

APLICAÇÃO DA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA PARA A DEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS E PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DO TRATAMENTO DO EFLUENTE LIXIVIADO DE ATERROS

Ysla K. F. Gondim¹, Letícia G. A. Costa¹,

Elisama V. dos Santos¹, Amanda D. Gondim¹, Carlos A. Martínez-Huitle¹

¹ Laboratório de Eletroquímica Ambiental e Aplicada – LEAA, UFRN, Campus Natal-RN,

*E-mail: yslakfg@gmail.com.

Palavras-Chave: Oxidação eletroquímica, efluente lixiviado, eletrodo.

Introdução

Os aterros sanitários são o método de gerenciamento de resíduos sólidos mais utilizado em países em desenvolvimento, onde grandes volumes de resíduos sólidos são trazidos para o aterro sem separação ou sem a adoção de outros procedimentos de processamento. Quando a água da chuva ou de outras fontes hídricas entram em contato com os resíduos presentes no aterro, ocorre a extração dos poluentes, dando origem a um efluente com um alto poder contaminante: o lixiviado (GHANBARI et al., 2021).

O lixiviado trata-se de um efluente com altas concentração de matéria orgânica dissolvida, de compostos nitrogenados (nitrato, nitrito, amônio), sais inorgânicos (sulfato e cloreto), sólidos suspensos, ácidos húmicos e fúlvicos. Ademais apresenta uma alta concentração de Demanda Química de Oxigênio (DQO) do lixiviado variando de 140 a 152000 mg L⁻¹ (TORKASHVAND et al., 2021). Além disso, outros poluentes, como os metais tóxicos (Cd, Pb, Cr, Zn, Fe, Cu, Ni, As), disruptores endócrinos, antibióticos, pesticidas, produtos de cuidado pessoal e microplásticos já foram detectados nesse efluente (DENG et al., 2020).

O descarte do lixiviado não tratado é considerado um significativo risco ambiental devido a possibilidade de contaminar o solo e os corpos hídricos. Dessa forma, métodos efetivos de tratamento são de extrema importância a fim de evitar essa contaminação ambiental associada ao lixiviado (AMUSA; TAIB; XIAN, 2023).

Os processos eletroquímicos, tem recebido bastante atenção nos últimos anos devido sua alta eficiência, versatilidade, compatibilidade, segurança, passíveis de automação, além de serem ecologicamente amigáveis, especialmente quando são integrados a fontes de energias renováveis (MARTÍNEZ-HUITLE; FERRO, 2006). A Oxidação Eletroquímica (OE) é considerada um método promissor para o tratamento de efluentes contendo íons inorgânicos e de compostos orgânicos refratários, como por exemplo, efluentes têxteis, de indústrias químicas, de lava-jato (CRISPIM et al., 2022).

No caso do efluente lixiviado, diversos tipos de reatores, materiais dos eletrodos, configurações dos eletrodos e condições operacionais podem ser estudados buscando aumentar a eficiência do processo (PANIZZA; MARTINEZ-HUITLE, 2013).

A natureza do eletrodo é um parâmetro importante nos mecanismos de oxidação. Nos anodos ativos, o radical hidroxila são fortemente absorvidas na superfície do eletrodo gerando o chamado óxido superior, no qual o par redox formado permite a troca eletrônica para a oxidação das substâncias orgânicas. Enquanto isso, no ânodo não ativo, os radicais hidroxila são fracamente absorvidos na superfície do eletrodo, agindo como espécies reativas para mineralizar os poluentes orgânicos (ESCALONA-DURÁN et al., 2020).

O eletrodo de Pt, é um dos anodos ativos mais utilizados na história dos processos eletroquímicos, devido as suas excelentes propriedades eletrocatalíticas, resistência a corrosão e a longa vida útil. Para aumentar a mineralização dos poluentes orgânicos, os eletrodos de Pt tem sido usados em processos de oxidação indireta em conjunto com os oxidantes fortes e seus intermediários, como o persulfato (SHESTAKOVA; SILLANPÄÄ, 2017).

Já o eletrodo de Diamante Dopado com Boro (DDB) é um anodo não ativo, que quando comparado com outros eletrodos apresenta a mais ampla janela de potencial eletroquímico tanto para soluções aquosas quanto em soluções e não aquosas. Além da superfície do eletrodo ser resistente à corrosão, danos morfológicos e incrustações em meios ácidos e alcalinos sob polarização (YU et al., 2022).

Nos últimos anos, pesquisadores vem utilizando diversos tipos de efluentes como eletrólitos para a produção de hidrogênio. Essa integração de processos apresenta diversas vantagens como o baixo custo energético, principalmente ao utilizar fontes renováveis, aliado a benefícios econômicos, como a geração de produtos de valor agregado (OLIVEIRA et al., 2023). Diante do que foi apresentado, o presente trabalho como tem como objetivo aplicar o processo de eletroquímica para a produção simultânea de hidrogênio e para o tratamento de efluente lixiviado proveniente de aterros sanitários.

