continuação aos experimentos da fase anterior, testou-se a influência das concentrações iniciais de cor, COT e DQO sobre a eficiência para remoção desses parâmetros, através de diluição do chorume com água destilada. Os experimentos foram realizados sob vazão constante de 2000 L h^{-1} . A condutividade foi ajustada nos experimentos com eletrólito K_2SO_4 , tanto nos experimentos de $116,0$ mA cm^{-2} quanto nos de $48,0$ mA cm^{-2} em 2000 L h^{-1} . Nos experimentos a $116,0$ mA cm^{-2} a condutividade foi ajustada para $13,53 \pm 0,07$ mS, enquanto que nos experimentos a $48,0$ mA cm^{-2} a condutividade foi ajustada para $15,57 \pm 0,10$ mS. Foi tomada como referência, a condutividade das amostras brutas de chorume para o ajuste das amostras diluídas. Estes valores de densidade de corrente utilizados foram escolhidos visando comparação dos resultados entre um valor intermediário e um valor considerado alto de densidade de corrente.

Na Figura 4.18 é mostrado o gráfico de redução da absorbância em função do tempo de eletrólise obtido para os valores de diluição do chorume a $116,0$ mA cm^{-2} e 2000 L h^{-1} . Conforme pode ser observado, a remoção máxima da cor ocorreu em 90 min, variando entre 85 e 92%, e se

processou de forma praticamente constante a partir deste tempo, sendo para fins práticos, desnecessária a aplicação de eletrólise para tempos superiores a este, caso o objetivo primário seja a remoção da cor.

Na Figura A12 (Apêndice A) pode ser observada a absorbância em função do tempo de eletrólise. Quando efetuado o estudo cinético das curvas da Figura A12, verificou-se que todas as curvas apresentaram constantes médias de velocidade de remoção da cor (k) de segunda ordem aparente, com coeficientes de correlação superiores a 0,987 para a regressão até 90 min. Através da Figura 4.21, observa-se que a partir da amostra diluída 1:1 quanto mais concentrado o chorume, menor é o valor da constante aparente de velocidade de remoção da cor. Comparando-se a Figura A12 e a Figura 4.21, nota-se que o valor do k foi inversamente proporcional ao valor da absorbância inicial.

Considerando-se os elevados valores de remoção de cor obtidos (85 a 92%), acredita-se que os carbonatos e bicarbonatos presentes não influíram significativamente na remoção de cor. Segundo Chiang et al. (1997), a cor é causada predominantemente por compostos orgânicos de alta massa molecular e existe correlação entre a eficiência para sua remoção com a produção de cloro/hipoclorito, no caso da oxidação indireta.

Por meio da análise da Figura 4.19, observa-se que a diluição do chorume, ou seja, o valor inicial de COT exerceu pouca influência sobre a degradação do efluente. Nota-se uma pequena diferença – de apenas 17% - no percentual de remoção do COT em 90 min, com o diferencial em relação à absorbância que neste tempo de tratamento a remoção de COT ainda não havia apresentado sinais de estabilização.

A partir do gráfico da Figura A13 foram obtidos, por meio de regressão linear do gráfico de COT^{-1} x tempo, os valores das constantes médias de velocidade de remoção de COT. Os coeficientes de correlação se apresentaram superiores a 0,994 para uma regressão até 180 min. Pode ser observado na Figura 4.21 que as constantes de velocidade de remoção apresentaram valores próximos, com exceção da amostra mais diluída (25% chorume).

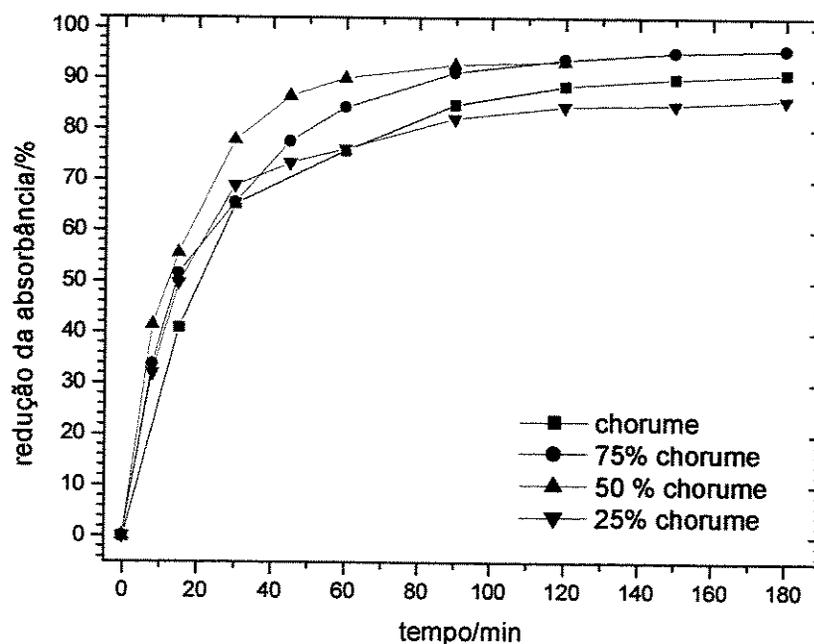


Figura 4.18: Redução da absorbância em função do tempo de eletrólise. $\lambda = 400 \text{ nm}$, $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$ com K_2SO_4 .

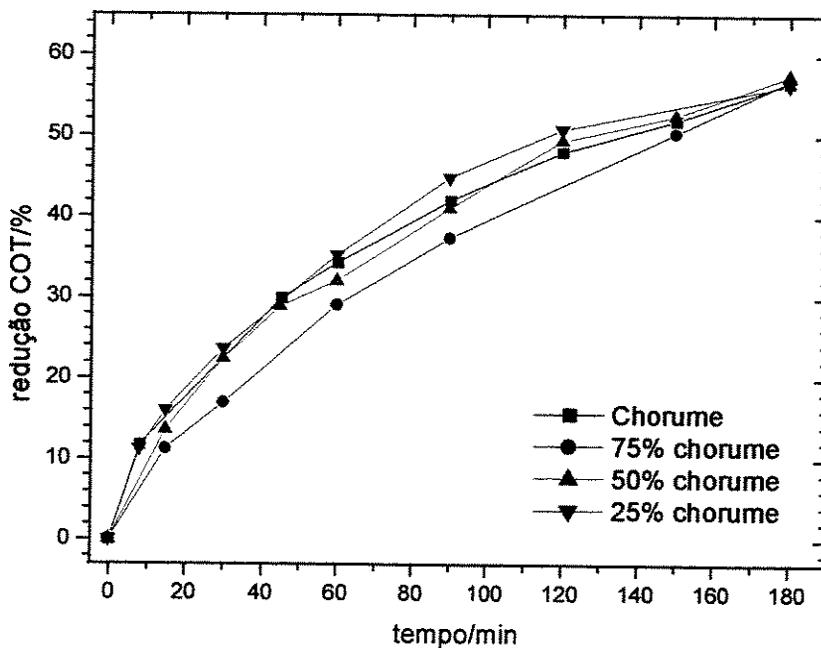


Figura 4.19: Redução do COT em função do tempo de eletrólise, $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$ com K_2SO_4 .

Quando analisada a Demanda Química de Oxigênio, observou-se que embora percentualmente (conforme gráfico da Figura 4.20) este parâmetro tenha apresentado uma variação maior entre os valores de remoção, esta influência da diluição é devido à diferença de velocidade nos primeiros 45 minutos de experimento, uma vez que os valores das constantes médias de velocidade de remoção de DQO (k) obtidos a partir do tratamento cinético de segunda ordem originado dos dados da Figura A14 se mostraram próximos globalmente, a exemplo do ocorrido com o COT. Similarmente, apenas para a diluição máxima (25% chorume) houve uma diferença de valor de k apreciável, conforme pode ser observado na Figura 4.21.

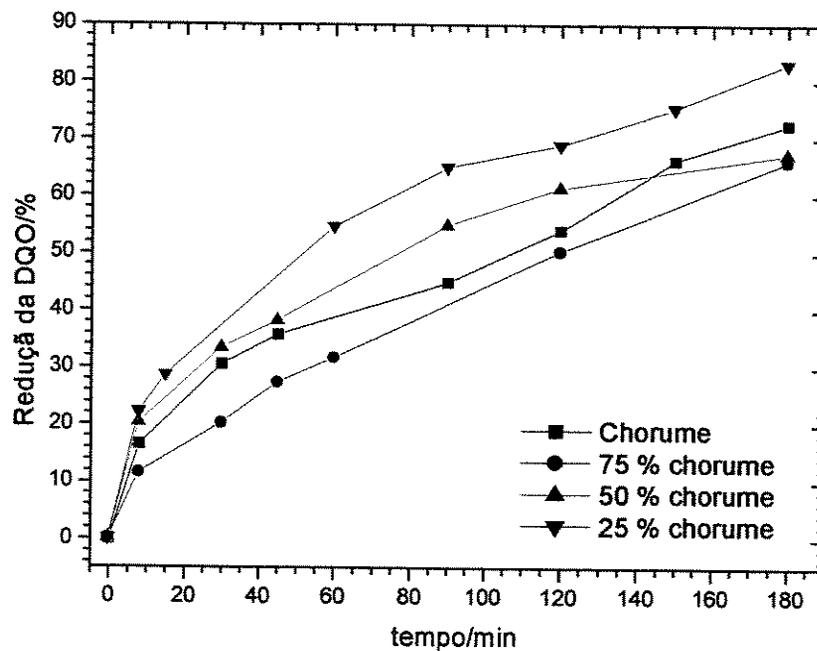


Figura 4.20: Redução da DQO em função do tempo de eletrólise. $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$ com K_2SO_4 .

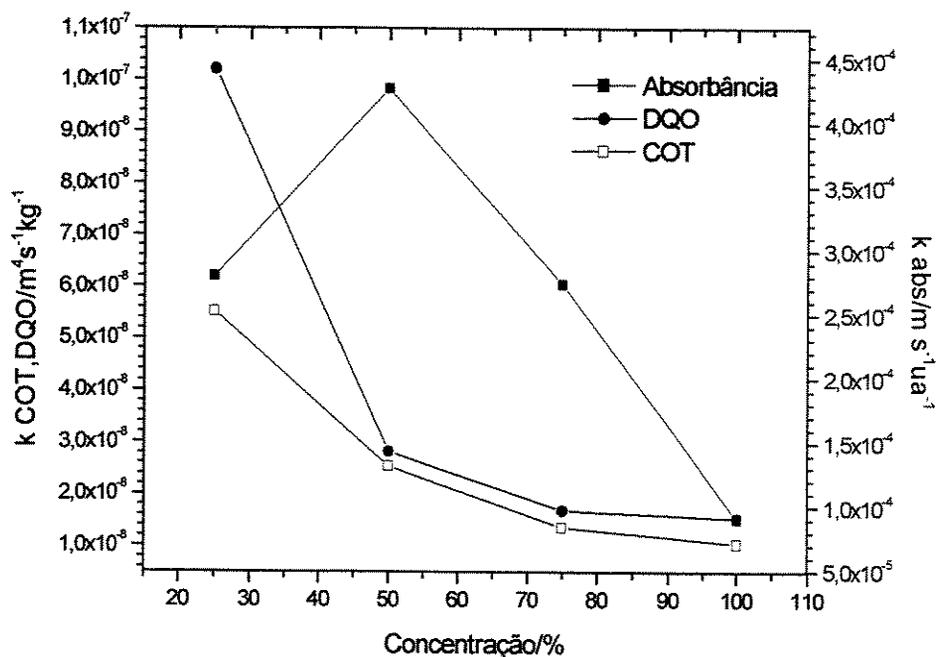


Figura 4.21: Gráfico da constante aparente de velocidade de remoção da absorbância, COT e DQO em função da diluição do chorume. $\lambda = 400 \text{ nm}$, $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$.

Nas medidas do teor de cloreto e amônia, foram obtidas constantes médias aparentes de velocidade de remoção (k) de primeira ordem, a partir da regressão linear do gráfico $\ln(C/C_0)$ vs t , utilizando-se a equação B9 do Apêndice B.

Seguindo a tendência da absorbância, COT e DQO, a análise de amônia revelou que quanto mais diluído for o efluente, mais rapidamente a amônia pode ser removida. Na Figura A15 pode ser observada esta tendência. Enquanto que para a amostra não diluída conseguiu-se uma redução percentual de amônia de 31%, para a amostra diluída 1:1 foi obtida uma remoção de 60% em 180 min de tratamento a $116,0 \text{ mA cm}^{-2}$ e 2000 L h^{-1} . As análises de cloreto revelaram a mesma tendência da remoção de amônia, conforme a Figura A16. Diferentemente da remoção da amônia, que se processou de forma proporcional em relação ao tempo, nota-se que a remoção de cloreto se deu de forma mais acentuada no quinze minutos iniciais do tratamento. Ao final do tratamento, a amostra de chorume bruto havia alcançado 52% de remoção, enquanto que a amostra diluída 1:1 chegara a 65% de remoção. As constantes médias de velocidade de remoção de cloreto, de amônia e os consumos de energia elétrica calculados encontram-se na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Constantes médias aparentes de velocidade de remoção de cloreto e amônia e consumo de energia elétrica para os experimentos utilizando diversas diluições de chorume, com $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$ e $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$.

Concentração (%)	k Cloreto (m s^{-1})	k NH_3 (m s^{-1})	Consumo* (kWh)	Eficiência energética NH_3 (kWh g^{-1})*
25	$4,94 \cdot 10^{-6}$	$5,11 \cdot 10^{-6}$	4,85	2,76
50	$6,43 \cdot 10^{-6}$	$8,24 \cdot 10^{-6}$	4,55	0,60
75	$8,24 \cdot 10^{-6}$	$6,92 \cdot 10^{-6}$	4,98	0,56
100	$6,43 \cdot 10^{-6}$	$3,46 \cdot 10^{-6}$	4,80	0,82

* considerado em 180 min de tratamento

Na etapa experimental seguinte, procedeu-se de modo análogo às análises realizadas para a densidade de corrente de $116,0 \text{ mA cm}^{-2}$, desta vez utilizando-se a densidade de corrente de $48,0 \text{ mA cm}^{-2}$.

Como pode ser observado na Figura 4.22, os maiores valores de remoção percentual de cor foram obtidos em 180 min de eletrólise, com possibilidade da obtenção de valores maiores em tempos maiores de tratamento no caso da amostra de chorume bruto. Nota-se também que quanto mais diluído o chorume, maior foi a facilidade para a remoção da cor. Com a diluição chorume/água de 1:3 obteve-se 85% de remoção da cor em 180 min a 2000 L h^{-1} .

A partir dos valores obtidos, mostrados na Figura A17 (Apêndice A), foi confeccionado o gráfico de $\text{Abs}^{-1} \times \text{tempo}$ e a partir das regressões lineares calculou-se a constante aparente de velocidade de remoção de cor para os diferentes níveis de concentração do chorume propostos. Para este caso, foram obtidos coeficientes de correlação das regressões superiores a 0,993, indicando um bom ajuste ao modelo de segunda ordem.

Como já observado anteriormente, a densidade de corrente aplicada influenciou na remoção da cor. Enquanto que para $48,0 \text{ mA cm}^{-2}$ a redução de absorbância se situou entre 70 e 85% (Figura 4.22), para $116,0 \text{ mA cm}^{-2}$ foram obtidas reduções entre 85 e 96%, conforme Figura 4.18.

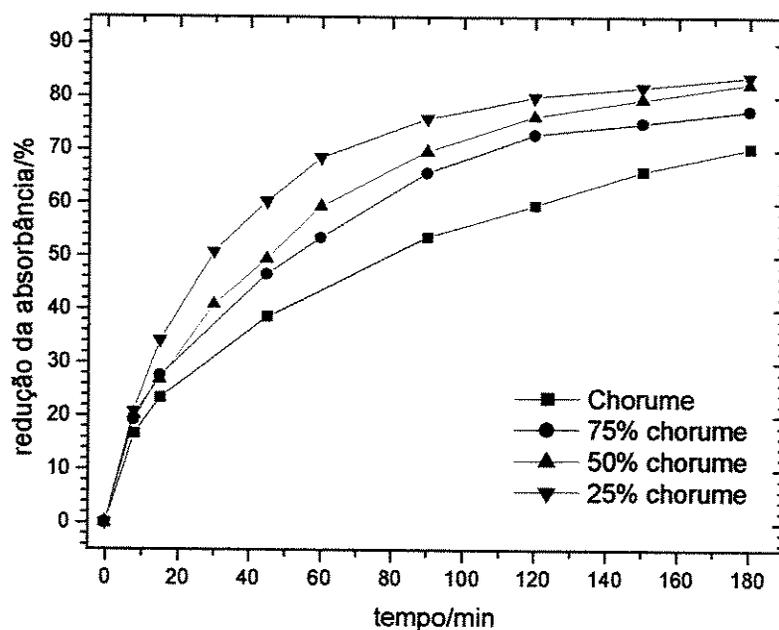


Figura 4.22: Redução da absorbância em função do tempo de eletrólise. $\lambda = 400 \text{ nm}$, $J = 48,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$ com K_2SO_4 .

Quando analisados o Carbono Orgânico Total e a Demanda Química de Oxigênio, também foi observada a mesma tendência do ocorrido com a cor, de que amostras mais concentradas sofrem degradação mais lenta, seguindo uma cinética de pseudo-segunda ordem. Tanto no caso do COT quanto para a DQO, a remoção foi maior nos primeiros 60 min de tratamento (Figura 4.23 e 4.24). Foram obtidas remoções percentuais de 37% de COT e 64% de DQO em 180 min de tratamento. A partir dos dados das Figuras A18 e A19 foram confeccionados os gráficos de $\text{COT}^{-1} \times \text{tempo}$ e $\text{DQO}^{-1} \times \text{tempo}$, respectivamente, e calculadas as constantes aparentes de velocidade de remoção, representados na Figura 4.25.

Também, foram realizadas análises de amônia e cloreto. A partir da regressão linear de primeira ordem dos dados obtidos mostrados nas Figuras A20 e A21 do Apêndice A e utilizando-se a equação B9 do Apêndice B, foram calculadas as constantes aparentes de velocidade de remoção de amônia e cloreto, respectivamente, mostradas na Tabela 4.3.

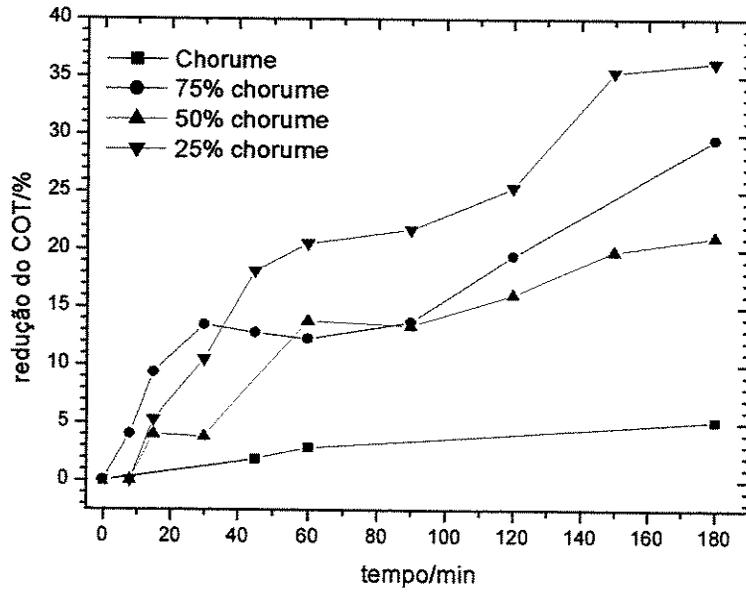


Figura 4.23: Redução do COT em função do tempo de eletrólise. $J = 48,0 \text{ mA cm}^2$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$ com K_2SO_4 .

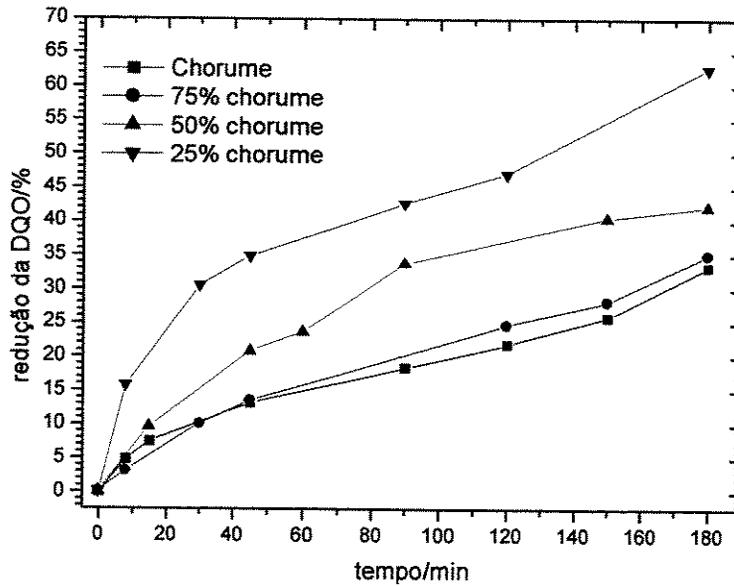


Figura 4.24: Redução da DQO em função do tempo de eletrólise. $J = 48,0 \text{ mA cm}^2$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$ com K_2SO_4 .

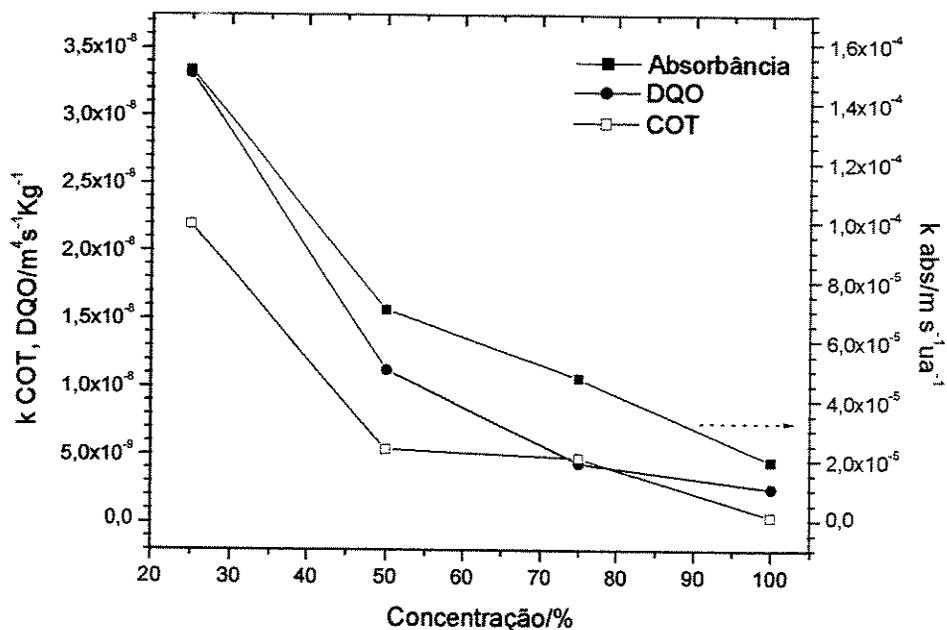


Figura 4.25: Gráfico da constante aparente de velocidade de remoção da absorbância, COT e DQO em função da diluição do chorume. $\lambda = 400 \text{ nm}$, $J = 48,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$.