Material e Métodos

2.1 Materiais e reagentes

Os reagentes químicos usados nesse estudo foram de grau analítico ou de alta pureza. O ácido sulfúrico que será usado como eletrólito de suporte foi fornecido pela Neon (Brasil). O efluente lixiviado foi obtido do aterro sanitário municipal de Ceará-Mirim (Ceará-Mirim, Brasil, latitude 05°38'02,4" e longitude 35°25'33,6").

2.2 Caracterização do efluente real bruto

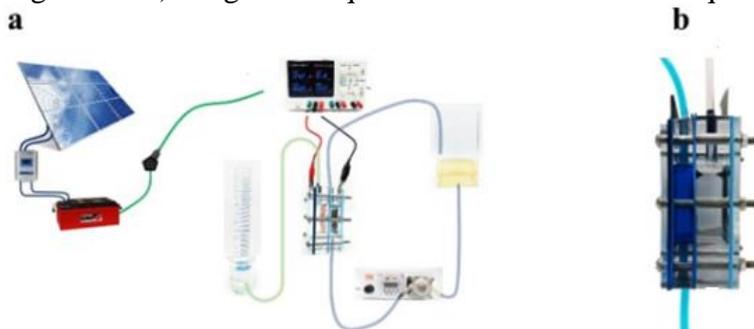
A caracterização do efluente lixiviado será realizada avaliando os parâmetros: Cor Aparente, pH, Turbidez, Sólidos Totais Dissolvidos, Sólidos Suspensos, Condutividade, Nitrogênio total, DQO, Nitrato, Sulfato e Cloreto de acordo com as metodologias presentes no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Para isso os seguintes instrumentos serão utilizados: Espectrofotômetro DR5000 da HACH, Turbidímetro e Multiparâmetro ambos da HANNA INSTRUMENTS e Cromatográfico de Íons ICS-2000 da DIONEX.

2.3 Sistema eletroquímico

O sistema eletroquímico será estudado na configuração de célula dividida. A célula consiste em dois eletrodos, protegidos dentro de caixa de acrílico (10,0 x 7,5 x 1,7 cm), com furos pré-perfurados para entrada e saída da solução, e para as conexões elétricas. A eletrólise do efluente real será realizada durante 480 min, a temperatura constante de 298 K e uma bomba peristáltica foi usada com o fluxo constante de $3,32 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Os compartimentos da célula serão divididos utilizando uma membrana catiônica para separar os compartimentos catódicos e anódicos da célula. A célula eletroquímica (Figura 1a) e o sistema eletroquímico (Figura 1b) estão representados na Figura 1.

Figura 1 – a) Diagrama esquemático do sistema eletroquímico completo e b) célula



No compartimento catódico ocorrerá a produção de H₂, ao mesmo tempo em que no compartimento anódico ocorrerá a oxidação eletroquímica do efluente. O compartimento anódico será preenchido com o efluente real, enquanto que o compartimento catódico, será preenchido com a solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 0,5 mol L⁻¹.

Os experimentos serão realizados em três condições de corrente diferentes (1, 2 e 3 A). Após definida a melhor condição de corrente, novos experimentos serão realizados buscando otimizar as demais condições operacionais. O gás H₂ produzido será coletado em uma proveta invertida pelo método de deslocamento de água conectada diretamente ao compartimento catódico. O eletrodo de Diamante Dopado com Boro (DDB) e o de Platina (Pt) com área de 20 cm² serão utilizados como ânodos, enquanto uma malha de aço será utilizada como catodo.

2.4 Análises químicas

A redução do teor de matéria orgânica será monitorada através das análises de DQO, de Carbono Orgânico Total (COT) e por Espectroscopia do Ultravioleta (UV-Vis).

Resultados e Discussão

A redução do teor de matéria orgânica será monitorada através das análises de DQO, de Carbono Orgânico Total (COT) e por Espectroscopia do Ultravioleta (UV-Vis).

Tabela 1 – Caracterização do Efluente Lixiviado bruto

Parâmetros	Resultados
pH	8,52
Condutividade	25,47 mS cm ⁻¹
Nitrogênio	224,00 mg L ⁻¹
Cor Aparente	4760,00 PtCo
Sólidos Totais Dissolvidos	12740,00 mg L ⁻¹
Sólidos Suspensos	170,00 mg L ⁻¹
Sulfato	9,51 mg L ⁻¹
Nitrato	92,52 mg L ⁻¹
Cloreto	2802, 82mg L ⁻¹
DQO	457,0 mg L ⁻¹