Tabela 4.3: Constantes aparentes de velocidade de remoção de cloreto e amônia e consumo de energia elétrica para os experimentos utilizando diversas diluições de chorume, com $J = 48,0 \text{ mA cm}^{-2}$ e $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$.

Concentração (%)	k Cloreto (m s^{-1})	k NH_3 (m s^{-1})	Consumo* (kWh)	Eficiência energética NH_3 (kWh g^{-1})*
25	$5,11 \cdot 10^{-6}$	$3,63 \cdot 10^{-6}$	1,28	0,65
50	$1,81 \cdot 10^{-6}$	$4,12 \cdot 10^{-6}$	1,30	0,21
75	$4,65 \cdot 10^{-6}$	$5,77 \cdot 10^{-6}$	1,32	0,27
100	$1,47 \cdot 10^{-6}$	$2,47 \cdot 10^{-6}$	1,32	0,43

* considerado em 180 min de tratamento

Através da análise das constantes aparentes de velocidade de remoção, constata-se que tanto para o cloreto quanto para a amônia, que a velocidade de remoção é maior para a amostra com 25% de chorume em relação à amostra bruta de chorume. Enquanto que foi obtida em 180

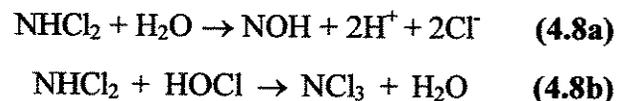
min uma redução percentual de amônia de 14% para o chorume bruto, foi alcançada redução 38% para a amostra com 25% de chorume. Analogamente, enquanto se obteve uma redução percentual de cloreto de 14% para o chorume bruto, conseguiu-se uma redução percentual de 44% para a amostra com 25% de chorume.

Na maioria dos parâmetros estudados, tanto para a densidade de corrente de 116,0 mA cm⁻² quanto para 48,0 mA cm⁻², nota-se uma velocidade de degradação maior no início. Segundo Ribordy et al. (1997), isto pode ocorrer devido ao chorume conter inicialmente substâncias oxidadas que são pouco afetadas pelo processo eletroquímico ou pela formação de compostos estáveis, de mineralização mais lenta, durante o tratamento. Alternativamente, conforme já citado anteriormente, segundo Cossu et al. (1998) isto pode ser explicado devido à diferença de oxidação dos compostos presentes: compostos com alta massa molecular são oxidados inicialmente, enquanto que compostos com baixa massa molecular são oxidados posteriormente.

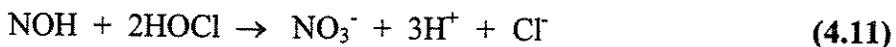
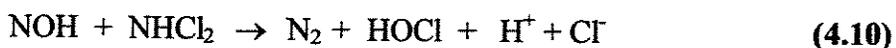
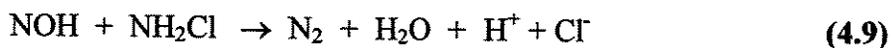
Em relação à remoção de amônia, no caso do presente trabalho, a mesma pode ter sido removida, em pequena proporção, por oxidação anódica direta (em pH próximo a 8, via reações com ClO⁻) e à volatilização ou agitação (borbulhamento) e predominantemente como decorrência da oxidação indireta do cloro/hipoclorito gerados, em reações do tipo “breakpoint”, segundo as equações 4.6 a 4.8b (White, 1972):



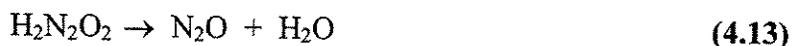
Reações na solução:



O NOH gerado a partir da equação 4.8a pode reagir gerando três reações competitivas:



Também, o NHCl_2 após decomposição e reação com o radical OH resulta em NOH, o qual sofre dimerização, formando ácido hiponitroso e posteriormente através de decomposição, formando ácido nitroso:



Estes mecanismos de oxidação são possíveis, principalmente nos experimentos a $116,0 \text{ mA cm}^{-2}$, devido à mudança de pH do chorume durante o tratamento (Tabela 4.4) dentro da faixa de conversão da amônia, conforme a equação 4.14:

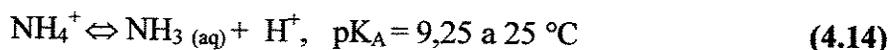


Tabela 4.4: Valores de diluição do chorume, densidade de corrente e valores iniciais e finais de pH. $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$.

J (mA cm^{-2})	Concentração (%)	pH $t=0$	pH $t=180$
116,0	25	8,75	9,89
	50	8,61	9,49
	75	8,49	9,40
	100	8,56	9,29
48,0	25	8,69	8,79
	50	8,44	8,78
	75	8,50	8,92
	100	8,43	8,99

Embora a literatura sobre eletrólise de chorume de aterros antigos cite que as reações de remoção de amônio e DQO sejam competitivas em relação ao cloro/hipoclorito gerados, não foi observado de modo explícito, nesta etapa experimental, esta competição.

A partir da equação 4.8, as dicloroaminas geram o radical nitroxil (NOH), o qual pode levar a reação de “breakpoint” a quatro produtos finais diferentes: N_2O , NO_3 , N_2 e NCl_3 , dependendo

das condições da reação. O fenômeno “breakpoint” ocorre quando a relação entre cloro e amônia for 9:1 (m/m) ou maior, com pH ótimo entre 7 e 8.

De acordo com a equação 4.7, quando houver um excesso de amônia, monocloroaminas serão predominantes. Caso haja cloro suficiente para produzir o “breakpoint”, a amônia será destruída pelo excesso de HOCl. Neste ponto, a monocloroamina é convertida para dicloroamina, conforme a equação 4.8. Dicloroaminas serão formadas em pH entre 7 e 8 se a relação cloro/amônia é 2 mols de cloro para 1 mol de amônia (10:1 m/m), sendo a velocidade da reação muito mais lenta que a da equação 4.7.

Se a relação entre o cloro e a amônia for aproximadamente 20:1 (m/m), então poderá haver a formação de tricloroamina, de acordo com a equação 4.8b. Todas as reações citadas podem competir entre si simultaneamente, na faixa de pH dos experimentos realizados (White, 1972).

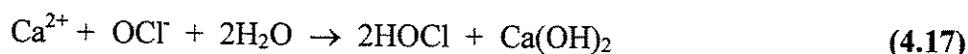
A amônia presente em chorume provém também da biodegradação de compostos orgânicos nitrogenados, tais como aminoácidos e/ou proteínas. Neste caso, as reações do cloro com esses compostos orgânicos nitrogenados são mais complexas e podem formar cloroaminas orgânicas, as quais exibem comportamento de dicloroaminas. Se houver material carbonáceo, como é o caso do chorume, o cloro reagirá com estes compostos, resultando em CO₂. Acredita-se que a redução do pH reduza a velocidade de formação de cloroaminas. As reações entre cloro e compostos orgânicos nitrogenados ainda encontram-se em estudo e não são consenso entre pesquisadores.

De qualquer modo, a remoção da amônia obtida é um parâmetro importante, já que altas concentrações de amônia podem ser tóxicas para sistemas nitrificadores (Wang et al., 2003). Também, é esperado um efeito sanitizante, pois o HOCl é um forte agente desinfetante; além disso, o hipoclorito e as monocloroaminas também possuem um efeito germicida. No caso de cloroaminas residuais pós-tratamento, as mesmas podem ser eliminadas por adição de ácido sulfuroso, conforme a equação:



Ainda, devido à presença de sais no chorume, são possíveis também as reações:

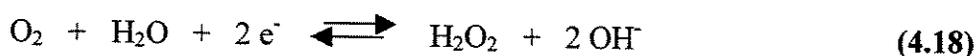




Nos experimentos realizados, após 180 min, não se percebeu presença de odores nas amostras tratadas. Como a presença de tricloraminas são caracterizadas por um odor nauseante, se acredita que a reação 4.8b não tenha ocorrido. Além disso, a formação de tricloroaminas é desfavorecida na faixa de pH dos experimentos. Segundo White (1972), é esperado que em pH 8 a formação de nitrato aumente e a formação de NCl_3 diminua, ocorrendo o contrário em pH 6. Também, isto pode ser corroborado pela diminuição da toxicidade, conforme abordado mais adiante. Devido à sua baixa solubilidade, a presença de NCl_3 pode ser remediada por aeração.

4.9 – Aplicação do processo eletrolítico com borbulhamento de oxigênio

Com o intuito de melhorar o tratamento eletrolítico, foi realizado o borbulhamento de oxigênio na solução sob tratamento. O oxigênio introduzido pelo borbulhamento pode contribuir para maior remoção do amônio, além da possibilidade de sua redução no cátodo, formando peróxido de hidrogênio, outro poderoso oxidante:



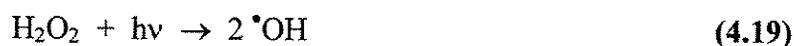
Para os experimentos, foi inserido um dispersor dentro do reservatório, conectado a um cilindro de ar comprimido. Foram realizados testes em $116,0 \text{ mA cm}^{-2}$ e 2000 L h^{-1} para verificação da influência do borbulhamento nas remoções de cor, COT, DQO e amônia.

Nas condições experimentais testadas, não se observou, conforme pode ser visto na Figura 4.26, alteração nas velocidades de remoção da cor do chorume, sendo obtida remoção de aproximadamente 86% em 180 min em ambos os casos.

Já para as análises de COT, como pode ser observado na Figura 4.27, o borbulhamento resultou em pequena melhora na remoção, de 6% em média. Para as análises de DQO, também não houve melhora decorrente do borbulhamento, conforme a Figura 4.28. A não observação de melhora após a introdução do oxigênio pode ser atribuída à quantidade injetada do gás, insuficiente para produzir H_2O_2 necessário à oxidação ou ao baixo tempo de contato do gás com

o catodo, já que a vazão utilizada envolve em uma elevada velocidade linear do efluente dentro do reator. Quando analisados amônia e cloreto (Figuras A22 e A23 respectivamente), pode ser observado que o borbulhamento de ar não ocasionou melhora para a remoção destes compostos.

Caso fosse observada melhora no tratamento eletrolítico pelo borbulhamento de ar, seriam realizados experimentos de borbulhamento no processo eletrolítico assistido por fotocatalise, pois em processos fotocatalíticos, o H_2O_2 gerado também poderia contribuir para a formação de radicais hidroxila por distribuição hemofílica das ligações oxigênio-oxigênio entre 200 e 300 nm ou através da fotólise do H_2O_2 entre 297 e 365 nm, de acordo a equação (Wang et al., 2003):



Como a absorção máxima de UV pelo H_2O_2 ocorre em 220 nm e considerando-se a lâmpada utilizada é de média pressão, poderia haver a geração de $\cdot OH$ para promover as reações de oxidação (EPA, 1998).

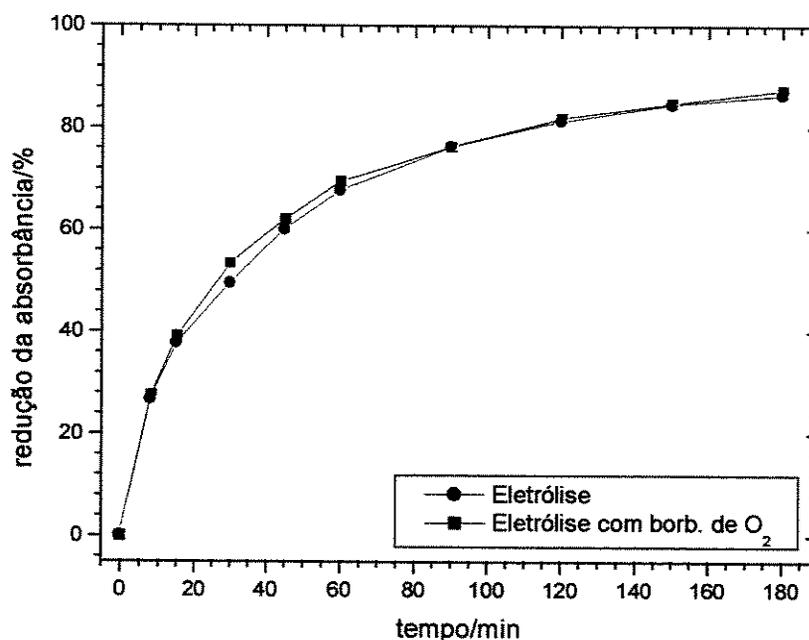


Figura 4.26: Redução da absorbância em função do tempo de eletrólise. $\lambda = 400$ nm, $J = 116,0$ mA cm⁻², $Q = 2000$ L h⁻¹.

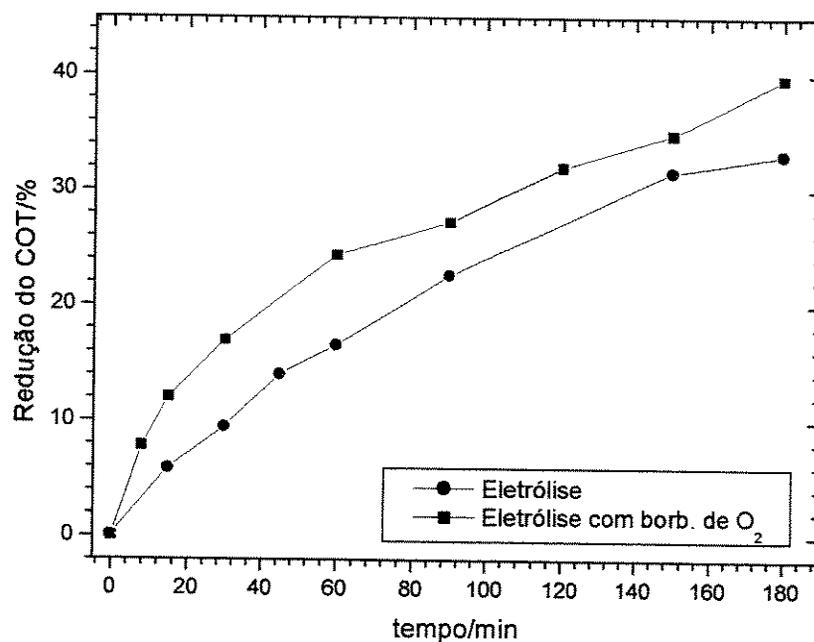


Figura 4.27: Redução do COT em função do tempo de eletrólise. $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$.

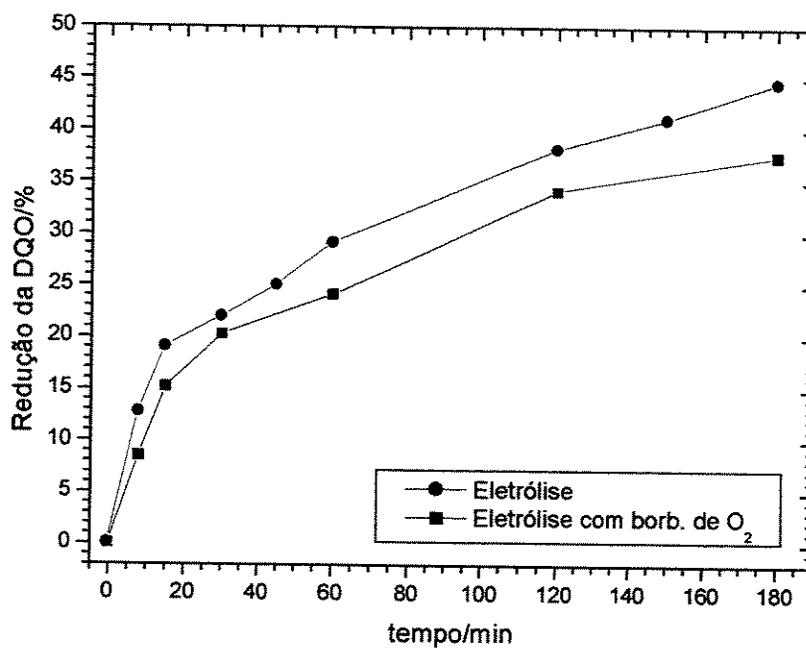


Figura 4.28: Redução da DQO em função do tempo de eletrólise. $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$.

4.10 – Aplicação do processo eletrolítico: verificação da influência do eletrólito suporte

Visando verificar a influência da concentração do eletrólito nas remoções de cor, COT, DQO e amônia, foram realizados experimentos a $116,0 \text{ mA cm}^{-2}$ e 2000 L h^{-1} , onde foram adicionadas diferentes concentrações de KCl e K_2SO_4 . Foi utilizado o eletrólito K_2SO_4 visando a manutenção da condutividade através da minimização da queda ôhmica no sistema.

Como pode ser observado na Figura 4.29, nos primeiros 15 minutos a adição dos sais não ocasionou mudança no tratamento, sendo que a partir deste tempo houve uma pequena melhora na remoção da cor, em média de 8%. Entretanto, quando utilizado $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 + $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl houve o surgimento de um pico próximo a 290 nm em 180 min , conforme a Figura 4.30. Este pico pode representar o início da formação de compostos clorados ou ser da formação de hipoclorito, já que o íon ClO^- apresenta seu pico característico em 290 nm e o HOCl apresenta um pico secundário de absorção neste comprimento de onda (Molina & Molina, 1978).

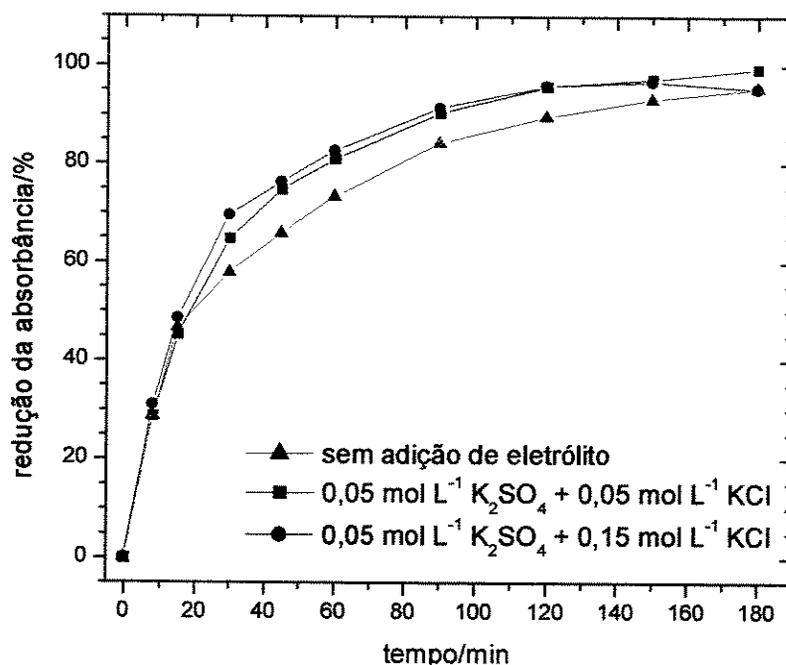


Figura 4.29: Redução da absorbância em função do tempo de eletrólise para diferentes concentrações de eletrólitos. $\lambda = 400 \text{ nm}$, $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$.

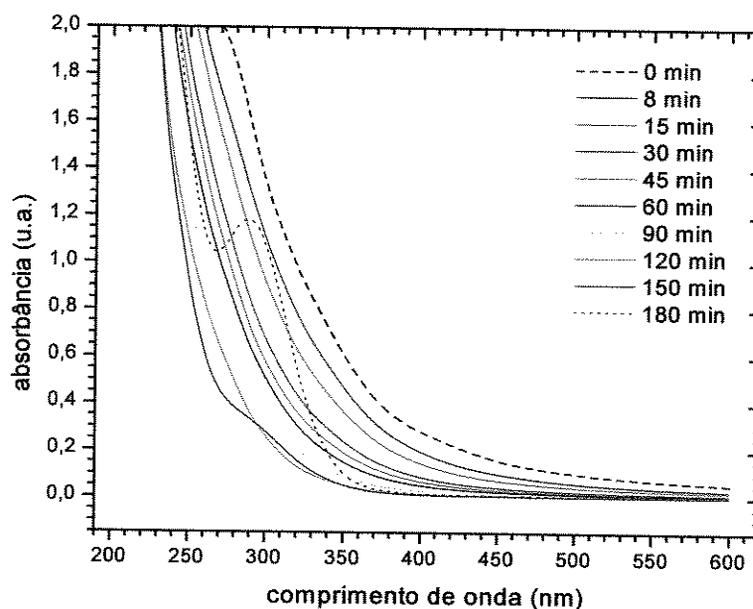


Figura 4.30: Absorvância em função do comprimento de onda para o tratamento eletrolítico quando adicionado $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 + $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl . $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$.

De modo similar ao ocorrido com a redução percentual da absorvância, não houve, para a redução percentual de COT, uma diferença acentuada decorrente da adição de eletrólitos. Já para a DQO, houve uma melhora na remoção a partir de 90 min quando adicionado $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 + $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl , conforme pode ser visto na Figura 4.32. Nestas condições, foi removida 95% da DQO em 180 min de tratamento, um valor muito expressivo quando comparado a outras formas de tratamento para tempos similares de processamento. Além disso, foi obtida uma remoção de 100% da amônia em 120 min (Figura 4.33), um fato de suma importância, já que a amônia, é uma das substâncias responsáveis pela eutrofização de ambientes aquáticos. Além disso, a amônia é um dos principais contribuintes de toxicidade para muitos microorganismos (Clement et al., 1997).

Nesta etapa experimental, quando adicionado $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 + $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl pode ser notada uma competição entre a remoção de DQO e amônia, pois após a remoção total desta última, alcançou-se alto valor de remoção da DQO. Para fins práticos, a decisão da adição de eletrólito dependerá dos objetivos do tratamento (ou seja, quais os parâmetros e níveis

desejados de degradação que se deseja alcançar), já que apesar dos ótimos valores de remoção obtidos para DQO e amônia, não se obtiveram melhoras na cor e no COT. Vlyssides et al. (2003) estudaram estatisticamente a influência do NaCl, da vazão de entrada e do pH sob a remoção de NH_4 , DQO e DBO em chorume de aterro novo submetido à eletrólise usando eletrodos de Ti/Pt. Concluíram que a quantidade de eletrólito foi o parâmetro menos influente dos estudados.