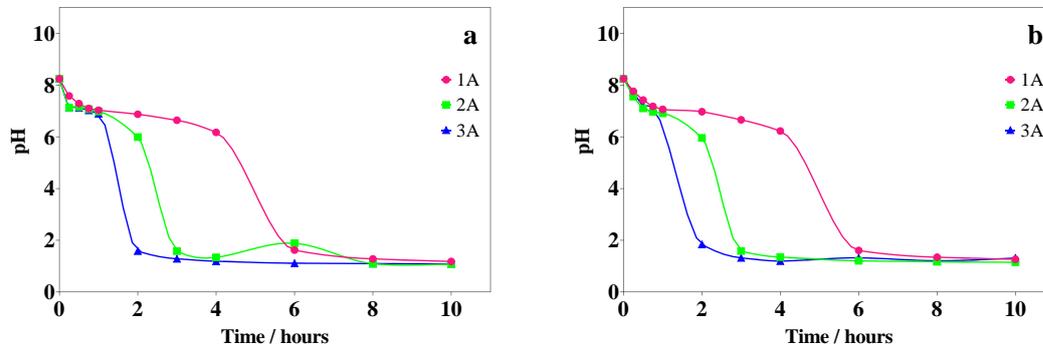
Fonte: Autor, 2023.

O efluente lixiviado bruto foi caracterizado e os resultados obtidos encontram-se na Tabela 1. O lixiviado é um efluente que tem um alto teor de matéria orgânica (DQO = 457,0 mg O₂ L⁻¹), apresentando dessa forma baixa biodegradabilidade. Além disso, esse efluente é rico em compostos nitrogenados como indica o teor de Nitrogênio total (224,0 mg L⁻¹). A condutividade do efluente está relacionada a presença de íons no meio, portanto a condutividade do lixiviado é resultante da presença dos íons cloreto (Cl⁻), sulfato (SO₄²⁻) e nitrato (NO₃⁻).

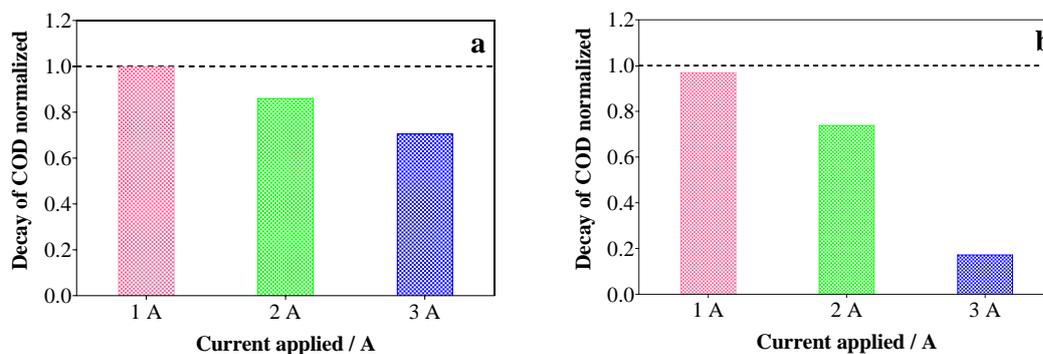
A caracterização do efluente comprova que o efluente lixiviado do aterro sanitário é um potencial contaminador dos corpos hídricos devido a sua composição química, o que faz com que seja necessário desenvolver métodos de tratamento para remover os contaminantes do lixiviado.

Após os experimentos, utilizando o método de oxidação eletroquímica, os gráficos e as análises de resultados foram feitas, comprovando o ponto anterior onde mostra o seu potencial de condutividade na composição química do material lixiviado. Nas condições de tratamento

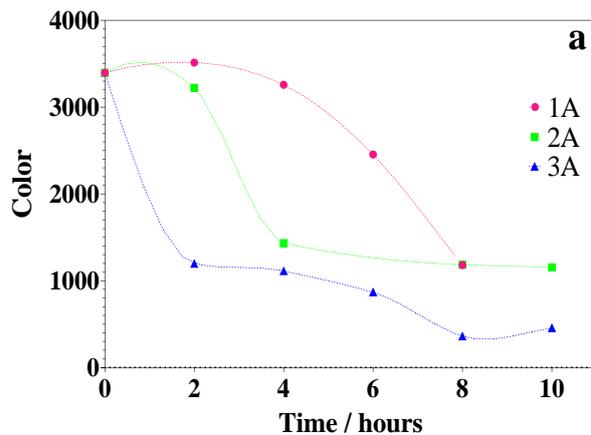
em 10 horas, em ambos os eletrodos, observa-se que o decaimento do pH acontece mais rápido quando estão em corrente de 3A, devido a formação de íons H^+ .



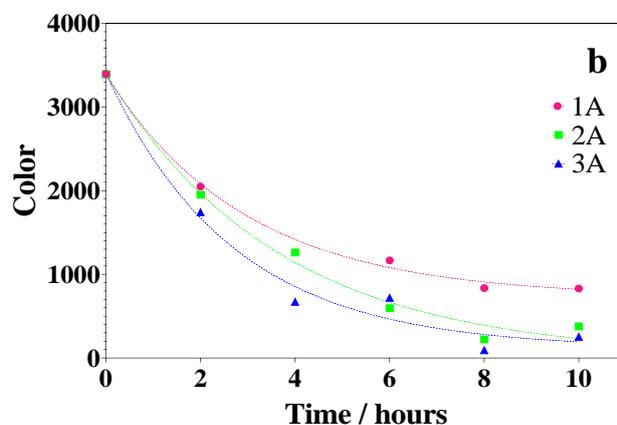
Além disso, conforme o aumento de corrente, o declínio de DQO é maior, pode-se observar melhor tal mudança ainda na maior corrente estudada, 3A. Ao comparar os dois eletrodos, nota-se a diferença de DQO para todas as correntes do sistema, promovendo a redução do teor de matéria orgânica de 82,7%. Isso ocorre por causa do potencial eletrolítico dos ânodos e um sobressai o outro em razão ao BDD que pode operar em um intervalo maior de potenciais sem sofrer oxidação ou redução indesejadas, permitindo a geração de espécies altamente oxidantes, como os radicais hidroxila ($OH\cdot$), com mais eficiência. A platina tem um intervalo de potencial mais estreito, o que limita sua capacidade de oxidar completamente certos compostos e aumenta a possibilidade de formação de uma camada inerte na superfície do eletrodo, reduzindo a eficiência do processo. Comparado à platina, o BDD suporta tensões muito mais altas antes de ocorrer a oxidação da água para produzir oxigênio (O_2).



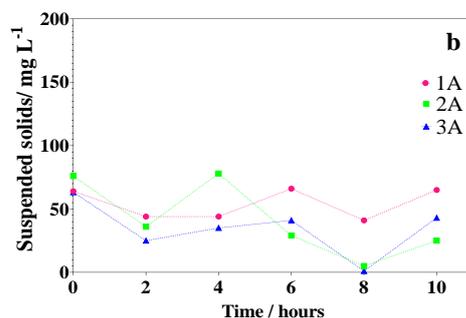
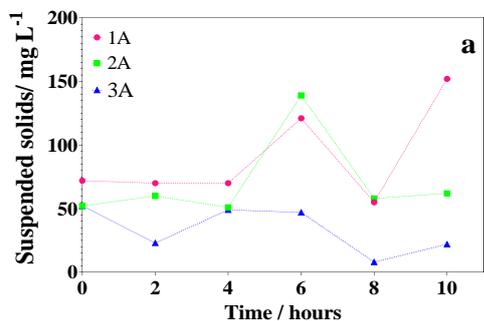
Constata-se que nas primeiras quatro horas de experimento com o eletrodo de Pt e a corrente de 1A, não houve mudanças significativas em sua cor. Após esse período, ocorre a redução de sua coloração para 3513PtCo. Na corrente de 2A, ainda com o mesmo eletrodo, é notório um decaimento de cor duas horas antes, quando comparado com a primeira corrente, para 3222PtCo. Já na terceira corrente, a redução da cor ocorre mais rápido, podendo perceber sua mudança antes de duas horas de experimento com a cor em 1196PtCo.



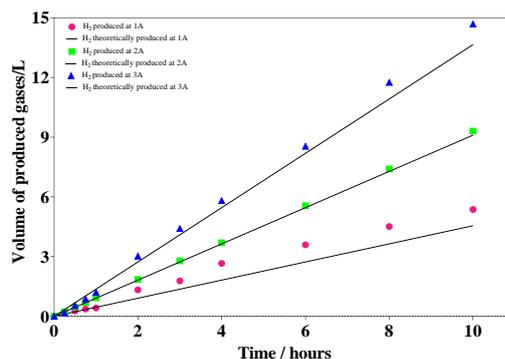
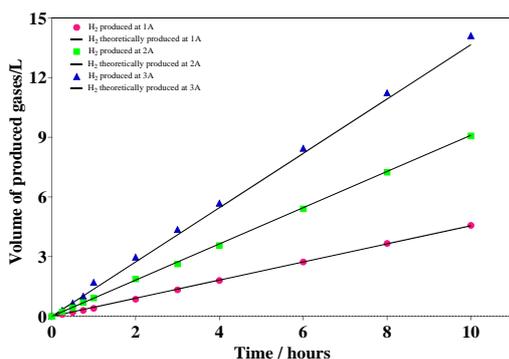
O comportamento nas correntes em BDD são similares, apresentando comportamentos parecidos, levando em conta que no experimento de maior corrente (3A) o decaimento da cor acontece de forma mais eficiente, constando 1742PtCo nas primeiras duas horas. Em comparação a Pt, utilizando a máxima corrente a cor final obtida é de 455PtCo, já na de BDD alcança-se valores inferiores a esse em menos tempo de experimento, como por exemplo em seis horas com a corrente de 3A, consegue-se um valor de 253PtCo, 33,6% menor do que o valor final obtido após 10 horas de experimento da corrente de 3A comparada.