Chiang et al (1995a) estudando o efeito da adição de 2500, 5000 e 7500 mg L^{-1} de NaCl, em chorume usando eletrodos SPR (Estanho-Paládio-Rutênio), observaram que o aumento da concentração de cloreto aumentou a produção de cloro/hipoclorito, sendo obtidas maiores remoções de amônio e DQO. Também, adicionaram 5 g L^{-1} de Na_2SO_4 e usando eletrodos de Ti/ PbO_2 e SPR observaram que a adição do sulfato causou um efeito negativo na oxidação eletroquímica, devido à diminuição da produção do cloro/hipoclorito. Os autores atentam para o fato que o sulfato é um ânion que contém oxigênio, o qual tem o potencial de aumentar a evolução do oxigênio no anodo durante a eletrólise. Em todos os experimentos, os pesquisadores constataram reação de degradação concorrente entre a DQO e o amônio, sendo o amônio dominante na disputa pelos oxidantes gerados, ou seja, após a remoção do amônio, a remoção da DQO se tornou mais fácil, o mesmo efeito com a amônia constatado neste trabalho.

Como no caso do presente trabalho não foi evidenciada substancial melhora no tratamento com a adição de eletrólito suporte, acredita-se que a quantidade de KCl adicionada foi insuficiente para promover tal melhoria, ou que o efeito negativo da adição do sulfato contribuiu para tornar o efeito global não significativo. Não foi adicionada uma maior quantidade de KCl ou realizado testes complementares de adição de sal porque além do intuito inicial do trabalho ser o tratamento do chorume bruto, atentou-se para a maior possibilidade de formação de cloroaminas.

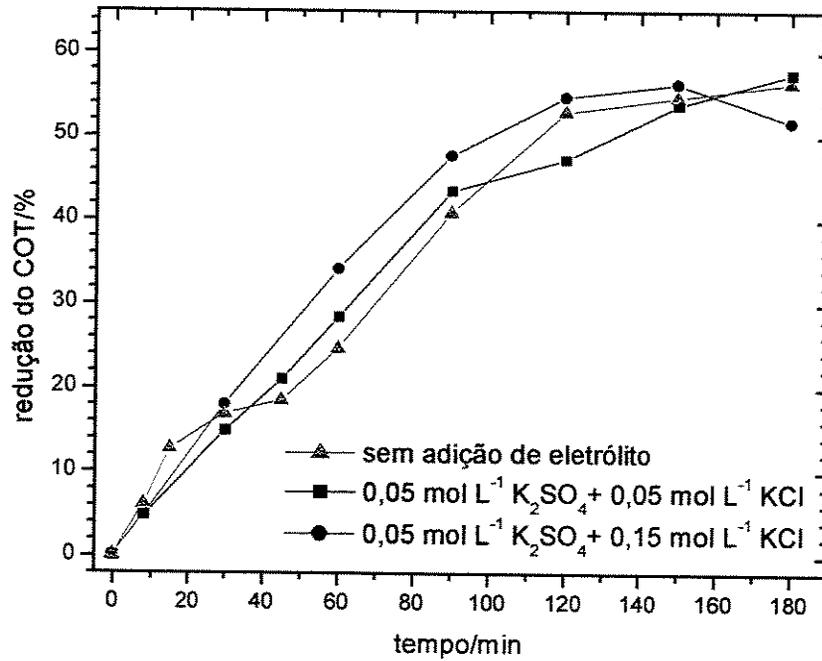


Figura 4.31: Redução do COT em função do tempo de eletrólise para diferentes concentrações de eletrólito. $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$.

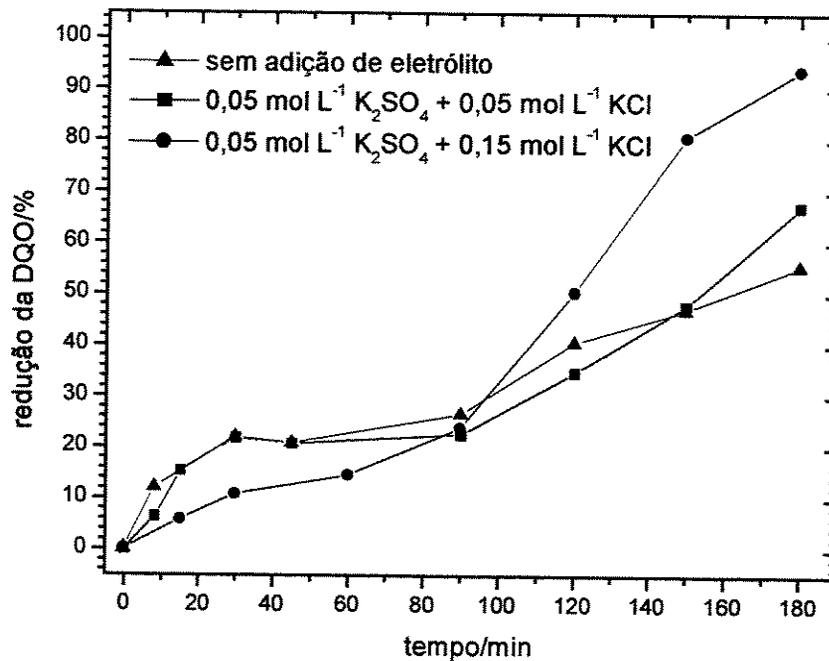


Figura 4.32: Redução da DQO em função do tempo de eletrólise para diferentes concentrações de eletrólito. $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$.

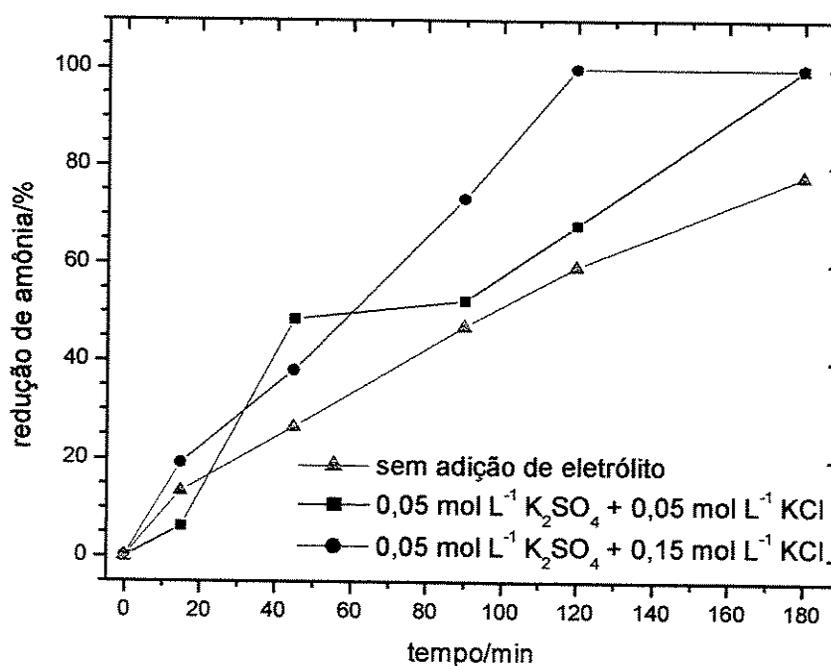


Figura 4.33: Redução percentual da amônia em função do tempo de eletrólise para diferentes concentrações de eletrólito. $J = 116,0 \text{ mA cm}^2$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$.

4.11 – Aplicação do processo fotocatalítico com adição de TiO_2 : influência da vazão de recirculação e da concentração do fotocatalisador

Com o objetivo de verificar a influência da vazão no tratamento fotocatalítico e a adição de fotocatalisador, foram realizados experimentos nas vazões de 300 e 2000 L h^{-1} , adicionando-se 100 mg L^{-1} de dióxido de titânio. Conforme pode ser visto na Figura 4.34, os maiores percentuais de remoção de COT e de amônia foram obtidos em 2000 L h^{-1} , sendo de 22 e 16% respectivamente, para valores iniciais de COT de 645 mg L^{-1} e de amônia de 920 mg L^{-1} em pH 8,58. Analogamente, foram obtidos maiores percentuais de remoção de cor em 2000 L h^{-1} , sendo de 13% em 15 minutos para uma amostra com absorvância inicial de 0,595 ua, enquanto que para 300 L h^{-1} foi obtida remoção de 3% no mesmo intervalo de tempo. A partir de 15 minutos de tratamento, a remoção de cor se processou de modo praticamente constante. As análises de DQO demonstraram que com 45 minutos de tratamento foi possível obter-se 5% de remoção, instante a

partir do qual a taxa de remoção se estabilizou. A amostra apresentou uma DQO inicial de 848 mg L⁻¹ O₂, condutividade inicial de 9,96 mS e pH inicial de 8,58.

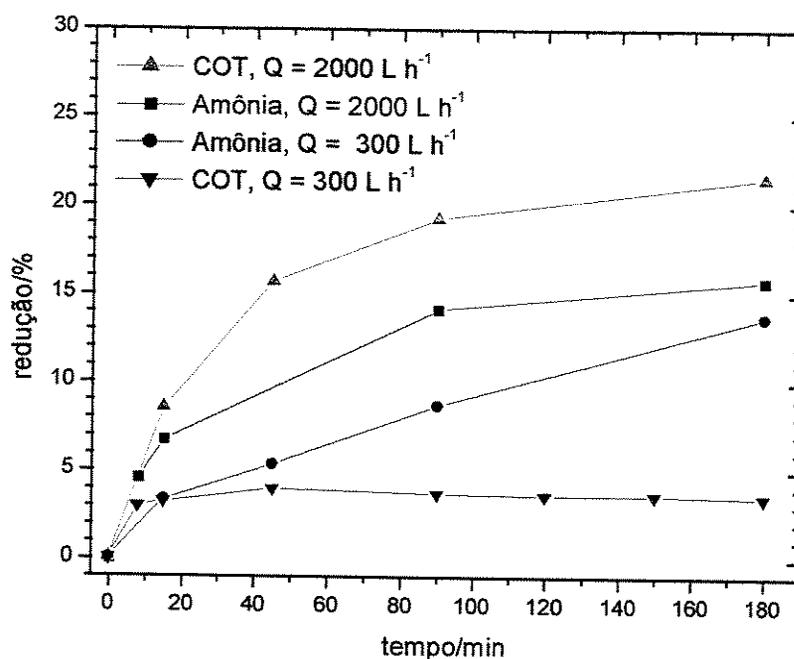


Figura 4.34: Gráfico da redução percentual de COT e amônia em função do tempo no processo de fotocatalise heterogênea. Adicionado 100 mg L⁻¹ de TiO₂.

Nesta fase experimental, não foi constatada redução nos valores dos parâmetros testados por ação exclusiva do TiO₂ adicionado (reação em fase escura). Isto provavelmente ocorreu devido à baixa concentração do fotocatalisador, ao curto tempo de reação “em escuro” experimentado, à baixa adsorptividade (expressa em termos de absorbância e COT) dos compostos presentes no chorume ou à presença de sais inorgânicos interferentes. É bem estudado que a degradação fotocatalítica é um processo, que juntamente com outros fatores, depende principalmente das propriedades adsorptivas das amostras (Bockelmann et al., 1995; Hoffmann et al., 1995).

Caso tivesse ocorrida uma maior interação, a radiação da lâmpada também poderia ter contribuído, via fotólise, na geração de radicais hidroxila, segundo a equação (Molina & Molina, 1978):



Como foi observado que o aumento da vazão de recirculação influenciou positivamente o tratamento para os valores testados, decidiu-se testar a influência da quantidade de fotocatalisador em vazão constante de 2000 L h⁻¹. Além do experimento utilizando 100 mg L⁻¹ de TiO₂ já realizado, testou-se o uso de 500 e 1000 mg L⁻¹ do TiO₂.

Como pode ser visto nas Figuras 4.35 e 4.36, as maiores remoções percentuais de COT e amônia foram obtidas quando utilizou-se 500 mg L⁻¹ de dióxido de titânio, sendo de 26 e 23%, respectivamente. Comportamento similar ocorreu com a redução percentual de absorbância e redução percentual da DQO. Em 180 minutos de tratamento, foi possível a remoção de 15% da cor, enquanto que 6% da DQO foi removida. Em experimentos realizados em chorume por Lindner et al. (1995) e Bekbölet et al. (1996) em modo batelada, pH 5 e em diversas concentrações do fotocatalisador, também foram encontrados pontos ótimos em valores intermediários de concentração do TiO₂.

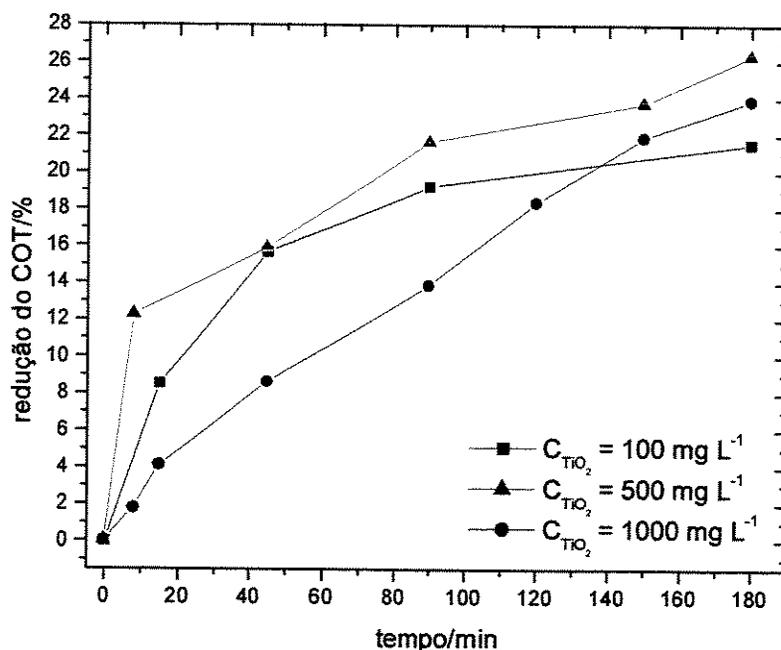


Figura 4.35: Gráfico da redução de COT em função do tempo de fotocatalise heterogênea para diversas concentrações de TiO₂ a 2000 L h⁻¹.

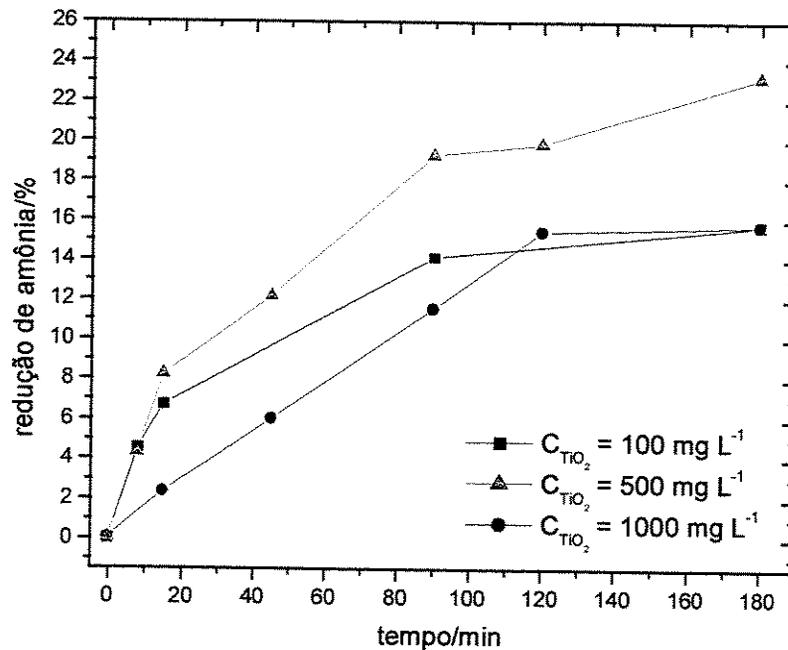


Figura 4.36: Gráfico da redução percentual de amônia em função do tempo de fotocatalise heterogênea para diversas concentrações de TiO_2 a 2000 L h^{-1} .

4.12 – Comparação entre os processos

Determinadas as condições otimizadas de vazão de recirculação e concentração do TiO_2 (2000 L h^{-1} e 500 mg L^{-1}), foram realizados experimentos visando comparar os diferentes tipos de processos. Foram aplicados os processos: fotocatalítico com TiO_2 (somente iluminação atuando no dióxido de titânio e sobre o eletrodo), o processo eletrolítico apenas, o processo fotocatalítico sem o TiO_2 juntamente com o processo eletrolítico e o processo fotocatalítico utilizando o TiO_2 juntamente com o processo eletrolítico.

As características iniciais das amostras utilizadas enquadram-se como sendo do tipo I da Tabela 3.1.

Pode ser observado na Figura 4.37 que foram obtidas remoções superiores a 92% da absorvância em 90 min de tratamento pelos processos conjugados nos quais a eletrólise foi utilizada. Sem o processo eletrolítico operando, obteve-se apenas 15% de remoção da absorvância em 90 min (fotocatálise com TiO_2). Também, pode-se verificar que o efeito do

processo fotocatalítico atuando com o eletrolítico não foi significante em relação ao eletrolítico sozinho (96 e 91% em 90 min, respectivamente) e que a adição do TiO_2 não promoveu melhora no tratamento mesmo quando a eletrólise foi aplicada.

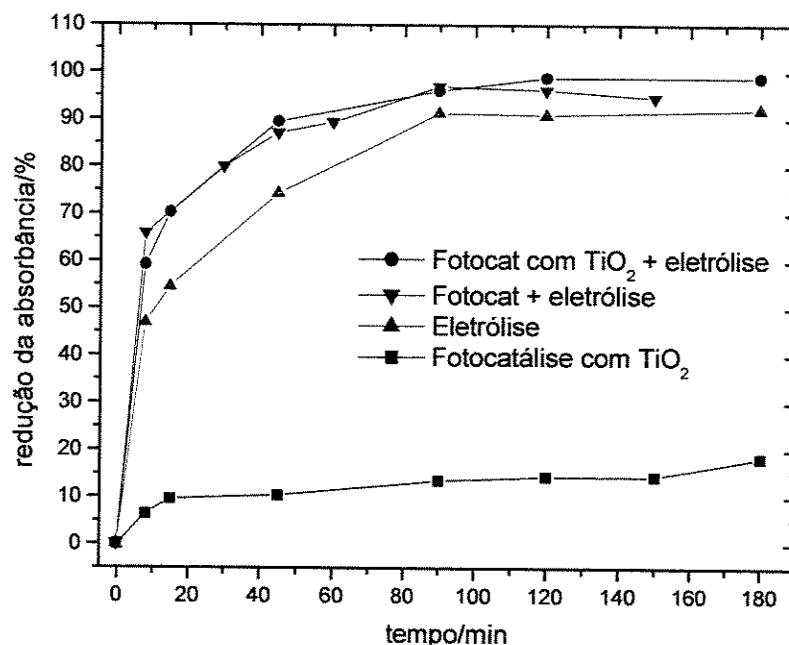
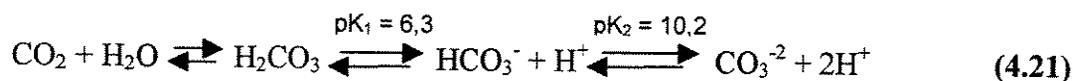


Figura 4.37: Gráfico da redução da absorbância em função do tempo para os diversos processos, utilizando-se $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$ e $C_{\text{TiO}_2} = 500 \text{ mg L}^{-1}$ a 2000 L h^{-1} .

Diferentemente da análise de absorbância, verificou-se, conforme a Figura 4.38, que o processo eletrolítico atuando isoladamente proporcionou melhores taxas de remoção de COT (74% em 180 min), seguido do processo eletrolítico conjuntamente com a fotocatalise heterogênea utilizando TiO_2 (65% em 180 min). Os experimentos nos quais utilizou-se o TiO_2 , houve uma queda na taxa de remoção de COT, provavelmente devido à reações concorrentes entre sais inorgânicos presentes no chorume e o TiO_2 por radicais hidroxila nesta faixa de pH utilizado nos experimentos. Pelizzetti et al. (1992) cita que o efeito inibitório de espécies tais como cloreto, sulfato e fosfato foi verificado por diversos autores em experimentos de fotocatalise com TiO_2 , enquanto que efeitos inibitórios de perclorato e nitrato foram observados em menor extensão.

Bekbölet et al. (1996) realizando experimentos de degradação fotocatalítica com TiO₂ em chorume na faixa de pH de 9 a 11, atribuiu ao efeito inibitório do HCO₃⁻/CO₃⁻², medido em termos de Carbono Inorgânico (CI), um retardamento observado na fotodegradação do efluente em relação a experimentos realizados em pH ácido. De acordo com equilíbrio do carbonato,



o mesmo pode ser adsorvido na superfície do TiO₂ e participar de reação competitiva na oxidação de poluentes orgânicos pelas lacunas geradas pela radiação ultravioleta (equação 4.19).



Além disso, o efeito inibitório de cloreto como seqüestrador de radicais OH e o efeito prejudicial da alcalinidade foram também observados em outras técnicas que aplicam radiação UV. O cloreto possui potencial de oxidação mais baixo que o radical OH.

Cho et al. (2002) explicam o fato da maior taxa de degradação de COT ser desfavorecida em altos valores de pH com sendo decorrente do deslocamento Nernstesiano dos limites das bandas do semicondutor para valores mais negativos com o aumento do pH. Ou seja, o semicondutor com uma carga superficial negativa, tende a repelir ânions, diminuindo a adsorção. Além disso, os íons sulfato e fosfato, por exemplo, podem também reagir com radicais hidroxila ou lacunas fotogeradas e formar radicais com potenciais de oxidação menores. Contrariamente, a degradação em pH ácido pode ser facilitada possivelmente devido ao aumento da quantidade de espécies não dissociadas adsorvidas na superfície do fotocatalisador. A adsorção no TiO₂ é uma formação de complexos superficiais ou a formação de ligações entre hidrogênio e moléculas polares.

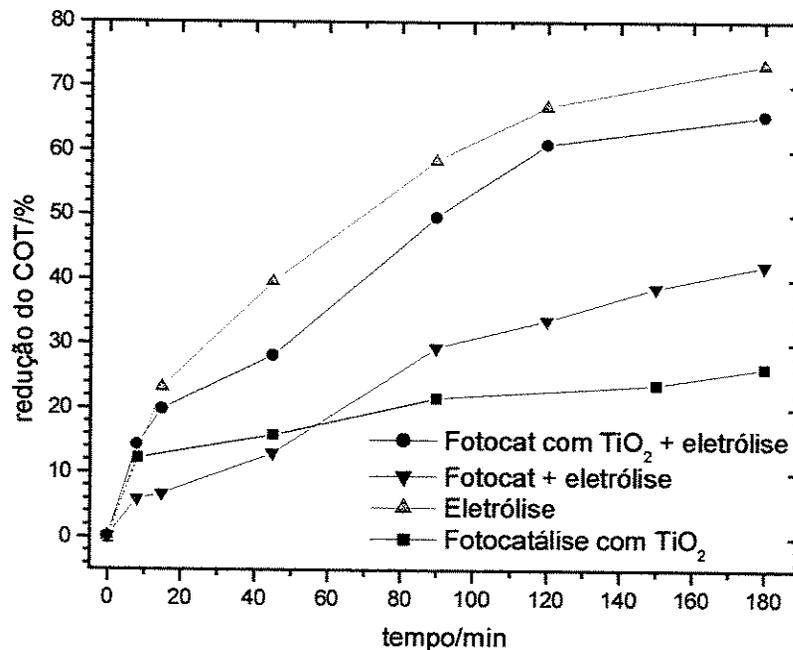


Figura 4.38: Gráfico da redução do COT em função do tempo para os diversos processos, utilizando-se $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$ e $C_{\text{TiO}_2} = 500 \text{ mg L}^{-1}$ a 2000 L h^{-1} .

Quando realizada a análise da DQO (Figura 4.39), verificou-se que a utilização da lâmpada, quando associada ao processo eletrolítico (fotocatálise + eletrólise), não ocasionou significativa melhora no tratamento em relação à eletrólise atuando sozinha, e que a adição do fotocatalisador não resultou em melhora sobre a taxa de remoção. Possivelmente, a fotólise direta e as diferenças das características iniciais das amostras de chorume foram as responsáveis pelas diferenças observadas. Observa-se que nos processos aplicados (com exceção do processo fotocatalítico com TiO_2), em especial na eletrólise assistida pela fotocatalise heterogênea sem TiO_2 , foram obtidas altas taxas de remoção de DQO, sendo possível obter uma eliminação praticamente total da mesma em 180 min. Novamente, similarmente à análise do COT, evidencia-se um pequeno decaimento na taxa de remoção nos casos em que foi utilizado o fotocatalisador. Caso o objetivo do tratamento seja unicamente a remoção de matéria orgânica, é recomendado que primeiramente seja realizada a acidificação do chorume e se aplique o processo eletrolítico (já que no mesmo ocorre a oxidação indireta de orgânicos por meio de cloro/hipoclorito gerados a partir do consumo de cloreto), para depois, aplicar o processo fotocatalítico, uma vez que parte dos interferentes, principalmente o cloreto, estariam presentes em menores quantidades.

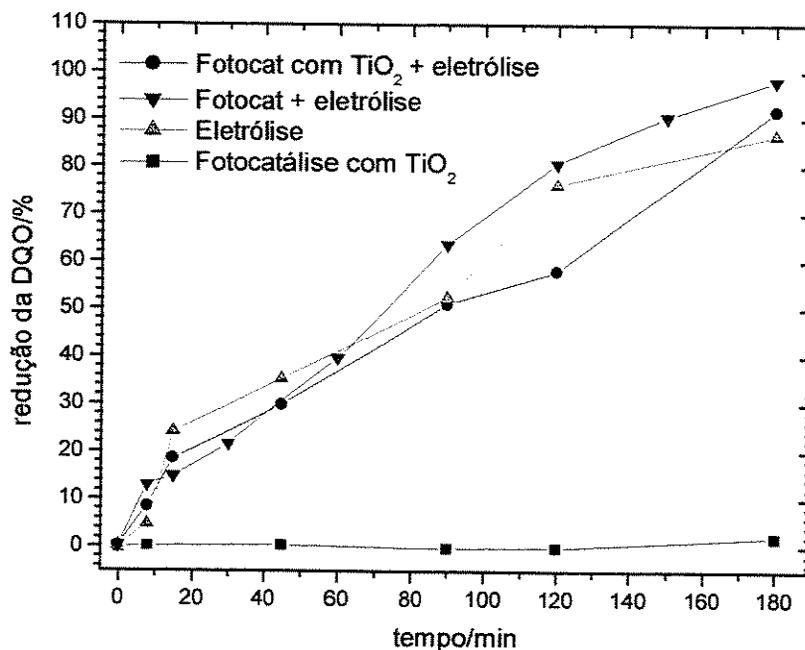


Figura 4.39: Gráfico da redução da DQO em função do tempo para os diversos processos, utilizando-se $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$ e $C_{\text{TiO}_2} = 500 \text{ mg L}^{-1}$ a 2000 L h^{-1} .

A análise de remoção de amônia mostra, conforme pode ser visto na Figura 4.40, que os processos de eletrólise assistida pela fotocatalise heterogênea e eletrólise apresentaram altas taxas de remoção da amônia, alcançando 100% de remoção em 90 minutos. Diferentemente da análise de COT, a remoção de amônia e compostos nitrogenados é preferencialmente realizada em altos valores de pH; as taxas de remoção foram mais altas que aquelas obtidas para o COT e a DQO devido ao rompimento das ligações C-N terem sido mais rápidas o rompimento das ligações C-H ou C-C nos compostos contendo átomos de nitrogênio, além de uma maior adsorção de compostos nitrogenados na superfície do TiO₂ (Klare et al., 1999).

Considerando-se que a principal vantagem do tratamento fotoeletroquímico sobre o tratamento biológico em chorume é a possibilidade de remoção de cor em curto intervalo de tempo, foi dado enfoque a este parâmetro, através de mais testes com radiação UV.

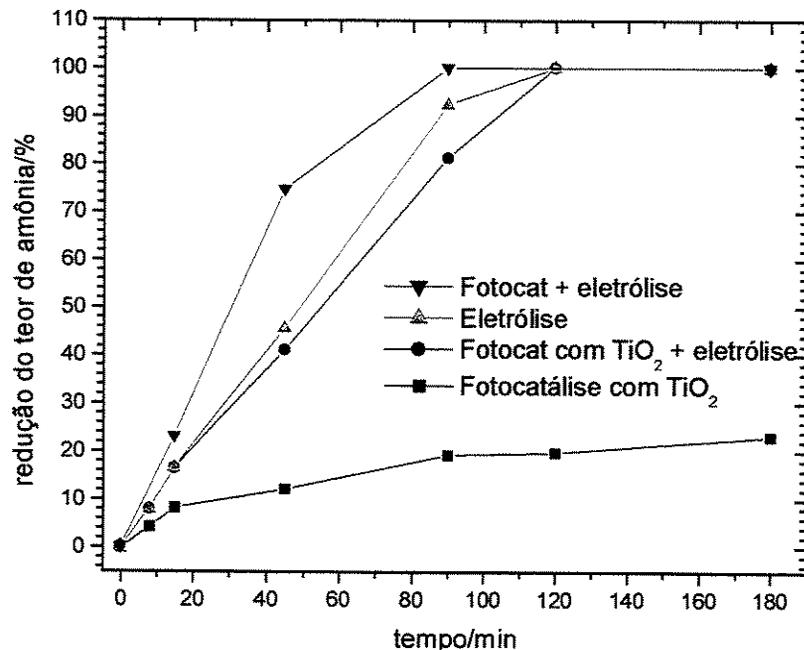


Figura 4.40: Gráfico da redução percentual da amônia em função do tempo para os diversos processos, utilizando-se $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$ e $C_{\text{TiO}_2} = 500 \text{ mg L}^{-1}$ a 2000 L h^{-1} .

4.13 – Aplicação da eletrólise assistida por fotocatalise com TiO₂: influência da potência da radiação ultravioleta

Objetivando-se quantificar a influência da radiação ultravioleta nos processos, foram realizados experimentos em que: a) não se utilizou a lâmpada; b) utilizou-se a lâmpada; c) utilizaram-se duas lâmpadas UV. Neste etapa experimental, as amostras utilizadas se enquadraram como tipo I da tabela 3.1 da página 26.

Como pode ser observado na Figura 4.41, em experimentos realizados com e sem o uso da lâmpada ultravioleta, não foi detectada diferença significativa na remoção da cor devido à utilização da lâmpada nos processos de eletrólise assistida pela fotocatalise heterogênea utilizando TiO₂ a $48,0 \text{ mA cm}^{-2}$. Além do intuito da verificação dos resultados do processo em valor intermediário de corrente pensando-se no gasto energético, optou-se pelo uso de densidade de corrente eletrolítica de $48,0 \text{ mA cm}^{-2}$ visando-se também reduzir a emulsificação comumente originada quando valores maiores de densidade de corrente são utilizados, esperando-se assim,

uma maior transmitância da solução. Basicamente, quando analisadas as remoções percentuais de COT, DQO e amônia (Figuras 4.42 a 4.44), pode-se dizer que ao final do tratamento, não foram observadas diferenças significativas entre o uso e a ausência da lâmpada no sistema. As pequenas diferenças na taxa de remoção encontradas principalmente nos momentos iniciais de cada experimento, devem-se às variações nas características do chorume bruto utilizado e ao valor da corrente aplicada.

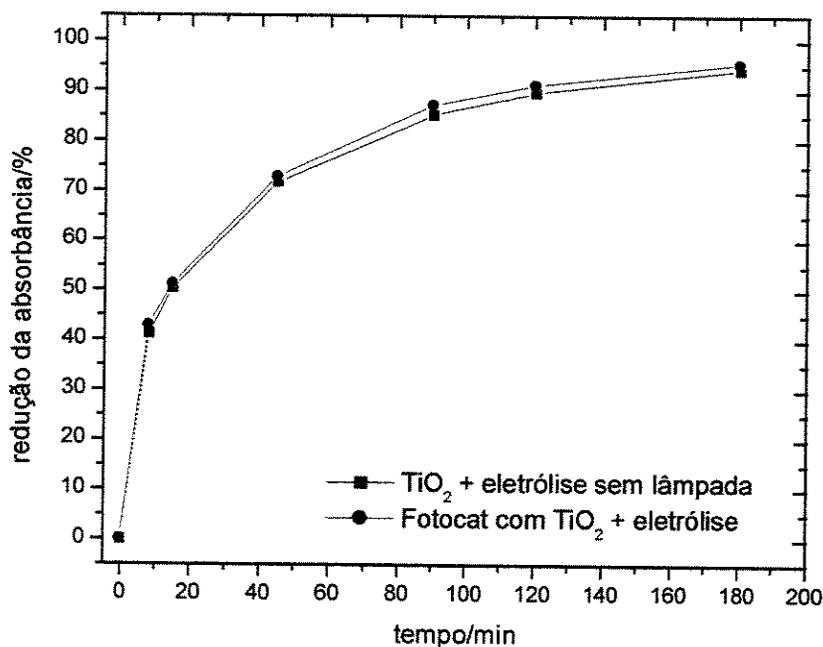


Figura 4.41: Gráfico da redução da absorbância em função do tempo para a eletrólise assistida pela fotocatalise. $J = 48,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_m = 4,58 \text{ V}$, $C_{\text{TiO}_2} = 500 \text{ mg L}^{-1}$ a 2000 L h^{-1} .

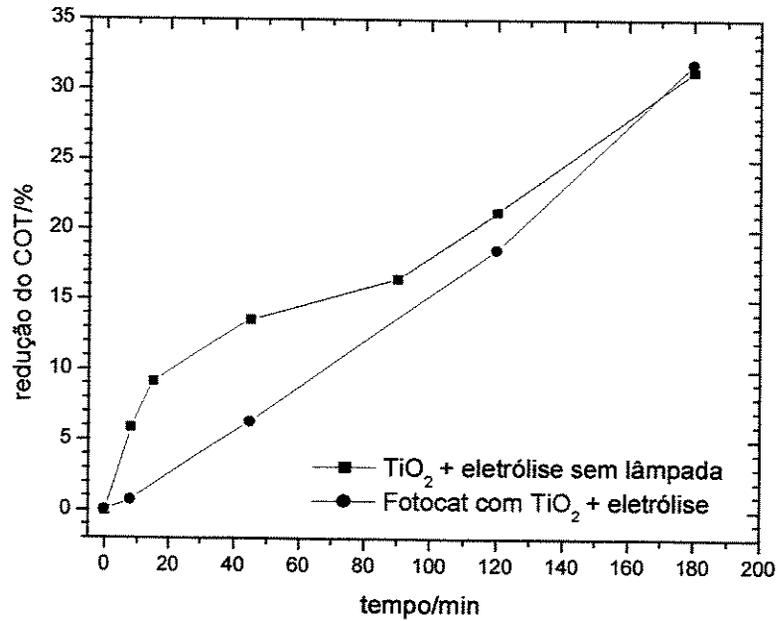


Figura 4.42: Gráfico da redução do COT em função do tempo para a eletrólise assistida pela fotocatalise. $J = 48,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_m = 4,58 \text{ V}$, $C_{\text{TiO}_2} = 500 \text{ mg L}^{-1}$ a 2000 L h^{-1} .

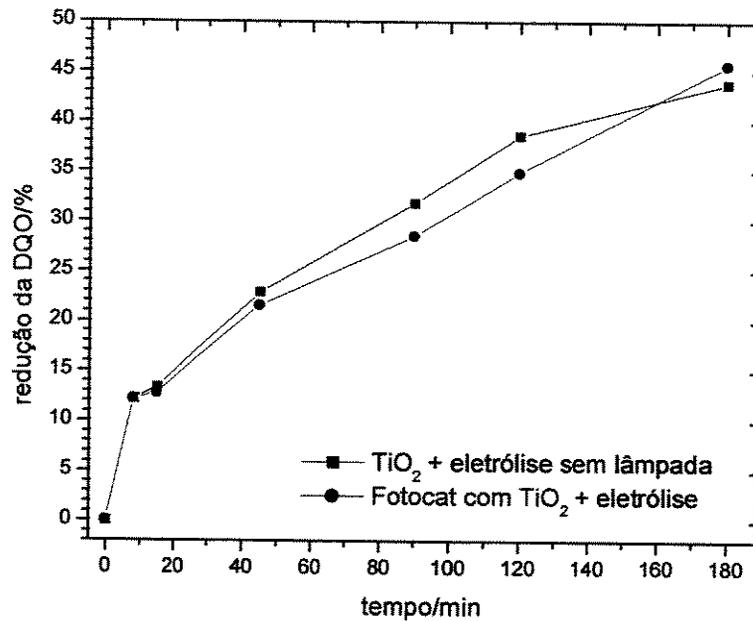


Figura 4.43: Gráfico da redução da DQO em função do tempo para a eletrólise assistida pela fotocatalise. $J = 48,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_m = 4,58 \text{ V}$, $C_{\text{TiO}_2} = 500 \text{ mg L}^{-1}$ a 2000 L h^{-1} .

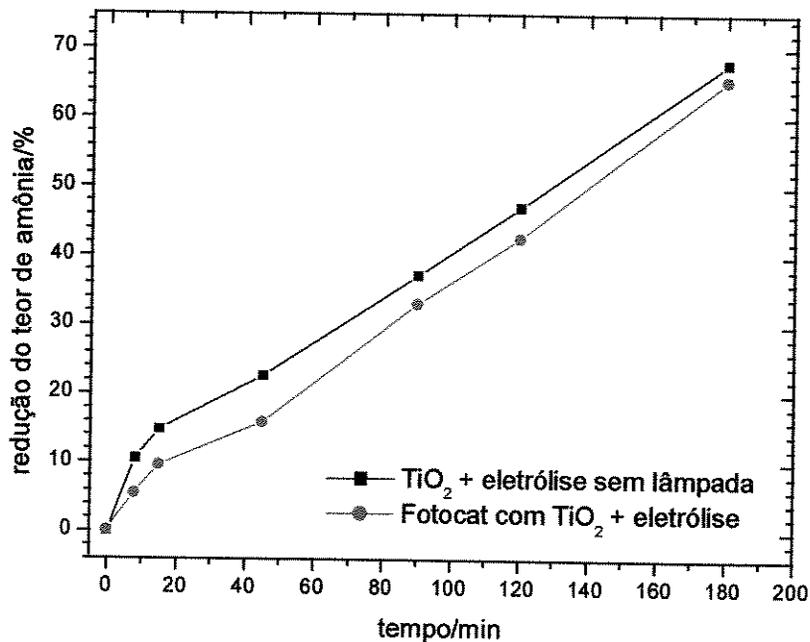


Figura 4.44: Gráfico da redução percentual de amônia em função do tempo para a eletrólise assistida pela fotocatalise. $J = 48,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_m = 4,58 \text{ V}$, $C_{\text{TiO}_2} = 500 \text{ mg L}^{-1}$ a 2000 L h^{-1} .

Considerando-se também que não houve diferença no percentual de remoção de cor entre os processos de eletrólise assistida pela fotocatalise heterogênea com e sem a adição do TiO_2 , (Figura 4.37) e também que a utilização da lâmpada aparentemente não ocasionou substancial efeito catalisador sobre a superfície do dióxido de titânio, provavelmente devido à potência insuficiente ou à alta turbidez do chorume, decidiu-se por aplicar o dobro da potência ultravioleta, por meio do emprego de duas lâmpadas idênticas no sistema, alocadas dentro do tudo de quartzo. A Tabela A1 no Apêndice A mostra as características de cada lâmpada utilizada.

Por meio do gráfico da Figura 4.45 pode ser constatado que mesmo duplicando-se a potência ultravioleta por meio da utilização de duas lâmpadas não foi possível obter-se um efeito positivo na remoção a cor. Devido à turbidez acentuada do chorume, possivelmente não foi catalisada a reação de oxidação na superfície do fotocatalisador e/ou do eletrodo, já que não houve transmitância suficiente para a passagem pelo efluente da radiação originada na lâmpada. A foto da remoção da cor obtida no experimento em que se usou duas lâmpadas UV pode ser vista na Figura 4.46.

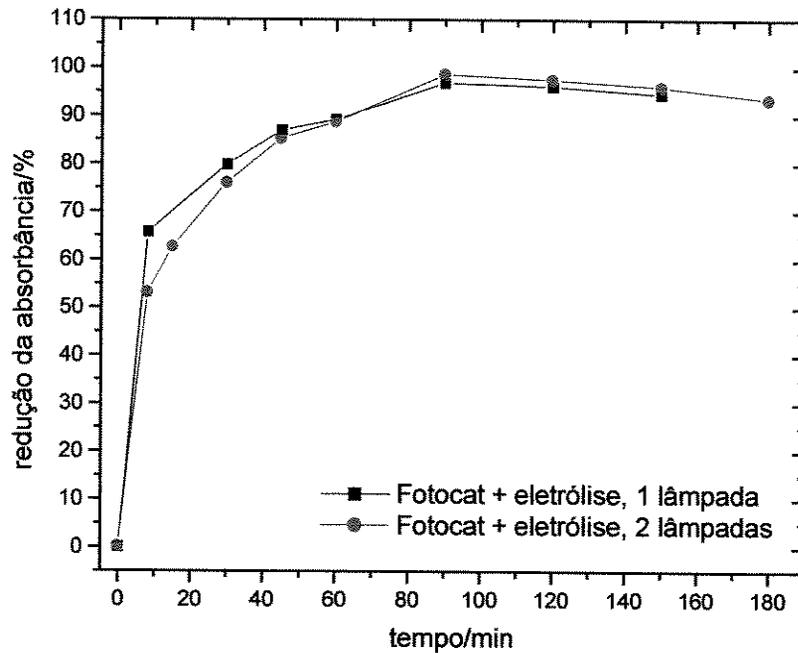


Figura 4.45: Gráfico da redução da absorbância em função do tempo para a eletrólise assistida pela fotocatalise. $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$ a 2000 L h^{-1} , $V_m = 9,11 \text{ V}$.

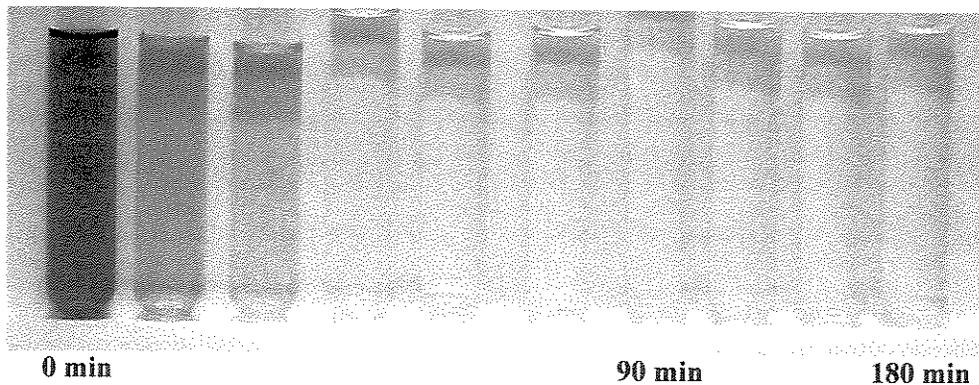


Figura 4.46: Foto mostrando a decoloração do chorume após aplicação da eletrólise assistida pela fotocatalise heterogênea utilizando duas lâmpadas ultravioleta. $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$.

Quando analisado o COT do chorume, pode-se verificar, através da Figura 4.47, que a utilização de duas lâmpadas favoreceu a degradação. Provavelmente, a fotólise direta ocorrida devido à duplicação da intensidade ultravioleta contribuiu apenas para as reações que continham carbonos em estado de oxidação favorável.

Paradoxalmente, o mesmo não ocorreu para a remoção da DQO (Figura 4.48), da amônia (Figura 4.49) e do cloreto. Para uma concentração inicial de cloreto de 1800 mg L^{-1} , obteve-se, em 180 min, uma remoção de 77%. A partir dos dados obtidos com a regressão linear do gráfico $\ln(C/C_0)_{Cl}$ x tempo (Figura A24 do Apêndice A) e utilizando-se a equação B9 do Apêndice B, calculou-se a constante média aparente de velocidade de remoção de cloreto, encontrando o valor $1,10 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$. De modo similar, para uma concentração inicial de amônia de 501 mg L^{-1} , obteve-se uma constante média aparente de velocidade de remoção de amônia de $8,03 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$.

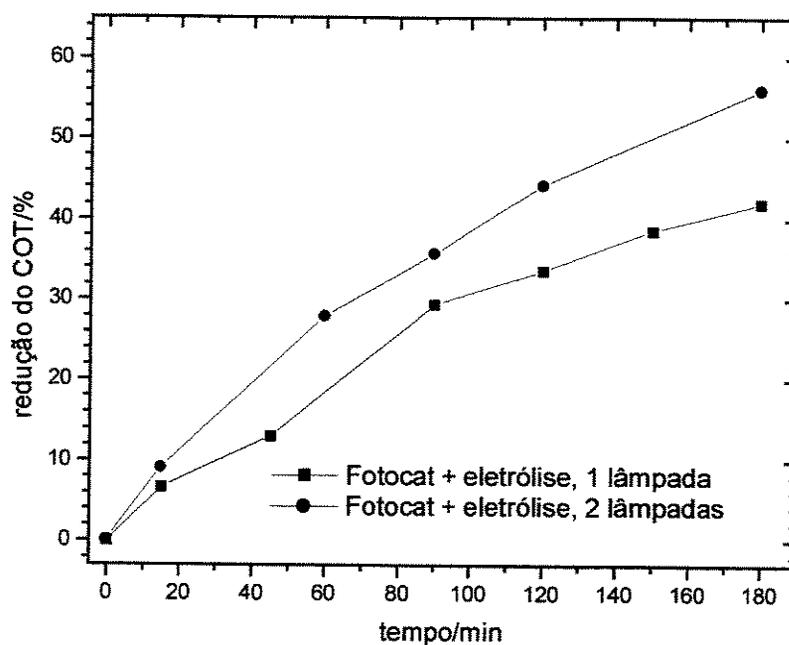


Figura 4.47: Gráfico da redução do COT em função do tempo para a eletrólise assistida pela fotocatalise. $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_m = 9,11 \text{ V}$ a 2000 L h^{-1} .