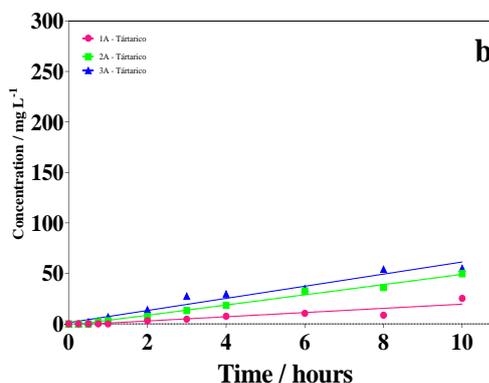
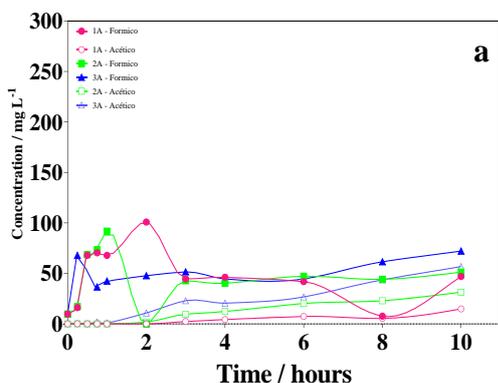
Durante o processo houve a formação de sólidos suspensos, devido a característica do efluente trabalhado, que possui resíduos não biodegradáveis, incluindo partículas orgânicas e inorgânicas que são geradas ou transportadas durante o processo de decomposição e a percolação da água da chuva através dos resíduos, o que influencia também na turbidez do líquido.



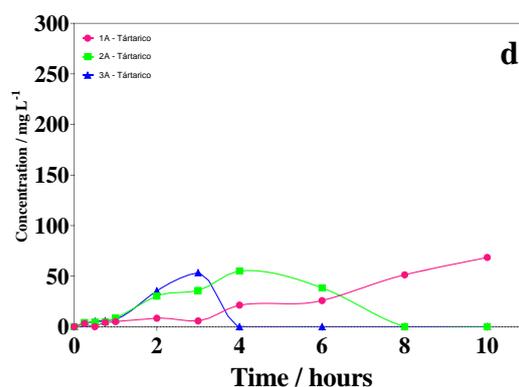
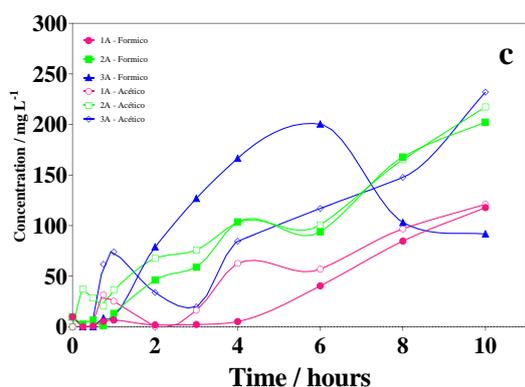
No eletrodo de Pt ocorre a produção de hidrogênio experimentalmente similar ao cálculo teórico. Porém, com o aumento de corrente para 3A, observa-se um pequeno desvio da produção de hidrogênio teoricamente prevista. Já no eletrodo de BDD, esse desvio é maior, já que pode-se estar produzindo outros gases além de hidrogênio, como amônia, cloro.



No gráfico "a" a seguir, está o gráfico de produção dos ácidos orgânicos no experimento com Platina, identificando-os como ácido fórmico e ácido acético. Nota-se um pico maior de produção de ácido fórmico em suas duas horas de experimento, nas três correntes, após isso a concentração permanece constante até o final do experimento. No gráfico "b", o ácido tartárico é produzido constantemente crescente em todas as três correntes, levando em consideração que quanto maior o tempo no experimento, maior será a produção desse ácido orgânico.

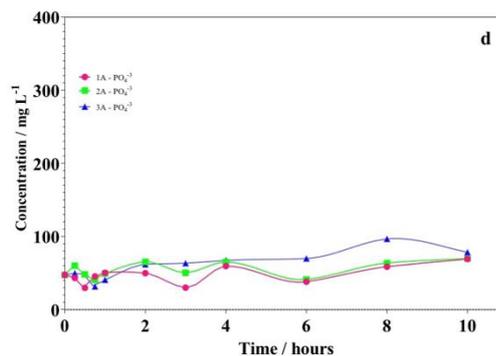
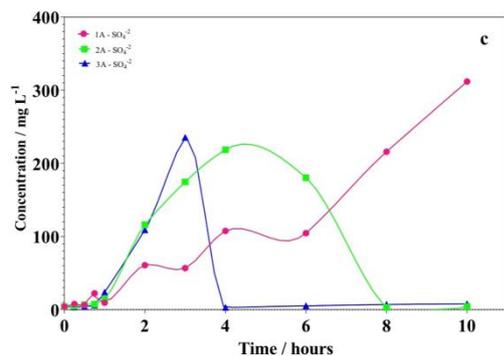
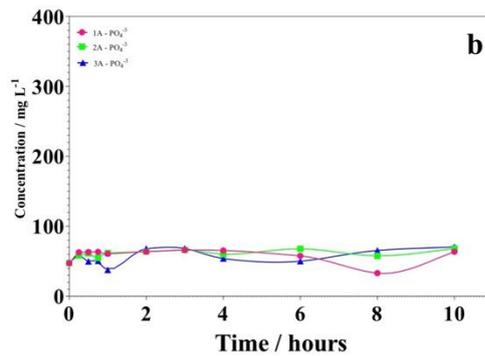
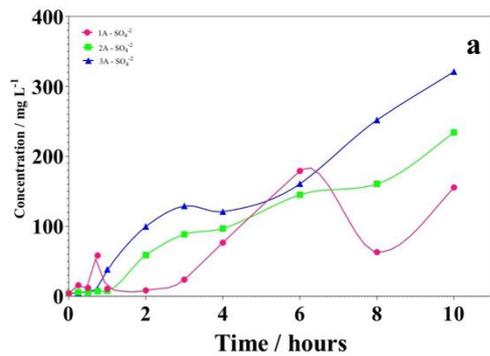


Em relação ao eletrodo de BDD, o ácido fórmico também é o maior produzido, como mostra na figura c, porém a sua máxima produção é em 6 horas de experimento em 3A, e nas outras correntes sua produção é crescente até o fim das dez horas, assim como ocorre no ácido fórmico, as correntes de 1, 2 e 3A possuem comportamentos semelhantes, aumentando a produção de ácido fórmico conforme ao decorrer das horas. No gráfico "d", o ácido tartárico é produzido nas correntes 1A e 2A de forma crescente até as dez horas. Já com a corrente de 3A, há um pico na produção desse ácido até as 3 horas, após isso, há um decaimento a partir das 4 horas tomando um fim na produção de ácido tartárico nessa corrente, mostrando a eficácia do eletrodo de BDD, pois ele degrada todo o ácido antes mesmo da quantidade total de horas do experimento.



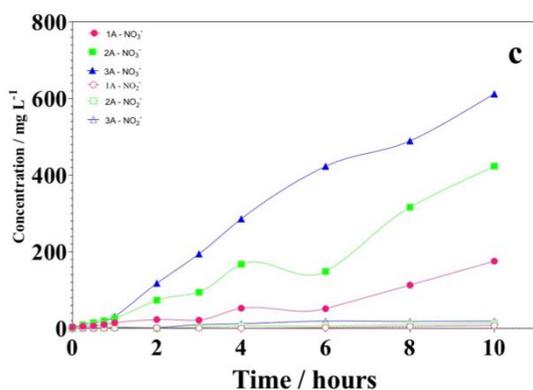
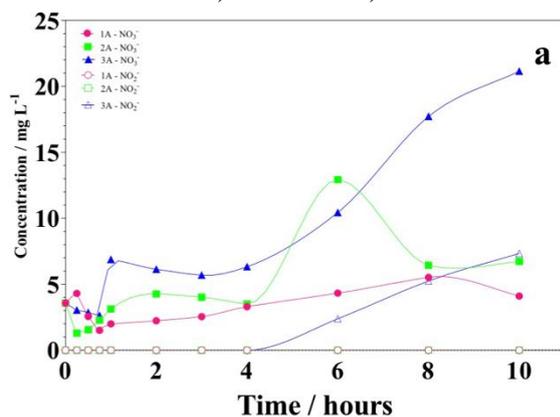
Além disso, houve a produção de sulfato, fosfato, nitrato, amônio, cloreto e clorato, ocorrendo uma oscilação na formação do SO₄²⁻ na utilização dos dois eletrodos, porém, há um ponto alto semelhante que acontece com a corrente 3A da Platina e 1A de BDD. Ademais, quando é utilizado a terceira corrente no BDD, a produção de sulfato é quase nula a partir das 4 horas de experimento até a sua finalização. Em relação ao fosfato, no estudo com ambos os eletrodos apresentaram constância em sua produção, mantendo-se em uma horizontal, como mostra o gráfico.