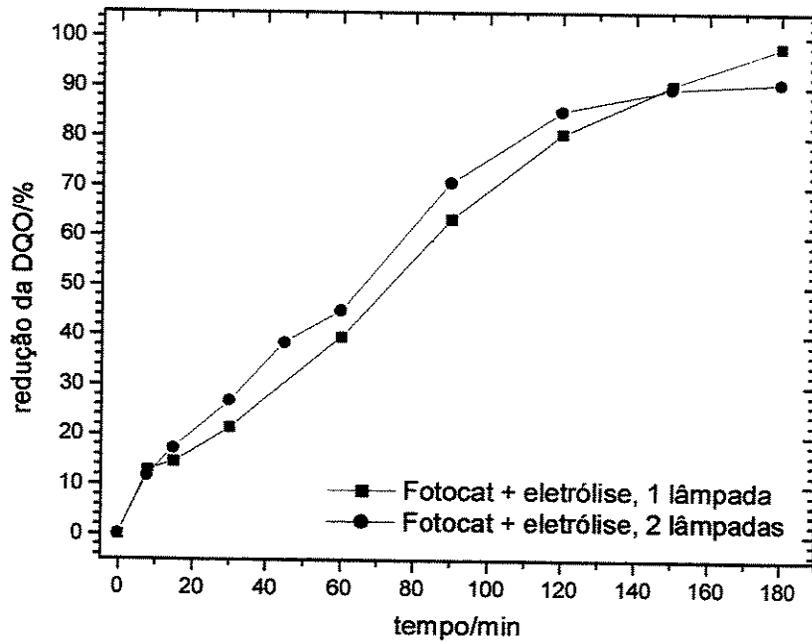


Figura 4.48: Gráfico da redução da DQO em função do tempo para a eletrólise assistida pela fotocatalise. $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_m = 9,11 \text{ V}$, a 2000 L h^{-1} .

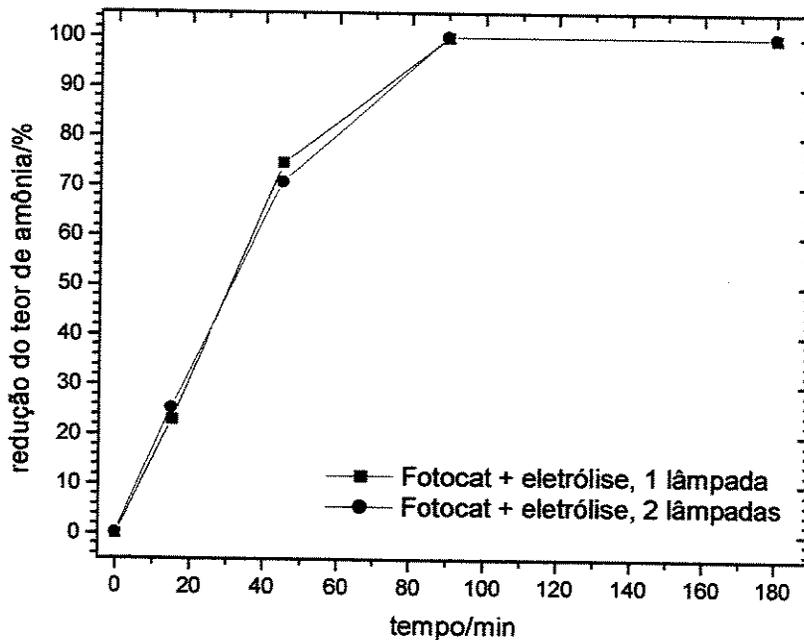


Figura 4.49: Gráfico da redução percentual de amônia em função do tempo para a eletrólise assistida pela fotocatalise. $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_m = 9,11 \text{ V}$, a 2000 L h^{-1} .

4.14 – Experimentos complementares

Visando-se incrementar o número de experimentos realizados utilizando-se o processo eletrolítico, realizou-se, com a amostra de chorume com as características iniciais descritas na Tabela 3.2, experimento de eletrólise galvanostática a 2000 L h^{-1} e $116,0 \text{ mA cm}^{-2}$. A amostra apresentou absorvância inicial de 1,17 ua. Os resultados obtidos para os parâmetros medidos, estão representados na Figura 4.50. Pode ser observado nesta figura que já com 90 min de tratamento, foi possível remover completamente a cor e a amônia do efluente. Estas características são as mais difíceis para o tratamento biológico. Além disso, foi possível a remoção de 90% da DQO e 58% do COT em 180 minutos. A análise de DBO demonstrou redução de 98% em 180 minutos de tratamento. A partir de regressões lineares dos dados experimentais, utilizando-se as equações B9 e B12 do Apêndice B, foram calculadas as constantes médias aparentes de velocidade de remoção.

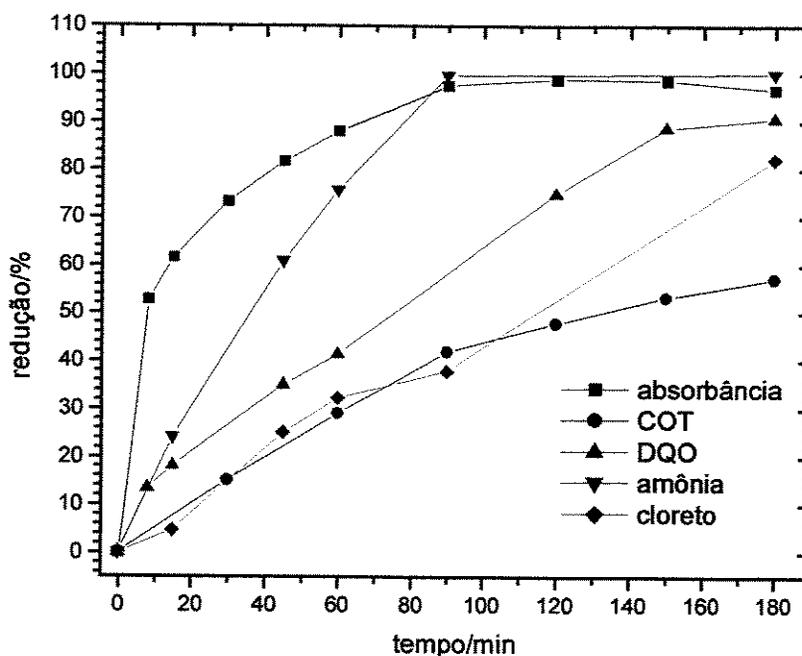


Figura 4.50: Gráfico da redução percentual da absorvância, COT, DQO, amônia e cloreto em função do tempo de eletrólise com $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_m = 10,21 \text{ V}$ a 2000 L h^{-1} .

Para as regressões, foi considerado até o tempo em que o valor do parâmetro se tornou estável em termos de remoção. Provavelmente, os altos percentuais de remoção obtidos nesta etapa experimental devem-se ao maior gasto de energia elétrica despendido. Neste experimento foi utilizada uma tensão média de 10,21 Volts; a fonte anteriormente utilizada nos experimentos foi por motivo de força maior, substituída, não sendo possível na nova fonte, o ajuste de tensão em valores próximos aos experimentos realizados anteriormente.

Após aplicação do processo eletrolítico em 116 mA cm^{-2} , o filme reduzido na superfície do cátodo foi raspado em cinco pontos diferentes, visando análise do depósito. O pó obtido foi analisado por MEV/EDS, e os elementos encontrados foram quantificados, conforme descrição da Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Valores médios dos elementos presentes no filme depositado no catodo após os experimentos com eletrólise

Elemento	Mg	Ca	P	Fe	Cu	Si	Ti
% (m/m)	8,6	84,9	1,3	1,0	0,8	1,6	1,8

Os principais componentes do filme depositado no catodo foram cálcio e magnésio, cujos valores iniciais não foram determinados antes do processo. O magnésio não está necessariamente na sua forma reduzida e como o cálcio, pode ter sido depositado na forma de hidróxido insolúvel, óxido, carbonato ou cloreto. O fósforo pode ter sido originado a partir da decomposição de compostos orgânicos fosforados.

4.15 – Considerações sobre as condições otimizadas obtidas experimentalmente

Além dos experimentos visando determinar a influência da diluição e da quantidade de eletrólito, foram realizados experimentos em condições já realizadas anteriormente, objetivando incrementar o número de testes. Como pode ser observado nas Figuras 4.51 a 4.53, foram obtidos valores diferentes e com alto grau de variabilidade, para experimentos realizados sob as mesmas condições experimentais de densidades de corrente e vazão de recirculação. Isto demonstra que a eficiência do tratamento depende das condições iniciais das amostras, que no caso, varia o ano todo em função da data. Sendo o chorume um efluente de composição complexa e variável, a

escolha da densidade de corrente e do tempo de tratamento deverá se dar, na prática, de acordo com o grau de degradação desejado, em função das características iniciais de absorvância, COT e DQO, além de amônia e cloreto. Como não se conhece quais e em que magnitude os parâmetros interagem entre si, a determinação da influência das condições iniciais sobre a eficiência para remoção, a rigor, não é estatisticamente possível.

Conforme pode ser visto nas Figuras 4.52 e 4.53, as constantes aparentes de remoção de COT e DQO, com ordem de magnitude variando entre 10^{-8} e 10^{-9} , não apresentam sinais de estabilização, ou seja, aumentando-se ainda mais os valores de densidade de corrente aplicados, se obteriam maiores valores das constantes aparentes. Vale salientar que estas características estão entre as mais refratárias no tratamento de efluentes. Por outro lado, os valores para a remoção da cor são maiores e também aumentam para todos os valores de densidade de corrente testados.

Visando uma análise de viabilidade econômica do tratamento eletrolítico, comparou-se os melhores valores de remoção percentual de absorvância, COT e DQO obtidos (ocorridos em $116,0 \text{ mA cm}^{-2}$ e 2000 L h^{-1}). Foi então calculado o consumo energético, indicado na Tabela 4.6.

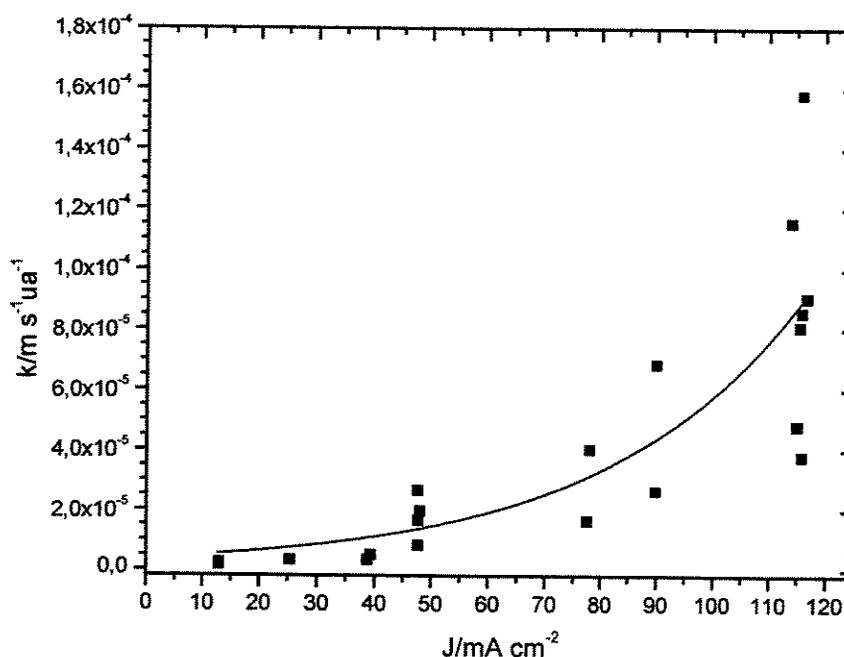


Figura 4.51: Gráfico da constante aparente de velocidade de remoção da absorvância em função da densidade de corrente. $\lambda = 400 \text{ nm}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$.

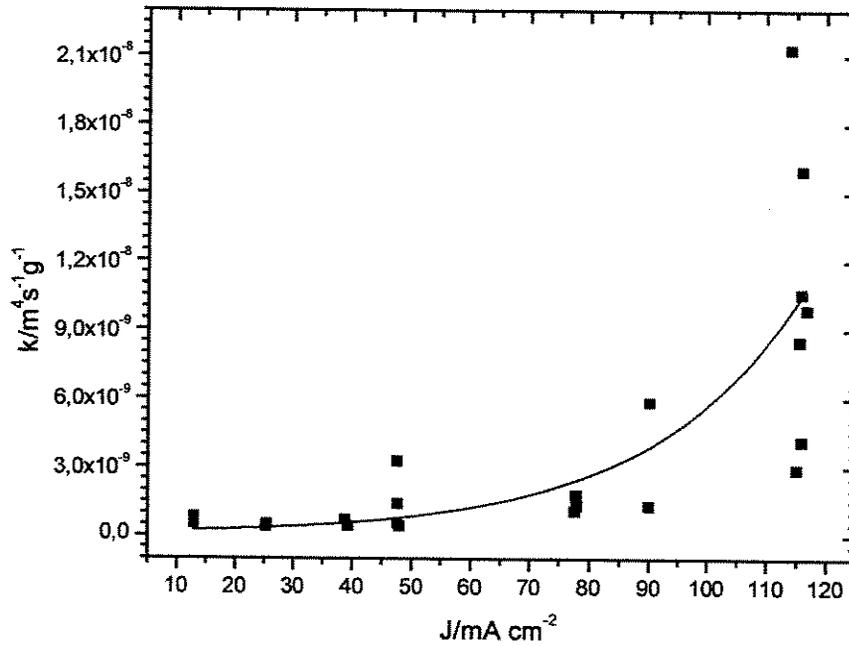


Figura 4.52: Gráfico da constante aparente de velocidade de remoção do COT em função da densidade de corrente, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$.

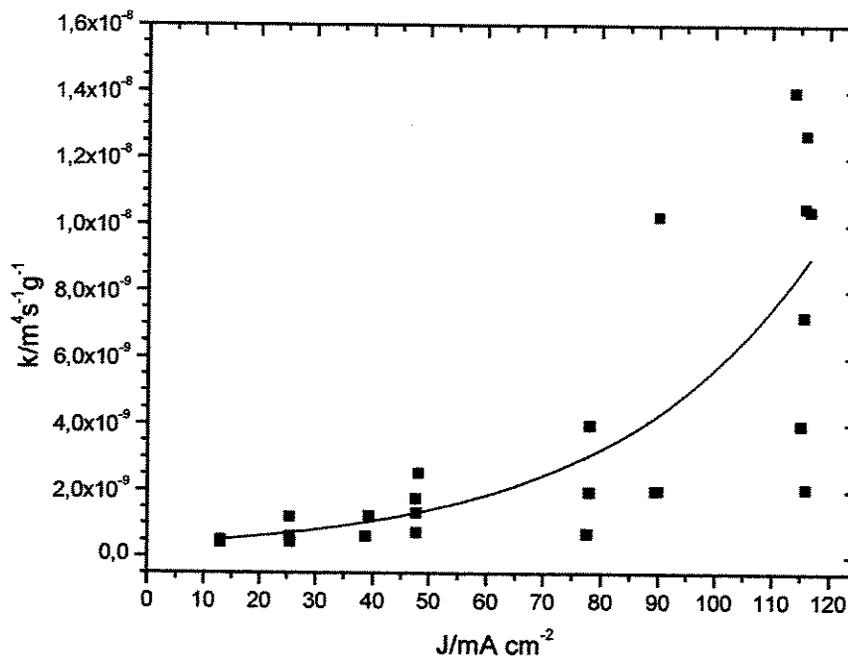


Figura 4.53: Gráfico da constante aparente de velocidade de remoção da DQO, em função da densidade de corrente, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$.

Tabela 4.6: Valores iniciais de absorvância, COT e DQO, constantes aparentes de velocidade de remoção e consumo de energia elétrica para os experimentos com $J = 116,0 \text{ mA.cm}^{-2}$ e $Q = 2000 \text{ L.h}^{-1}$.

Abs_{t=0} (ua)	COT_{t=0} (mg L⁻¹)	DQO_{t=0} (mg L⁻¹ O₂)	k Abs (m s⁻¹ ua⁻¹)	k COT (m⁴ s⁻¹ g⁻¹)	k DQO (m⁴ s⁻¹ g⁻¹)	Consumo (kWh)
1,434	1428	2308	$3,79 \cdot 10^{-5}$	$4,17 \cdot 10^{-9}$	$2,07 \cdot 10^{-9}$	4,29
1,381	1451	2004	$8,11 \cdot 10^{-5}$	$8,51 \cdot 10^{-9}$	$7,24 \cdot 10^{-9}$	4,32
1,239	912	1328	$8,57 \cdot 10^{-5}$	$1,06 \cdot 10^{-8}$	$1,04 \cdot 10^{-8}$	4,79
1,227	1625	1436	$4,81 \cdot 10^{-5}$	$2,92 \cdot 10^{-9}$	$3,98 \cdot 10^{-9}$	5,68
1,078	1114	1400	$9,13 \cdot 10^{-5}$	$9,88 \cdot 10^{-9}$	$1,05 \cdot 10^{-8}$	4,80
0,958	995	1272	$1,16 \cdot 10^{-4}$	$2,13 \cdot 10^{-8}$	$1,40 \cdot 10^{-8}$	4,73
0,991	653	1221	$1,58 \cdot 10^{-4}$	$1,60 \cdot 10^{-8}$	$1,27 \cdot 10^{-8}$	6,46

calculado considerando-se 180 min de tratamento

Considerando-se que 1 kWh industrial custa R\$ 0,1358 (www.aneel.gov.br em 11/2004), tem-se, por exemplo, para remoções de 100% da cor, 42% de COT, 45% de DQO (obtidos experimentalmente e podendo ser calculados pela equação B12 do Apêndice B a partir dos dados da quinta linha da Tabela 4.6) e 21% de amônia um custo de R\$ 18,10/m³ (consumo da fonte de alimentação) mais R\$ 0,22 (consumo do motor da bomba hidráulica), relativo a 90 minutos de tratamento.

Evidentemente, embora se tenha obtido altos valores percentuais de remoção em um curto intervalo de tempo, quando levado em consideração o fator econômico, o tratamento eletrolítico, no atual estágio da pesquisa, não pode ser indicado como forma única de tratamento. Recomenda-se sua utilização em conjugação ao processo biológico, como polimento do chorume.

Vale ressaltar que nestas condições experimentais, o tratamento provavelmente não está gerando subprodutos tóxicos, pois foram observadas reduções na Demanda Bioquímica de Oxigênio e na toxicidade, como por exemplo, no experimento relativo à terceira linha da Tabela 4.6 (consumo = 4,79 kW) onde foi obtida remoção de 71% da DBO e a toxicidade EC(50)48h reduziu de 0,43% para 0,98% após tratamento. Segundo Cossu et al. (1998) o cloro e o hipoclorito gerados são os reagentes responsáveis também pela oxidação de compostos nitrogenados, intermediários e orgânicos residuais. Cloroaminas e organoclorados porventura

formados durante o processo a partir da reação dos ácidos orgânicos com o cloro gerado, podem estar deixando o sistema junto com o CO_2 , o O_2 e o N_2 , conforme diagrama esquemático proposto na Figura 4.54. Devido aos percentuais de DQO e COT obtidos, acredita-se que o CO_2 e o N_2 são obtidos em pequenas quantidades como produtos finais. Também, em todos os casos, a acentuada redução da absorvância obtida em 254 e 280 nm indica que compostos aromáticos tiveram seu teor reduzido no efluente tratado.

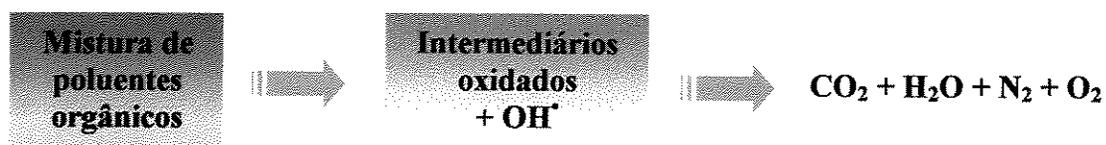


Figura 4.54: Esquema geral de oxidação eletroquímica do chorume.

Capítulo 5

Conclusões

Foi observado que a vazão de recirculação, dentro da faixa testada, exerceu pouca influência nas remoções de cor, COT e DQO, tanto para o tratamento eletrolítico quanto para o tratamento eletrolítico assistido pela fotocatalise heterogênea.

Observou-se, em todos os casos, que o aumento da densidade de corrente acarreta aumento nas taxas de remoção de cor, COT, DQO, amônia e cloreto, encontrando-se os maiores valores de remoção destes parâmetros em $116,0 \text{ mA cm}^{-2}$, com possibilidade de obtenção de maiores percentuais de remoção no caso de aplicação valores de correntes maiores.

No tratamento eletrolítico, em 180 min de processamento a $116,0 \text{ mA cm}^{-2}$ e 2000 L h^{-1} foi possível remover de 86 a 100% da cor, 33 a 73% do COT, 31 a 90% da DQO e 31 a 100% da amônia do chorume. O comportamento cinético para remoção da cor foi de pseudo-segunda ordem, com constantes aparentes de velocidade de remoção variando entre $1,58 \cdot 10^{-4}$ e $3,79 \cdot 10^{-5} \text{ ua}^{-1} \text{ m s}^{-1}$. Foram obtidos comportamentos cinéticos similares para COT e DQO, com constantes aparentes de velocidade de remoção de COT variando entre $2,13 \cdot 10^{-8}$ e $2,92 \cdot 10^{-9} \text{ m}^4 \text{ s}^{-1} \text{ g}^{-1}$ e de DQO variando entre $1,40 \cdot 10^{-8}$ e $2,07 \cdot 10^{-9} \text{ m}^4 \text{ s}^{-1} \text{ g}^{-1}$. A remoção de amônia e cloreto seguem comportamento cinético de primeira ordem, sendo que a constante média aparente de velocidade de remoção de amônia variou entre $6,87 \cdot 10^{-5}$ e $3,46 \cdot 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$.

No tratamento eletrolítico assistido pela fotocatalise heterogênea, não foi observada melhora significativa na remoção de cor, COT e DQO em comparação ao tratamento eletrolítico atuando sozinho. Também nestes casos os melhores ajustes cinéticos para remoção de cor, COT e DQO foram de pseudo-segunda ordem.