Gráficos a/b) Platina e c/d) BDD



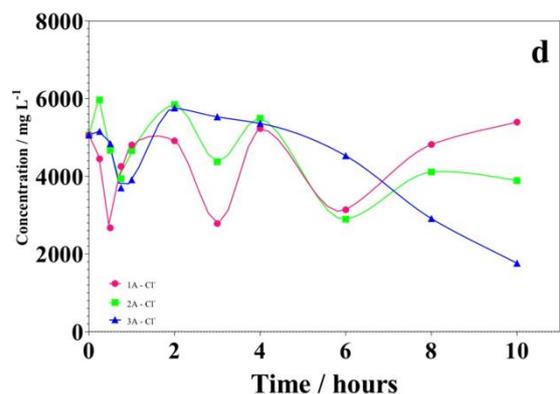
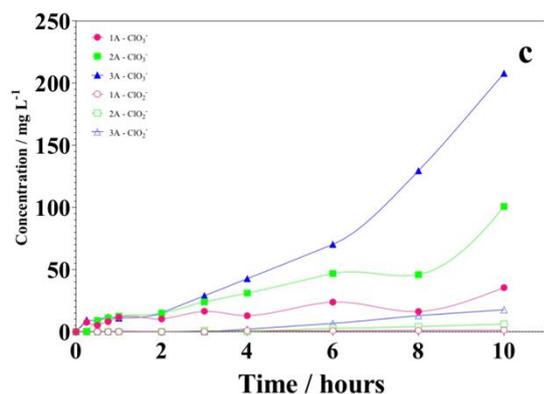
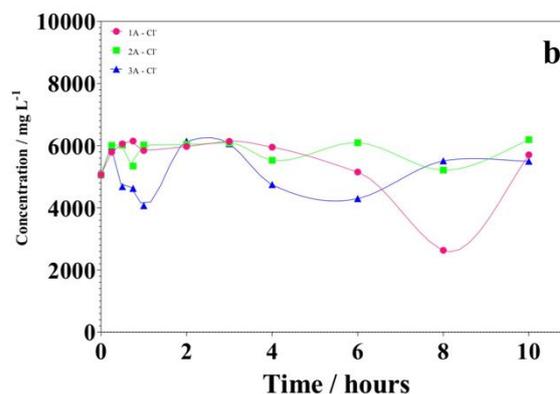
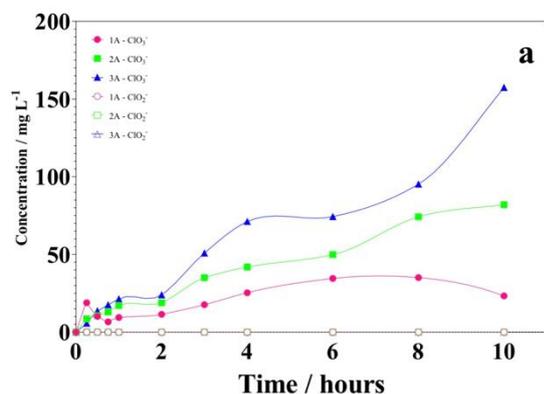
Foi pesquisado a presença de nitrito, e com o estudo cromatográfico foi determinado apenas a presença do nitrato, o que mantém uma produção relativamente constante, principalmente quando se é utilizado o BDD, pois mostra uma crescente formação ao decorrer do experimento. Quando utiliza-se a platina como eletrodo, há uma máxima produção na corrente de 3A em exatas 10 horas de experimento.

Gráfico a) Platina e c) BDD



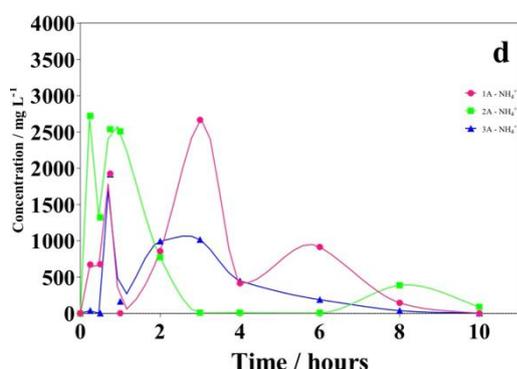
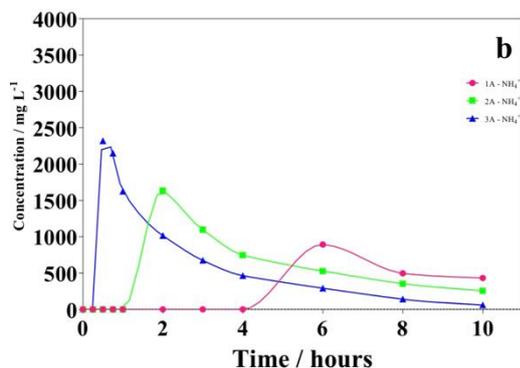
A produção do clorato e clorito ocorrem em uma crescente e constante produção nos dois gráficos utilizando os dois eletrodos, bem como há uma produção máxima em 10 horas de experimento com a corrente de 3A, tendo mgL^{-1} e mgL^{-1} em platina e BDD respectivamente. No que se refere ao cloreto, também há uma constância em sua formação, a não ser pela curva de 3A de BDD que possui um decaimento contínuo a partir das 4 horas de ensaio.

Gráficos a/b) Platina e c/d) BDD



A presença do amônio foi reconhecida pelo seu odor marcante durante o processo eletrolítico, o que apenas foi confirmado no equipamento de análise, mostrando um decaimento contínuo nas três correntes estudadas com o eletrodo de platina, a partir das 6 horas com 1A, 2 horas com 2A e 1 hora com 3A. Já no eletrodo de BDD, há uma oscilação até 3 horas de experimento com a corrente de 1A, 1 hora na de 2A e 40 minutos na última corrente analisada, 3A.

Gráfico b) Platina e d) BDD



Conclusões

O lixiviado é um efluente rico em compostos nitrogenados e sais inorgânicos, originário de resíduos sólidos em aterros sanitários, necessitando de tratamento para redução de seus poluentes. A caracterização desse efluente é uma etapa essencial para a determinação das condições operacionais pois, há uma variação na sua composição química conforme as alterações climáticas do espaço em que foi retirado o líquido percolado. Sendo assim, de acordo com os resultados obtidos, a amostra está em conformidade com a literatura. A partir da caracterização, comprova-se que o efluente lixiviado do aterro sanitário é um potencial contaminador dos corpos hídricos devido a sua composição química, fazendo-se necessário o desenvolvimento de metodologias de tratamento para remover os contaminantes desse líquido.

O emprego da Oxidação Eletroquímica no tratamento de lixiviado se apresenta como uma tecnologia ecologicamente amigável, que previne a ocorrência de impactos ambientais a partir da contaminação por esse efluente não tratado.

Portanto, neste trabalho, o EO deste efluente foi realizado utilizando ânodos de Diamante Dopado com Boro (BDD) e Platina (Pt), com área de 20,8 cm², e malha Ni/Fe como cátodo, com o objetivo de obter produtos de valor agregado, incluindo ácidos carboxílicos e hidrogênio verde. Para isso, os experimentos foram realizados por 10 horas, sob corrente de 3A, sem adição de eletrólito de suporte. Com essas condições, foi observado um decaimento da Demanda Química de Oxigênio (DQO) de 30% usando o ânodo de Pt e 80% usando o ânodo de BDD, para as mesmas condições. Foi obtida a produção de 72 e 92 mg L⁻¹ de ácido fórmico, 57 e 232 mg L⁻¹ de ácido acético, utilizando ânodos de Pt e BDD, respectivamente. De acordo com as estimativas de economia de energia, foi obtida uma produção de 13,6 L min⁻¹ de hidrogênio verde, porém foi alcançada a cogeração de outros produtos gasosos (8%), como cloro e amônia.

Em seguida, o tratamento eletroquímico do efluente de lixiviado foi eficientemente alcançado com cogeração de hidrogênio verde. A oxidação oferece vantagem em sua eficiência

na remoção de poluentes, sustentabilidade ambiental, controle preciso das condições de tratamento e durante o processo, os compostos orgânicos e inorgânicos são convertidos em produtos mais simples ou mineralizados, reduzindo assim a carga poluente e o volume do percolado tratado.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e ao PHR 37 pelo apoio financeiro fornecido e ao Laboratório de Eletroquímica Ambiental e Aplicada (LEAA – UFRN) pela estrutura laboratorial utilizada.

Referências

- AMUSA, A. A.; TAIB, M. R.; XIAN, W. Z. Continuous Flow Electrochemical Process for Sanitary Landfill Leachate Treatment: Role of Inlet Flow Rate and Current Density. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 234, n. 8, p. 1–20, 1 ago. 2023.
- CRISPIM, A. C. et al. Application of electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes for the degradation of contaminants in landfill leachate. **Environmental Research**, v. 213, p. 113552, 1 out. 2022.
- DENG, Y. et al. Review on electrochemical system for landfill leachate treatment: Performance, mechanism, application, shortcoming, and improvement scheme. **Science of The Total Environment**, v. 745, p. 140768, 25 nov. 2020.
- ESCALONA-DURÁN, F. et al. The synergic persulfate-sodium dodecyl sulfate effect during the electro-oxidation of caffeine using active and non-active anodes. **Chemosphere**, v. 253, p. 126599, 1 ago. 2020.
- GHANBARI, F. et al. Electrochemical activation of peroxides for treatment of contaminated water with landfill leachate: Efficacy, toxicity and biodegradability evaluation. **Chemosphere**, v. 279, p. 130610, 1 set. 2021.
- MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; FERRO, S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: Direct and indirect processes. **Chemical Society Reviews**, v. 35, n. 12, p. 1324–1340, 27 nov. 2006.
- OLIVEIRA, H. L. et al. Electrochemical oxidation of a real effluent using selective cathodic and anodic strategies to simultaneously produce high value-added compounds: Green hydrogen and carboxylic acids. **Electrochemistry Communications**, v. 154, p. 107553, 1 set. 2023.
- PANIZZA, M.; MARTINEZ-HUITLE, C. A. Role of electrode materials for the anodic oxidation of a real landfill leachate – Comparison between Ti–Ru–Sn ternary oxide, PbO₂ and boron-doped diamond anode. **Chemosphere**, v. 90, n. 4, p. 1455–1460, 1 jan. 2013.
- SHESTAKOVA, M.; SILLANPÄÄ, M. Electrode materials used for electrochemical oxidation of organic compounds in wastewater. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 16, n. 2, p. 223–238, 1 jun. 2017.
- TORKASHVAND, J. et al. Application of ultrasound irradiation in landfill leachate treatment. **Environmental science and pollution research international**, v. 28, n. 35, p. 47741–47751, 1 set. 2021.
- YU, S. et al. Recent advances on electrochemistry of diamond related materials. **Carbon**, v. 200, p. 517–542, 5 nov. 2022.