Medidas de Demanda Bioquímica de Oxigênio após tratamento eletrolítico indicaram remoções entre 20 e 98%. Também, quando realizadas análises de toxicidade aguda utilizando o

microcrustáceo *Daphnia Similis*, observou-se expressivas reduções na toxicidade do efluente. Isto pode indicar que o tratamento não está gerando subprodutos tóxicos.

Testes de MEV/EDS constataram que o sistema proporciona a retirada de componentes do efluente, entre eles, íons metálicos, tais como Mg, Ca, P, Fe, Cu, Si e Ti, que ficam retidos no catodo e podem ser separados por lavagem em solução ácida. Foram obtidas remoções no teor de ferro de 23% e no de cobre superiores a 38%.

O borbulhamento de oxigênio nos experimentos com eletrólise a $116,0 \text{ mA cm}^{-2}$ e 2000 L h^{-1} não promoveu melhora no tratamento.

A adição dos eletrólitos K_2SO_4 e KCl em diferentes concentrações no tratamento a $116,0 \text{ mA cm}^{-2}$ e 2000 L h^{-1} não resultou, dentro da faixa testada, em melhora considerável nas remoções de cor e COT, mas favoreceu as reações de remoção de DQO e amônia.

Devido à complexidade do chorume, não foi possível determinar a importância, a influência e grau de interação dos parâmetros entre si.

Embora a utilização do sistema tenha promovido elevadas remoções de cor, COT, DQO, DBO, toxicidade e amônia em curto intervalo de tempo, devido ao alto custo de operação, indicase os processos utilizados como complementares ao tratamento biológico, sob a forma de polimento do efluente.

5.1 - Sugestões para trabalhos futuros

Em possíveis trabalhos futuros, as seguintes sugestões podem ser adotadas visando a melhora do processo:

- Construção do sistema de modo a diminuir a distância entre a lâmpada e o tubo de quartzo ou utilizar uma lâmpada mais potente ou de diâmetro maior;
- Utilizar fotocatalisador com maior área superficial, no caso do uso do TiO_2 em pó;
- Construção de reatores em série, visando aumentar a quantidade de efluente tratado e, portanto, minimizando o custo;
- Para ampliação de escala, o reservatório do “sistema anti-espuma” deve ser maior e provido de agitação por hélice, ou alternativamente, reduzir a emulsificação;

- Realizar o pré-tratamento das amostras com carvão ativado;
- Reduzir o pH;
- Remover o amônio por borbulhamento ou nitrificação/desnitrificação biológica antes do tratamento fotoeletroquímico;
- Nos casos de tratamento eletrolítico apenas, acrescentar cloreto;

Referências Bibliográficas

AMBIENTEBRASIL. Reciclagem de lixo é incentivada por fundação. Disponível em: <http://www.ambientebrasil.com.br/noticias/index.php3?action=ler&id=11105> Acesso em: 24/06/2003.

ANGELIS, D. F.; CORSO C. R.; BIDOIA E. D.; MORAES P. B.; DOMINGOS R. N.; ROCHA-FILHO, R. C. Eletrólise de resíduos poluidores – I – Efluente de uma indústria liofilizadora de condimentos. *Química Nova*, v. 21, n. 1, p. 20-24, 1998.

APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard methods for the examination of water and wastewater, 19th ed. Washington: 1995.

BAE, J.; KIM, S.; CHANG, H. Treatment of landfill leachates using activated sludge process and electron-beam radiation. *Water Research*, v. 33, n. 11, p. 2669-2673, 1999.

BEKBÖLET M. et al. Photocatalytic detoxification with the thin-film fixed-bed reactor (TFFBR): clean-up of highly polluted landfill effluents using a novel TiO₂ photocatalyst. *Solar Energy*, v. 56, n. 5, p. 455-469, 1996.

BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. *Química Nova*, v. 25, n. 3, p. 477-482, 2002.

BOCKELMANN, D. et al. Concentrating versus non-concentrating reactors for solar water detoxification. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 38, n. 1-4, p. 441-451, 1995.

- BUXTON, G. V. et al. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}$) in aqueous solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 17, n. 2, p. 513-886, 1988.
- CAMMAROTA, M. C.; SANT'ANNA, G. L. Decolorization of Kraft Bleach plant E1 stage effluent in a fungal bioreactor. *Environmental Technology*, v. 13, n. 1, p. 65-69, 1992.
- CANELA, M. C. et al. Destruction of malodourous compounds using heterogeneous photocatalysis. *Environmental Science & Technology*, v. 33, n. 16, p. 2788-2792, 1999.
- CHIANG, L.; CHANG, J.; WEN, T. Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate. *Water Research*, v. 29, n. 2, p. 671-678, 1995a.
- _____. Electrochemical treatability of refractory pollutants in landfill leachate. *Hazardous Waste & Hazardous Materials*, v. 12, n. 1, p. 71-82, 1995b.
- CHIANG L.; CHANG, J.; TSENG, S. Electrochemical oxidation pre-treatment of refractory organic pollutants. *Water Science & Technology*, v. 36, n. 2-3, p. 123-130, 1997.
- CHIANG L.; CHANG, J.; CHUNG, C. T. Electrochemical oxidation combined with physical-chemical pretreatment processes for the treatment of refractory landfill leachate. *Environmental Engineering Science*, v. 18, n. 6, p. 369-379, 2001.
- CHO, S. P.; HONG, S. C.; HONG, S. Photocatalytic degradation of the landfill leachate containing refractory matters and nitrogen compounds. *Applied Catalysis – B: Environmental*, v. 39, p. 125-133, 2002.
- CLEMENT, B.; JANSSEN, R. C.; DÛ-DELEPIERRE, A. Estimation of the hazard of landfills through toxicity testing of leachates. *Chemosphere*, v. 35, n. 11, p. 2783-2796, 1997.

COMNINELLIS, C.; DE BATTISTI, A. Electrocatalysis in anodic oxidation of organics with simultaneous oxygen evolution. *Journal De Chimie Physique Et De Physico-Chimie Biologique.*, v. 93, n. 4 , p. 673-679, 1996.

COMNINELLIS, C.; NERINI, A. Anodic-oxidation of phenol in the presence of NaCl for waste-water treatment. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 25, n. 1, p.23-28, 1995.

COMNINELLIS, C.; PLATNER, E. Indirect electrolytic oxidation of aromatic compounds. *Chimia*, v. 40, n. 11, p. 413-416, 1986.

COMNINELLIS, C.; PULGARIN, C. Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO₂ anodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 23, n. 2, p. 108-112, 1993.

COSSU, R. et al. Electrochemical treatment of landfill leachate: oxidation at Ti/PbO₂ and Ti/SnO₂ anodes. *Environmental Science & Technology*, v. 32, n. 22, p. 3570-3573, 1998.

EPA – Environmental Protection Agency. Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes. Disponível em: <http://www.epa.gov/ORD/NRMRL/Pubs/1998/625R98004.pdf> Dec 1998. Acesso em: 10/03/2002.

FARQUHAR, G. J. Leachate: production and characterization. CEPIS/OPS, p. 1-17, Jul 1989. Disponível em: <http://165.158.1.117/muwww/fulltext/repind49/lesson10/leachate.html> Acesso em: 15/05/2001.

GAU, S.; CHANG, F. Improved Fenton method to remove recalcitrant organics in landfill leachate. *Water Science & Technology*, v. 34, n. 7-8, p. 455-462, 1996.

GRASSI, M. T. As águas do planeta Terra. *Química Nova na Escola*, v. 1, n. 1, p. 31-40, 2001.

GUIMARÃES, J. R.; BARRETTO, A. S. Photocatalytic inactivation of Clostridium perfringens and coliphages in water. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 20, n.4, p. 403-411, 2003.

HERRMANN, J. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, v. 53, n. 1, p. 115-129, 1999.

HOFFMANN M. et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*, v. 95, n. 1, p. 69-96, 1995.

IBGE. Indicadores Sociais – Pesquisa Nacional de Saneamento Básico – limpeza urbana e coleta de lixo. Disponível em: www.ibge.gov.br. Acesso em 25/03/2003.

INCE, N. Light-enhanced chemical oxidation for tertiary treatment of municipal landfill leachate. *Water Environment Research*, v. 70, n. 6, p. 1161-1169, 1998.

JARDIM, W. F.; MORAES, S. G.; TAKIYAMA, M. M. M. Photocatalytic degradation of aromatic chlorinated compounds using TiO₂: toxicity of intermediates. *Water Research*, v. 31, n. 7, p. 1728-1732, 1997.

KELMAN, J.; SELI, D. P. É possível ter rios limpos. *Jornal Valor Econômico*, 23/03/2001.

KIM, S.; GEISSEN, S.; VOGELPOHL, A. Landfill leachate treatment by photoassisted Fenton reaction. *Water Science & Technology*, v. 35, n. 4, p. 239-248, 1997.

KLARE, M. et al. Degradation of nitrogen containing organic compounds by combined photocatalysis and ozonation. *Chemosphere*, v. 38, n. 9, p. 2013-2027, 1999.

KNAPP, J. S.; ZHANG, F.; TAPLEY, K. Decolourisation of orange II by a wood-rotting fungus. *Journal. Chemical. Technology & Biotechnology*, v. 69, n. 3, p. 289-296, 1997.

KOSITZI, M. et al. Solar photocatalytic treatment of synthetic municipal wastewater. *Water Research*, v. 38, n. 5, p. 1147-1154, 2004.

LANZA, M. R. V.; BERTAZZOLI, R. Cyanide oxidation from wastewater in a flow electrochemical reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 41, n. 1, p. 22-26, 2002.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Review*, v. 93, n. 2, p. 671-698, 1993.

LIN, S. H.; PENG, C. F. Treatment of textile wastewater by electrochemical method. *Water Research*, v. 28, n. 2, p.277-282, 1994.

LINDNER, M. et al. Solar water detoxification: novel TiO₂ powders as highly active photocatalysts. *Solar Engineering*, v. 1, p. 399-408, 1995.

LINDSEY, M. E.; TARR, M. A. Inhibition of hydroxyl radical reaction with aromatics by dissolved natural organic matter. *Environmental Science & Technology*, v. 34, n. 3, p. 444-449, 2000.

LINSEBIGLER, A. L.; LU G. Q.; YATES, J. T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces - principles, mechanisms, and selected results. *Chemical Reviews*, v. 95, n. 3, p. 735-758, 1995.

MOLINA, L. T.; MOLINA, M. J. Ultraviolet spectrum of HOCl. *Journal of Physical Chemistry*, v. 82, n. 22, p. 2410-2414, 1978.

MORAES, P. B. *Aplicação do processo eletrolítico em efluente de refinaria de petróleo e efluente simulado utilizando eletrodos de Ti/RuO₂ e eletrodos de ferro fundido*. Rio Claro: Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, 2000, 110 p. Dissertação (Mestrado).

MORAES, Peterson Bueno; BERTAZZOLI, Rodnei. *Reator eletrolítico para tratamento de efluentes têxteis*. BR n. PI0201465-3, 28 fev 2002.

MURPHY, O. J. et al. Direct electrochemical oxidation of organics for wastewater treatment. *Water Research*, v. 26, n. 4, p. 443-451, 1992.

NASCIMENTO-FILHO, I.; VON MÜHLEN, C.; CARAMÃO, E. B. Estudo de compostos orgânicos em lixiviado de aterros sanitários por EFS e CG/EM. *Química Nova*, v. 24, n. 4, p. 554-556, 2001.

NAUMCZYK, J.; SZPYRKOWICZ L.; ZILIO-GRANDI, F. Electrochemical treatment of textile wastewater. *Water Science and Technology*, v. 34, n. 11, p. 17-24, 1996.

NEBEL, B. J.; WRIGHT, R. T. *Environmental Science* 7th ed. New Jersey: Prentice Hall, 2000, 150 p.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. Heterogeneous photocatalysis and its environmental applications. *Química Nova*, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.

PELEGRINI, R. et al. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes. *Journal Applied Catalalysis- B: Environmental*, v. 22, n. 2, p. 83-90, 1999.

PELEGRINI, R. et al. Photo assisted electrochemical degradation of organic pollutants on a DSA® type oxide electrode: process test for a phenol synthetic solution and its application for the E1 bleach kraft mill effluent. *Environmental Science and Technology*, v. 35, n. 13, p. 2849-2853, 2001.

PIATKIEWICZ W.; BIEMACKA E.; SUCHECKA T. A Polish study: Treating landfill leachate with membranes. *Filtration & Separation*, v. 38, n. 6, p. 22-26, Jul/Aug 2001.

PELIZZETTI, E.; MINERO, C.; PRAMAURO, E. Photocatalytic processes for destruction of organic water contaminants. In: LASA, H. I.; DOGU, G.; and RAVELLA, A. (Eds). *Chemical reactor technology for environmentally safe reactors and products*. Dordrecht: Kluwer, 1992, p. 577-608.

PIRKANNIEMI, K.; SILLANPÄÄ, M. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. *Chemosphere*, v. 48, n. 10, p. 1047-1060, 2002.

PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F. Degradation of Chloroform by photoassisted heterogeneous catalysis in dilute aqueous suspensions of titanium-dioxide. *Environmental Science and Technology*, v. 17, n. 10, p. 628-631, 1983.

RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J. G.; SWAIN, G. M. Electrochemistry and the environment. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 24, n. 11, p. 1077-91, 1994.

RIBORDY, P. et al. Electrochemical versus photochemical pretreatment of industrial wastewaters. *Water Science & Technology*, v. 35, n. 4, p. 293-302, 1997.

RODRIGO, M. A. et al. Oxidation of 4-Chlorophenol at Boron-doped diamond electrode for wastewater treatment. *Journal of Electrochemical Society*, v. 148, n. 5, p. D60-64, 2001.

SALVATO JR., J. A. *Environmental engineering and sanitation*. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 1982, 1163p.

SÃO PAULO (Estado). Secretaria de Estado de Meio Ambiente. *A cidade e o lixo*. São Paulo: SMA: CETESB, 1998, 100 p.

SILVA, A. C.; DEZOTTI, M.; SANT'ANNA JR, G. L. Treatment and detoxification of a sanitary landfill leachate. *Chemosphere*, v. 55, n. 2, p. 207-214, 2004.

SIMOND, O.; COMNINELLIS, C. Anodic oxidation of organics on Ti/IrO₂ anodes using Nafion(R) as electrolyte. *Electrochimica Acta*, v. 42, n. 13-14, p. 2013-2019, 1997.

SIMOND O.; SCHALLER V.; COMNINELLIS C. Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. *Electrochimica Acta*, v. 42 n. 13-14, p. 2009-2012, 1997.

TABET, K. et al. Purification of landfill leachate with membrane processes: preliminary studies for an industrial plant. *Separation Science and Technology*, v. 37, n. 5, 1041-1063, 2002.

TEIXEIRA, E. N. *Efeito inibidor da recirculação direta de chorume na decomposição anaeróbia de resíduos sólidos*. São Carlos: Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1993, 388 p. Tese (Doutorado).

THAVEEMAITREE, Y.; POLPRASERT, C.; SEUNG-HWAN, L. Application of electrochemical process for landfill leachate treatment with emphasis on heavy metal and organic removal. *Environmental Technology*, v. 24, n. 9, p. 1135-1145, 2003.

TIMUR, H. et al. Anaerobic treatability of leachate: a comparative evaluation for three different reactor systems. *Water Science and Technology*, v. 42, n. 1-2, p. 287-292, 2000.

TSAL, C. T. et al. Electrolysis of soluble organic matter in leachate from landfills. *Water Research*, v. 31, n. 12, p. 3073-3081, 1997.

VEL LEITNER, N. K. et al. A new photochemical reactor design for the treatment of absorbing solutions. *Water Science & Technology*, v. 35, n. 4, p. 215-222, 1997.

VLYSSIDES, A. G.; KARLIS, P. K.; MAHNKEN, G. Influence of various parameters on the electrochemical treatment of landfill leachates. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 33, n. 2, p. 155-159, 2003.

WANG, Z. et al. Landfill leachate treatment by a coagulation-photooxidation process. *Journal of Hazardous Materials*, v. B95, p. 153-159, 2002.

WANG, F.; SMITH, D. W.; EL-DIN M. G. Application of advanced oxidation methods for landfill leachate treatment – A review. *Journal of Environmental Engineering and Science*, v. 2, n. 6, p. 413-427, 2003.

WENZEL, A.; GAHR, A.; NIESSNER, R. TOC removal and degradation of pollutants in leachate using a thin-film photoreactor. *Water Research*, v. 33, n. 4, p. 937-946, 1999.

WHITE, G. C. *Handbook of chlorination: for potable water, wastewater, cooling water, industrial processes and swimming pools*. New York: Van Nostrand, 1972, 144p.

WIENDL, W. G. Processos eletrolíticos para depuração de esgotos. Uma... *Revista DAE*, v.45, n. 140, p. 50-54, 1985.

WIENDL, W. G. Processo eletrolítico no tratamento de esgotos sanitários. In: Congresso da Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, Rio de Janeiro. *Anais...* ABES, 1998, 386p.

WWF. Água. Disponível em: http://www.wwf.org.br/informa/default.asp?/module=programa_aguas_curiosidades.htm. Acesso em 08/10/2002.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. *Química Nova*, v. 21, n. 3, p. 319-325, 1998.

Apêndice A

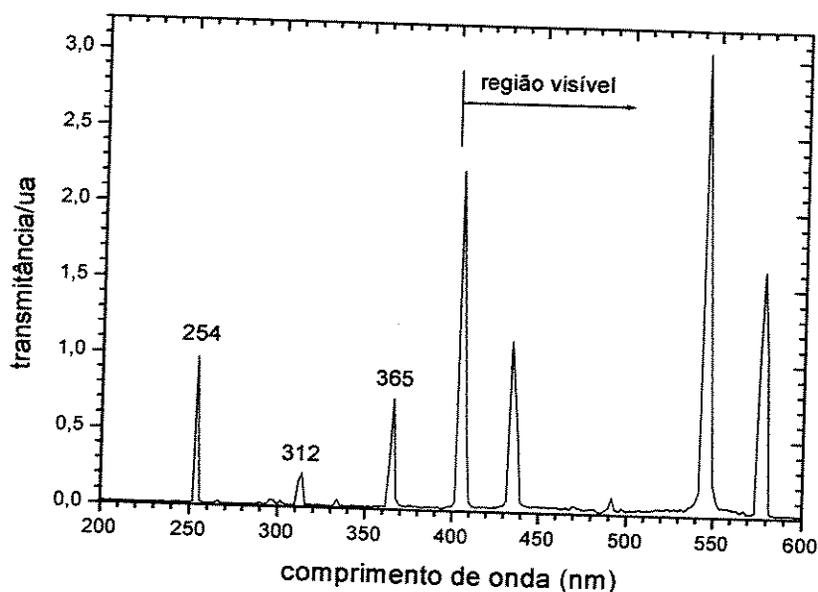


Figura A1: Gráfico da transmitância em função do comprimento de onda da lâmpada UV utilizada nos experimentos.

Tabela A1: Características da lâmpada UV utilizada nos experimentos

λ (nm)	254		312		365	
Interface	quartzo	quartzo + catodo	quartzo	quartzo + catodo	quartzo	quartzo + catodo
Irradiância ($mW\ cm^{-2}$)	5,43	2,98	0,99	0,31	0,46	0,17

Distâncias: lâmpada-tubo de quartzo: 19 mm; lâmpada-catodo: 24 mm.

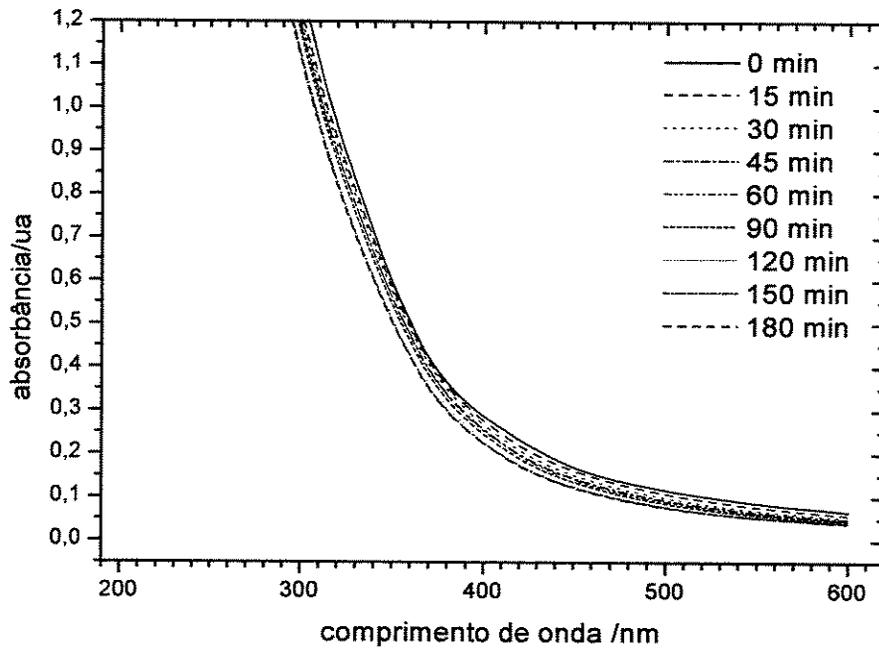


Figura A2: Gráfico da absorbância em função do comprimento de onda para o processo eletrolítico, $J = 13 \text{ mA cm}^{-2}$ e $Q = 300 \text{ L h}^{-1}$.

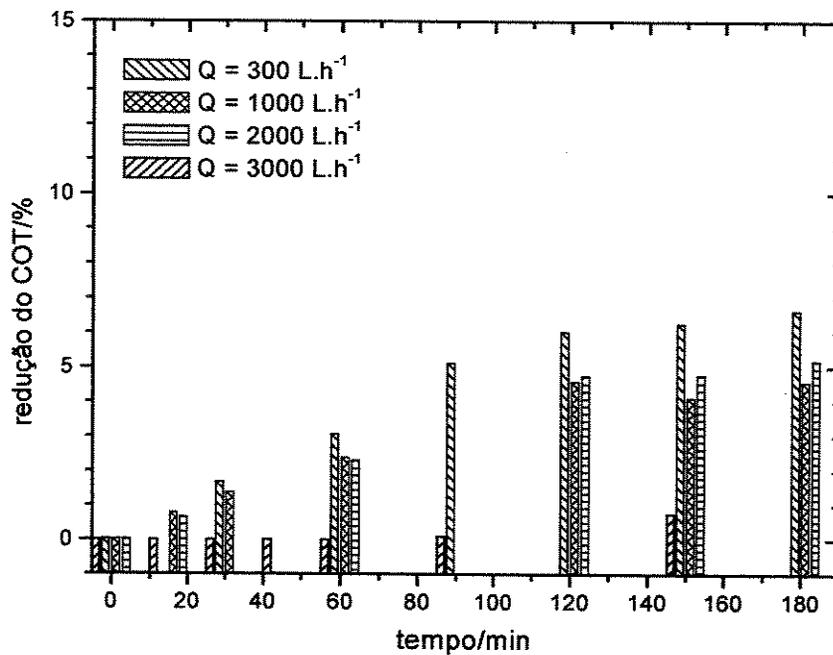


Figura A3: Redução do COT em função do tempo no processo eletrolítico, $J = 13,0 \text{ mA cm}^{-2}$.

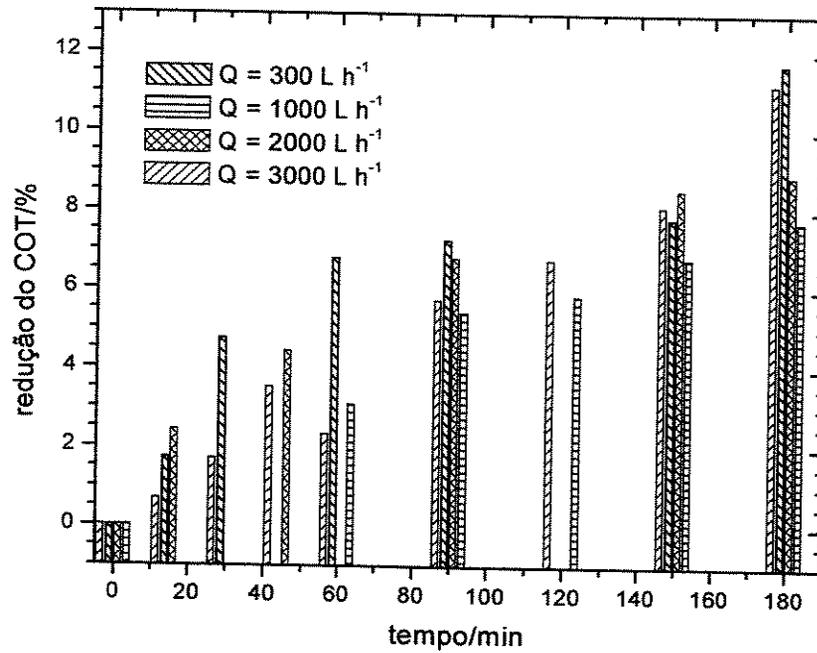


Figura A4: Redução do COT em função do tempo no processo eletrolítico, $J = 25,0 \text{ mA cm}^{-2}$.

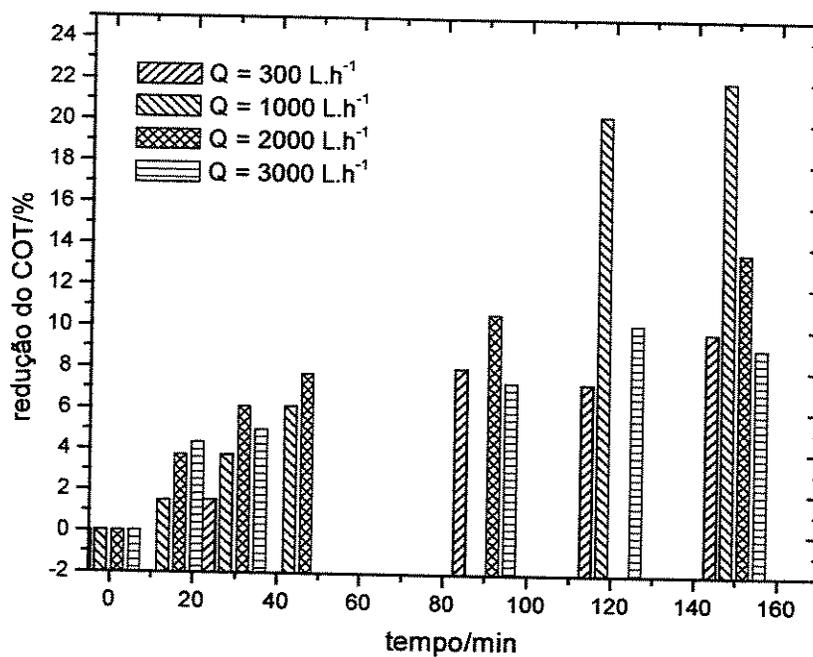


Figura A5: Redução do COT em função do tempo no processo eletrolítico, $J = 39,0 \text{ mA cm}^{-2}$.

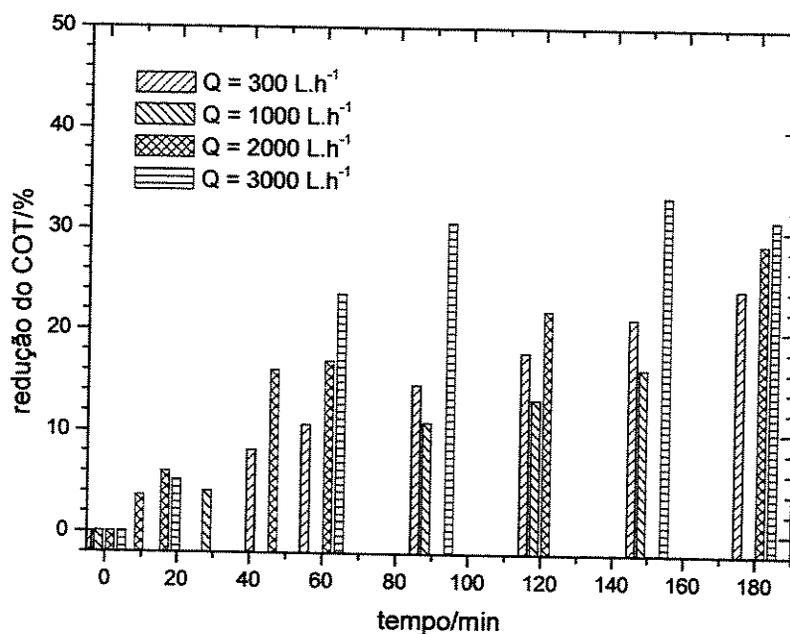


Figura A6: Redução do COT em função do tempo no processo eletrolítico no churume.
 $J = 48,0 \text{ mA cm}^{-2}$.

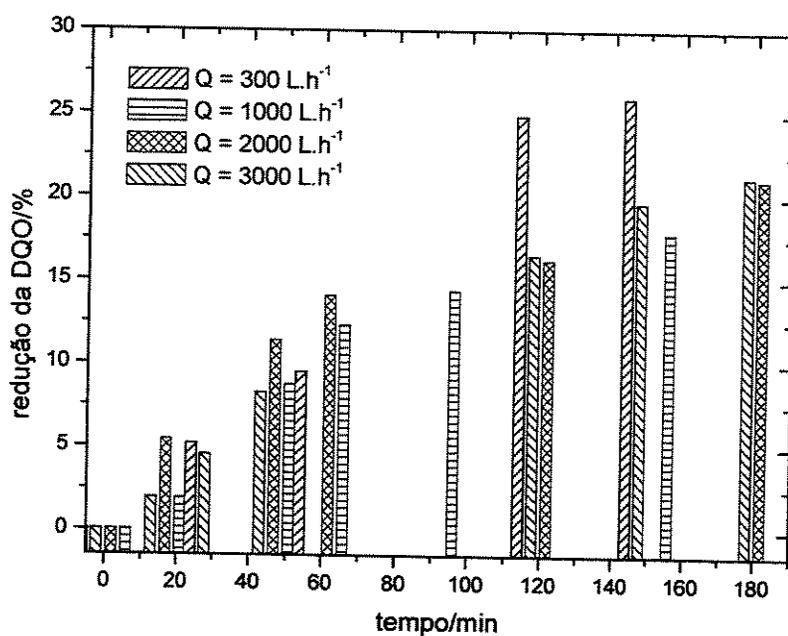


Figura A7: Redução da DQO em função do tempo no processo eletrolítico.
 $J = 39,0 \text{ mA cm}^{-2}$.

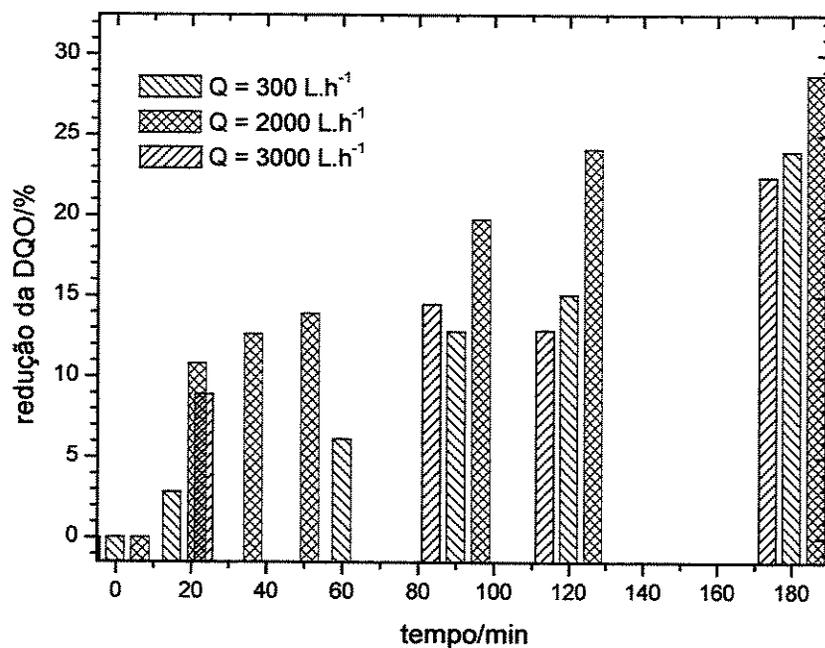


Figura A8: Redução da DQO em função do tempo no processo eletrolítico, $J = 48,0 \text{ mA cm}^{-2}$.

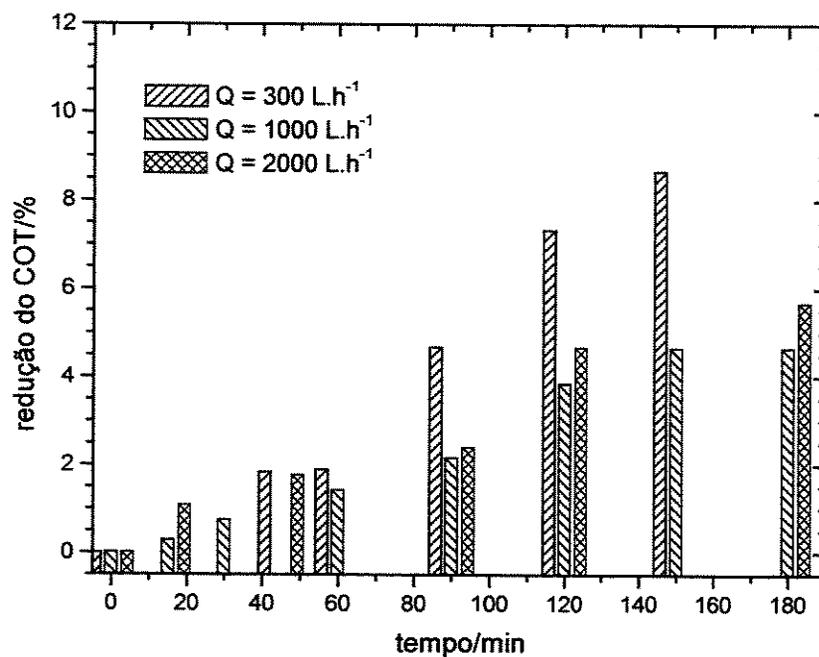


Figura A9: Redução do COT em função do tempo no processo eletrolítico assistido pela fotocatalise heterogênea, $J = 13,0 \text{ mA cm}^{-2}$.

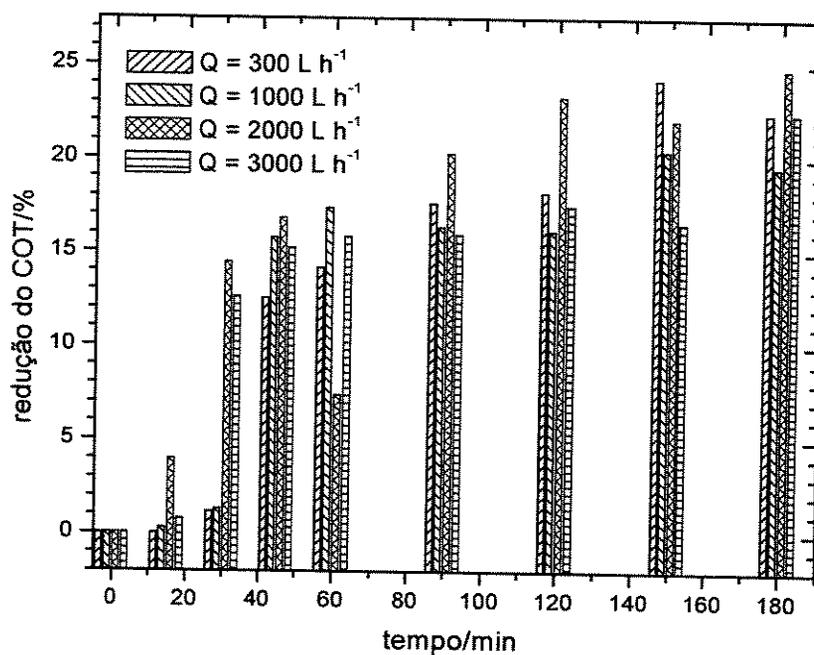


Figura A10: Redução do COT em função do tempo no processo eletrolítico assistido pela fotocatalise heterogênea, $J = 39,0 \text{ mA cm}^{-2}$.

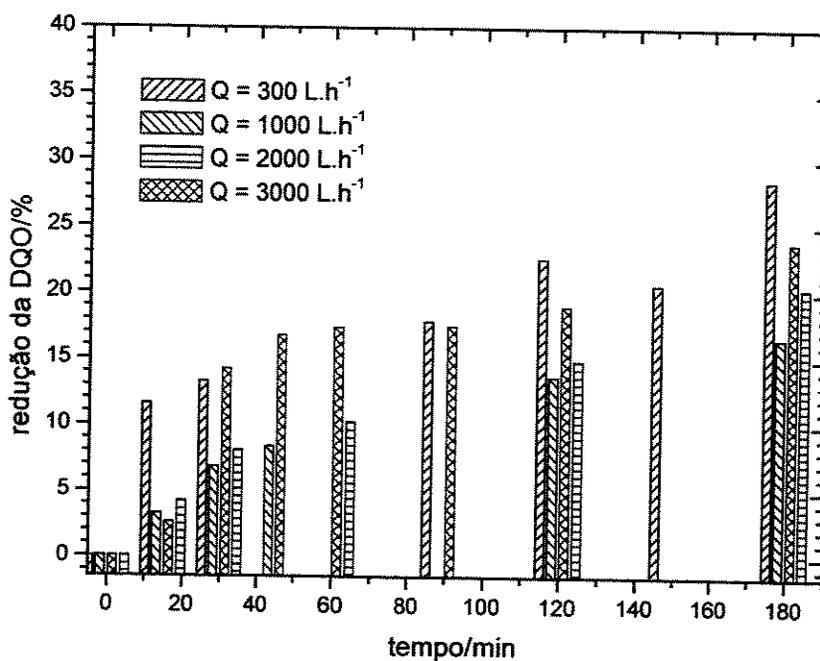


Figura A11: Redução da DQO em função do tempo no processo eletrolítico assistido pela fotocatalise heterogênea, $J = 39,0 \text{ mA cm}^{-2}$.

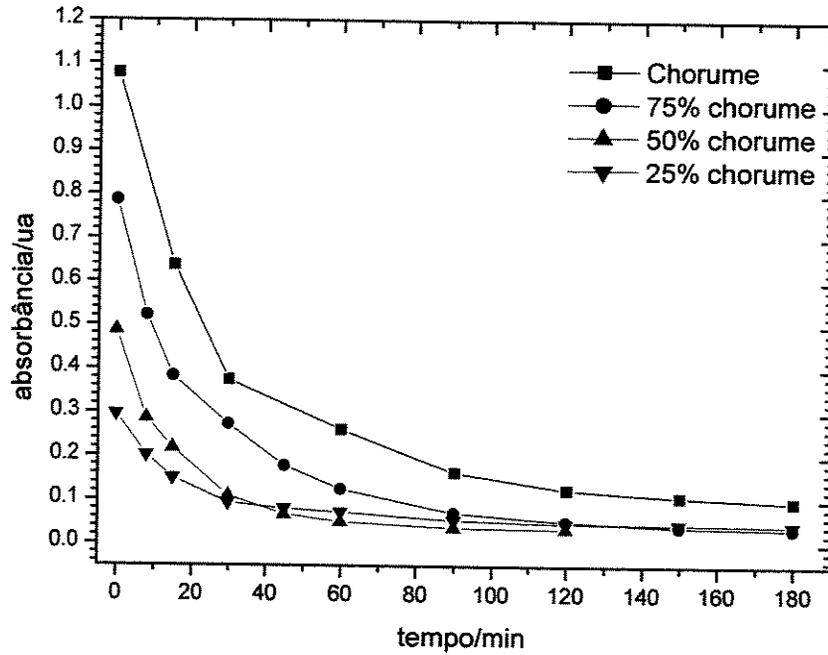


Figura A12: Absorvância em função do tempo de eletrólise. $\lambda = 400 \text{ nm}$, $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$ com K_2SO_4 .

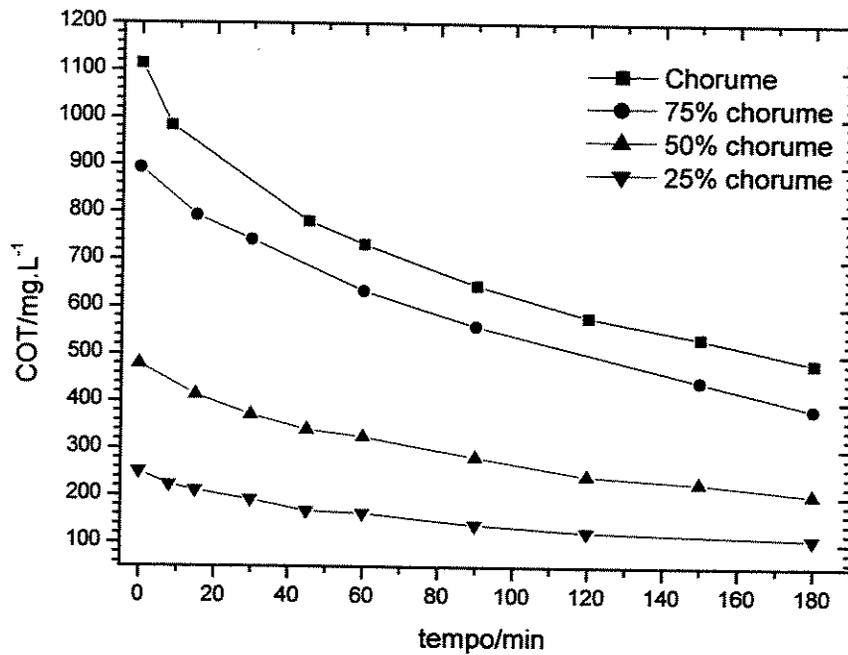


Figura A13: Carbono Orgânico Total em função do tempo de eletrólise, $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$ com K_2SO_4 .

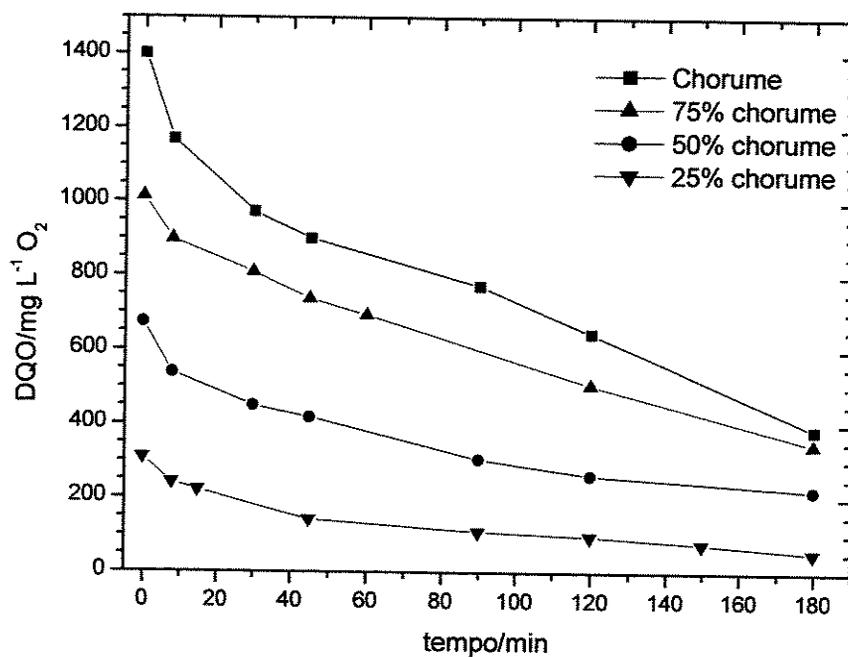


Figura A14: Demanda Química de Oxigênio em função do tempo de eletrólise, $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$ com K_2SO_4 .

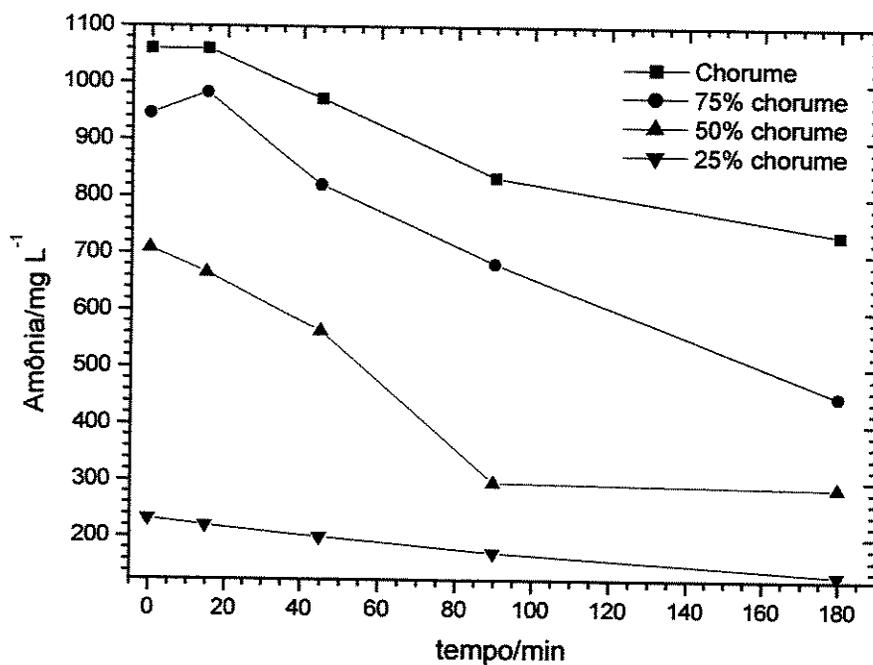


Figura A15: Concentração da amônia em função do tempo de eletrólise $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$ com K_2SO_4 .

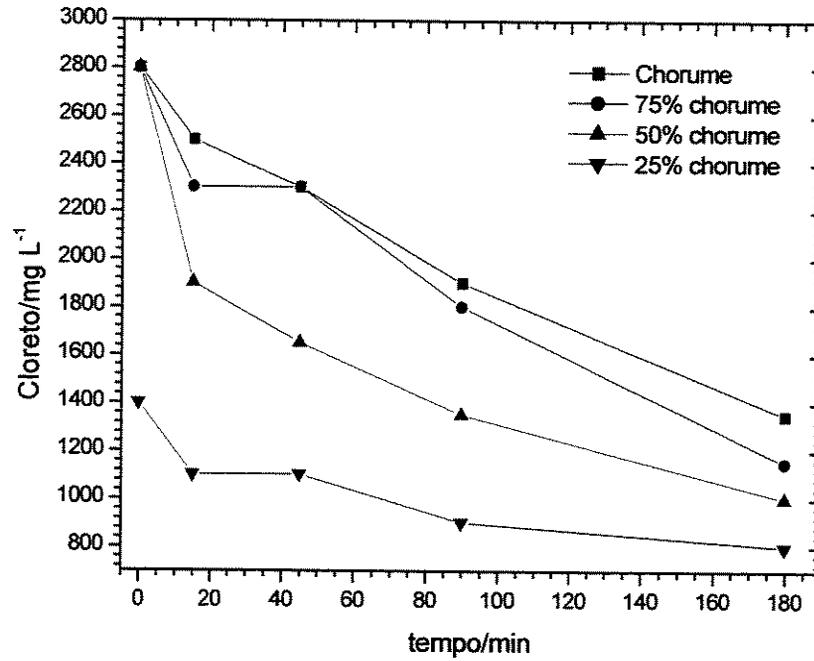


Figura A16: Concentração de cloreto em função do tempo de eletrólise, $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$
 $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$ com K_2SO_4 .

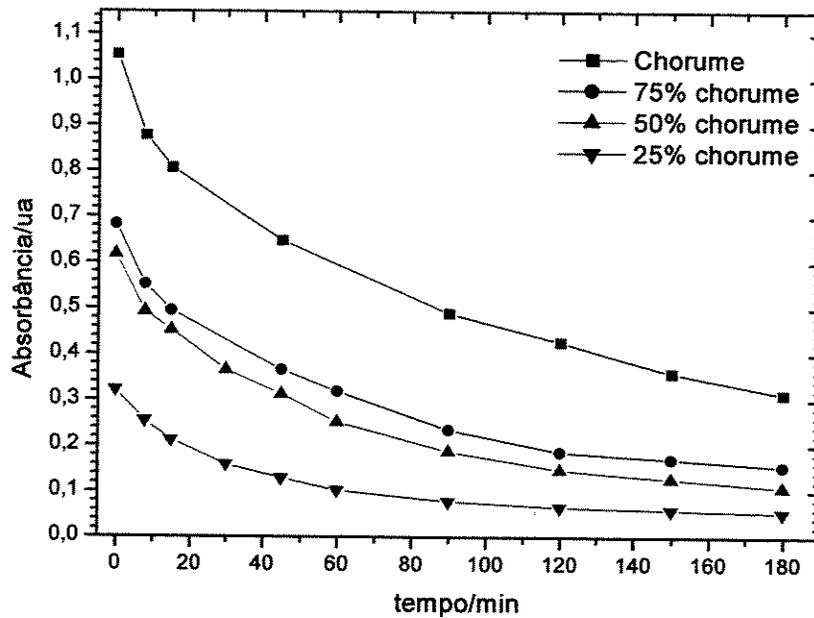


Figura A17: Absorbância em função do tempo de eletrólise, $\lambda = 400 \text{ nm}$, $J = 48,0 \text{ mA cm}^{-2}$
 $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$ com K_2SO_4 .

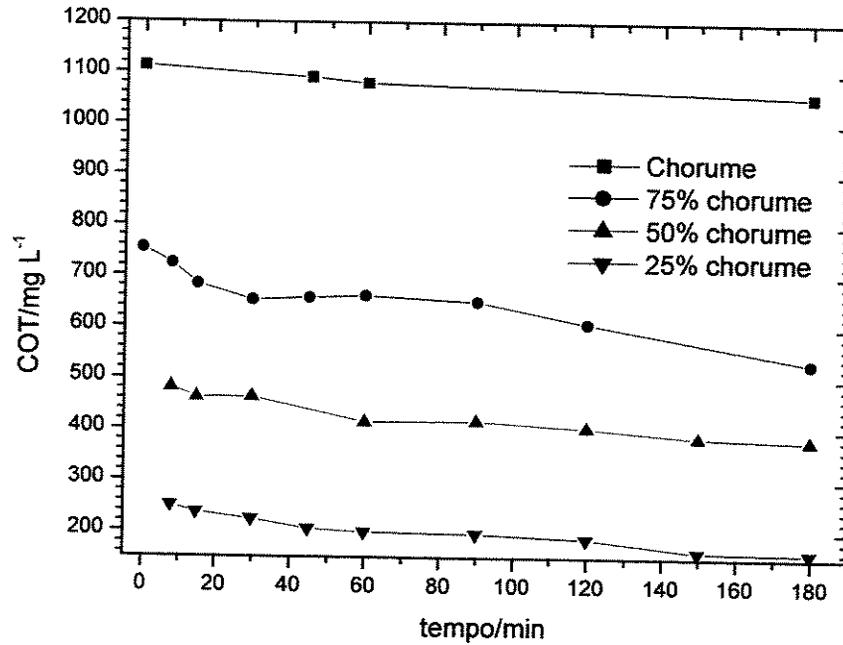


Figura A18: Carbono Orgânico Total em função do tempo de eletrólise, $J = 48,0 \text{ mA cm}^{-2}$
 $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$ com K_2SO_4 .

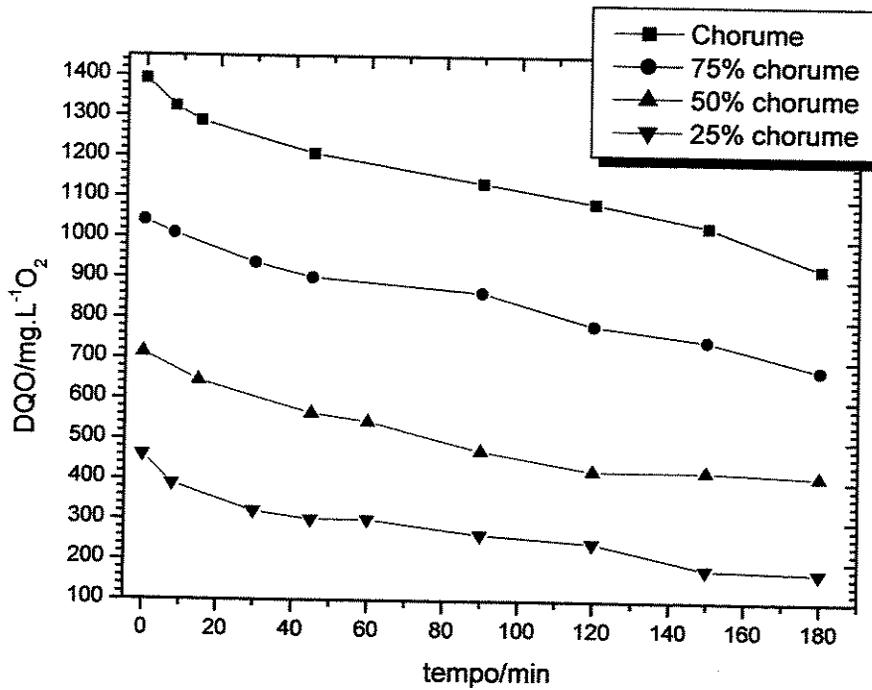


Figura A19: Demanda Química de Oxigênio em função do tempo de eletrólise,
 $J = 48,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$ com K_2SO_4 .

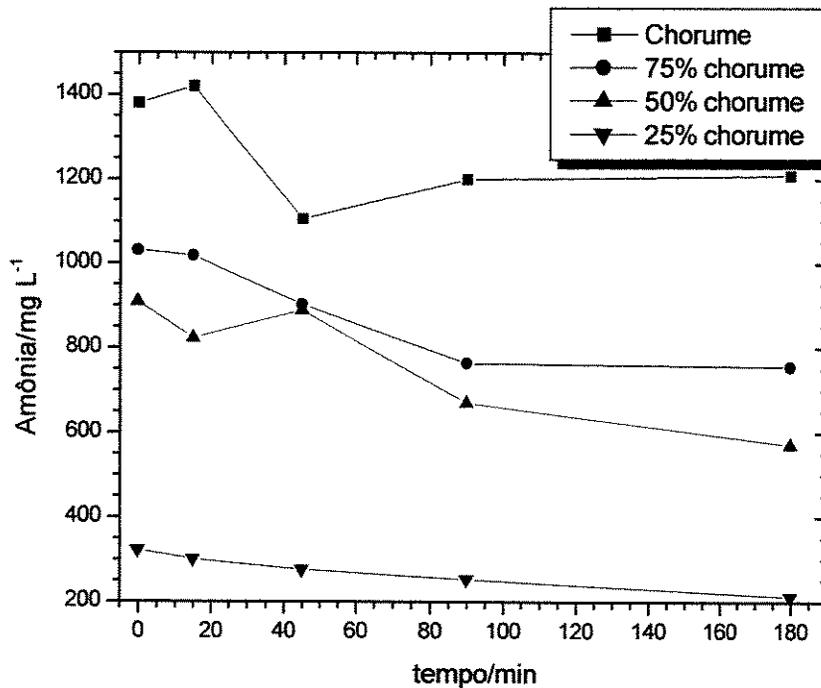


Figura A20: Redução percentual da amônia em função do tempo de eletrólise, $J = 48,0 \text{ mA cm}^2$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$ com K_2SO_4 .

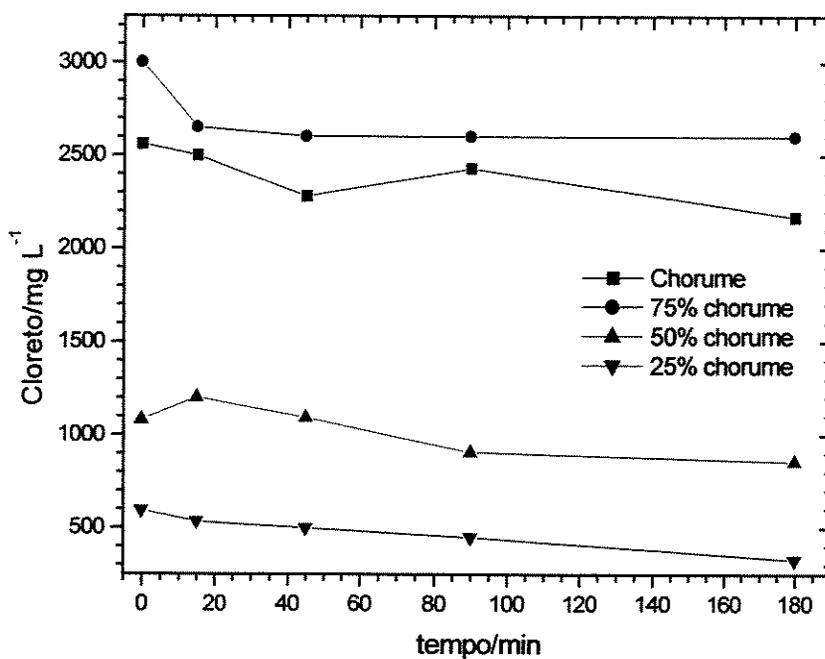


Figura A21: Redução percentual de cloreto em função do tempo de eletrólise, $J = 48,0 \text{ mA cm}^2$, $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$ com K_2SO_4 .

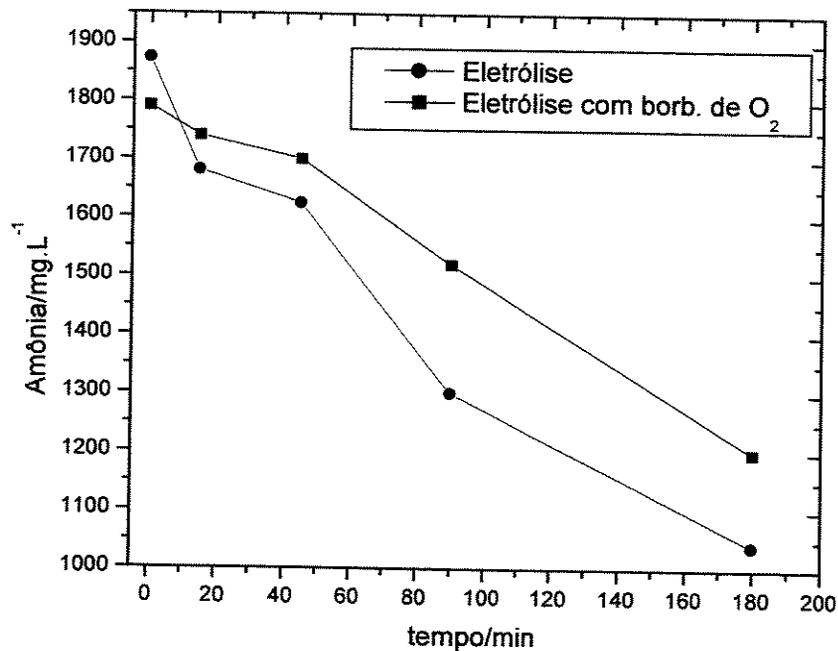


Figura A22: Concentração de amônia em função do tempo de eletrólise. $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$
 $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$.

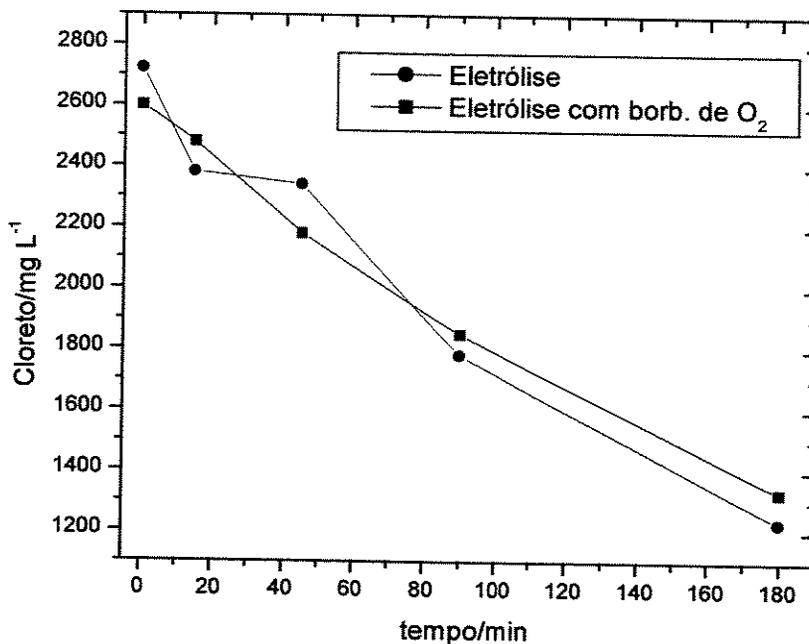


Figura A23: Concentração de cloreto em função do tempo de eletrólise. $J = 116,0 \text{ mA cm}^{-2}$
 $Q = 2000 \text{ L h}^{-1}$.

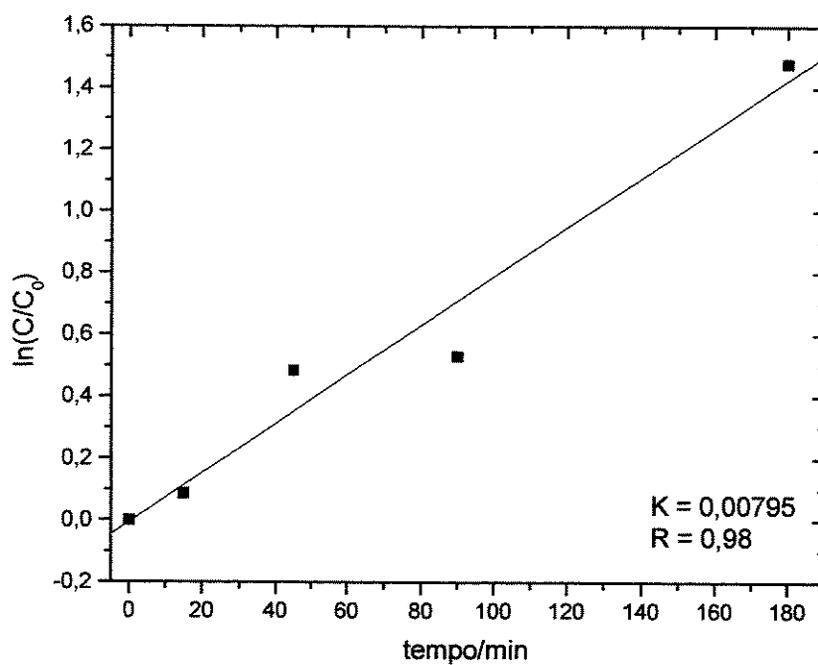


Figura A24: Regressão linear da concentração de cloreto para o experimento de fotocatalise heterogênea utilizando duas lâmpadas.

Apêndice B

Equações aplicáveis a reatores eletroquímicos operando em regime de recirculação

Para uma reação elementar do tipo $A \xrightarrow{k} R$, pode-se representar, de modo geral, a velocidade de uma reação como sendo a variação de concentração de uma determinada espécie ou reagente em função do tempo de reação.

$$-\frac{dC_{A(t)}}{dt} = f(k, C) \quad (\text{B1})$$

onde $C_{A(t)}$ é a concentração do reagente e k é a constante de velocidade. Neste caso, em que termos dependentes e independentes da concentração podem ser separados, vem:

$$\frac{dC_{A(t)}}{dt} = -k \cdot C_{A(t)} \quad (\text{B2})$$

Como no caso de uma reação eletroquímica a variação da concentração do reagente em função do tempo é proporcional à carga elétrica Q no sistema, a partir da Lei de Faraday, pode ser escrito:

$$q = -\int_0^t J_{(t)} dt = -\int_0^t \frac{i}{A} dt = NnF \quad (\text{B3})$$

onde q é a carga elétrica, J é a densidade de corrente elétrica, i é a corrente elétrica, A é a área do eletrodo, N é o número de mols do reagente eletroativo, n é o número de elétrons envolvidos na reação e F é a constante de Faraday.

Levando-se em conta que a concentração do reagente eletroativo pode, num instante t , ser expressa em função do número de mols e o volume total da solução (V_{tot}), vem:

$$C_{A(t)} = \frac{N_{A(t)}}{V_{tot}} \quad (\text{B4})$$

Através da substituição da equação (B4) na equação (B3), resulta:

$$J_{(t)} = -nF \left[\frac{dN_{(t)}}{dt} \right] = -nFV_{(tot)} \left[\frac{dC_{A(t)}}{dt} \right] \quad (\text{B5})$$

que rearranjando fica:

$$-\frac{dC_{A(t)}}{dt} = \frac{J_{(t)}}{nFV_{(tot)}} = \frac{i}{nFAV_{(tot)}} \quad (\text{B6})$$

A densidade de corrente cinética num sistema é dada por:

$$J_{(t)} = knFAC_{A(t)} \quad (\text{B7})$$

que substituindo na equação B6, integrando-se e aplicando o logaritmo, resulta em:

$$\ln C_{A(t)} - \ln C_{A(t=0)} = -k \frac{A}{V_{(tot)}} t \quad (\text{B8})$$

ou de maneira genérica por:

$$\ln \left(\frac{C_{(t)}}{C_{(t=0)}} \right) = -k \frac{A}{V_{(tot)}} t \quad (\text{B9})$$

onde: $C_{(t)}$ é a concentração da absorbância, COT, DQO, cloreto ou amônia no tempo t , $C_{(t=0)}$ é o valores inicial desta concentração, A é a área do eletrodo ($1820,87 \text{ cm}^2$), $V_{(tot)}$ é o volume da solução processada (18 L), t é o tempo de tratamento e k é a constante aparente de degradação da característica escolhida, em m s^{-1} .

A equação acima é aplicável somente para reatores operando em regime de passagem única, caso em que o tempo de residência é dado por $t = \frac{V_{(tot)}}{Q}$, onde Q é a vazão. Portanto, a equação B8 pode ser reescrita, após substituição e operação com logaritmo como:

$$C_{A(t)} = C_{A(t=0)} \exp\left(-\frac{kA}{Q}\right) \quad (\text{B10})$$

No caso de operação em sistema de recirculação em circuito fechado onde o volume do reservatório ($V_{(\text{tot})}$) é muito maior que o volume interno do reator (V_{it}), $V_{(\text{tot})} \gg V_{\text{it}}$, e o efluente atravessa n vezes o reator como em uma cascata de reatores, o termo exponencial da equação B10 é multiplicado por n , com $n = Q/V_{(\text{tot})}$. A substituição de n na equação B10 leva, após manipulação algébrica, à equação B8, mostrando que o reator operando em sistema de recirculação pode ser modelado como operando em batelada e com passagem única.

Similarmente, partindo de uma reação elementar bimolecular do tipo $A + B \xrightarrow{k} R$, para o caso de concentrações iguais dos reagentes, tem-se:

$$\frac{dC_{A(t)}}{dt} = -k.C_{A(t)}^2 \quad (\text{B11})$$

A partir desta equação, após procedimento algébrico e considerações similares às realizadas anteriormente para o caso $A \xrightarrow{k} R$, obtém-se:

$$\frac{1}{C_{(t)}} - \frac{1}{C_{(t=0)}} = k \frac{A}{V_{(\text{tot})}} t \quad (\text{B12})$$

Onde: $C_{(t)}$ é a concentração da absorvância, COT, DQO, cloreto ou amônia no tempo t , $C_{(t=0)}$ é o valor inicial desta concentração, A é a área do eletrodo ($1820,87 \text{ cm}^2$), $V_{(\text{tot})}$ é o volume da solução processada, t é o tempo de tratamento e k é a constante aparente de degradação da característica escolhida, sendo expressa em unidade de velocidade por concentração ($\text{m}^4 \text{s}^{-1} \text{g}^{-1}$) para a DQO e TOC e velocidade por unidade arbitrária ($\text{m s}^{-1} \text{ua}^{-1}$) para a absorvância. A inclinação do gráfico $[1/C_{(t)}] - [1/C_{(t=0)}]$ vs t (termo $-k.A.V^{-1}$), resulta na constante cinética para remoção da concentração.