

Tratamento eletroquímico de chorume empregando diferentes eletrodos

Electrochemical treatment of landfill leachate using different electrodes

Tratamiento electroquímico de lixiviados de vertedero mediante diferentes electrodos

Recebido: 21/10/2021 | Revisado: 29/10/2021 | Aceito: 22/11/2021 | Publicado: 29/11/2021

João Paulo Moreira Santos

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7133-5997>
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Triângulo Mineiro, Brasil
E-mail: joao.santos@ubyfol.com.br

Luiz Carlos Peppino Neto

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9826-1302>
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Triângulo Mineiro, Brasil
E-mail: lcneto@hotmail.com

Mateus Silveira Freitas

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4073-460X>
Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Brasil
E-mail: mateusconscious@gmail.com

Geoffroy Roger Pointer Malpass

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0036-5750>
Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Brasil
E-mail: geoffroy.malpass@uftm.edu.br

Deusmaque Carneiro Ferreira

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9338-0863>
Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Brasil
E-mail: deusmaque.ferreira@uftm.edu.br

Cláudio Márcio de Castro

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5292-8204>
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Triângulo Mineiro, Brasil
E-mail: claudiomarcio@iftm.edu.br

Resumo

Este artigo tem como seu objetivo o estudo comparativo de tratamento eletroquímico de chorume gerado em aterro sanitário realizado com Ânodos Dimensionalmente Estáveis (ADE) ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$) e Diamante Dopado com Boro (DDB). A partir do planejamento e controle da capacidade (PCC), obteve-se o delineamento composto central rotacionado (DCCR), cujas variáveis independentes no processo de eletrólise foram densidade de corrente, tempo e concentração do eletrólito. A remoção de Carbono orgânico Total (variável dependente) foi de 15,40% com densidade de corrente 158 mA cm^{-2} , tempo de eletrólise 15 minutos e $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ do eletrólito NaCl utilizando ADE. Com o DDB, no ponto de ótimo em 82 mA cm^{-2} , 18,5 minutos e $0,19 \text{ mol L}^{-1}$ foi verificado 77% de remoção da carga orgânica e descoloração de aproximadamente 40% Ultravioleta-Visível.

Palavras-chave: Ânodo dimensionalmente estável; Diamante dopado com boro; Oxidação eletroquímica; Tratamento de chorume.

Abstract

This article has as its objective a comparative study of the electrochemical treatment of slurry generated in landfills carried out with Dimensionally Stable Anodes (DSA) ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$) and Boron Doped Diamond (BDD). From the capacity planning and control (PCC), the central composite rotated design (DCCR) was obtained, whose independent variables in the electrolysis process were current density, time and electrolyte concentration. The removal of Total Organic Carbon (dependent variable) was 15.40% with current density 158 mA cm^{-2} , electrolysis time 15 minutes and 0.2 mol L^{-1} of the NaCl electrolyte using DSA. With the BDD, at the optimum point at 82 mA cm^{-2} , 18.5 minutes and 0.19 mol L^{-1} , 77% removal of the organic load and discoloration of approximately 40% Ultraviolet-Visible.

Keywords: Dimensionally stable anode; Boron doped diamond; Electrochemical oxidation; Leachate treatment.

Resumen

Este artículo tiene como objetivo el estudio n estudio comparativo del tratamiento electroquímico de purines generados en rellenos sanitarios realizado con Ânodos Dimensionalmente Estables (ADE) ($\text{Ti / Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$) y Diamante Dopado con Boro (DDB). A partir de la planificación y control de la capacidad (PCC) se obtuvo el diseño central compuesto rotado (DCCR), cuyas variables independientes en el proceso de electrólisis fueron la densidad de corriente, el tiempo y la concentración de electrolitos. La remoción de Carbono Orgánico Total (variable dependiente) fue 15.40% con densidad de corriente 158 mA cm^{-2} , tiempo de electrólisis 15 minutos y 0.2 mol L^{-1} del electrolito NaCl usando

ADE. Con el DDB, en el punto óptimo a 82 mA cm⁻², 18,5 minutos y 0,19 mol L⁻¹, se verificó la eliminación del 77% de la carga orgánica y la decoloración de aproximadamente el 40% Ultravioleta-Visible.

Palabras clave: Ânodo dimensionalmente estable; Diamante dopado con boro; Oxidación electroquímica; Tratamiento con lechada.

1. Introdução

Estudos relacionados ao meio ambiente têm como objetivo buscar formas cada vez mais eficazes de conservação do solo, da água e do ar. Com previsão de atingir 9 bilhões de pessoas em 2054 (Who, 2021), o aumento exponencial da população mundial faz com que haja também um crescimento na demanda por diferentes produtos industrializados. Dentre eles encontram-se os medicamentos, responsáveis pelo aumento da expectativa de vida (Cartaxo *et al.*, 2020). O avanço tecnológico na área da saúde faz com que a população tenha uma expectativa de vida cada vez maior. A produção e o consumo de medicamentos ou produtos estéticos geram diferentes classes de contaminantes ambientais, cada um exigindo formas específicas de tratamento (Brillas, Martinez-huitle, 2015). Além dos contaminantes tradicionais como hidrocarbonetos poliaromáticos potencialmente cancerígenos, surgem novos grupos de poluidores denominados contaminantes emergentes. Estes, como compostos farmacêuticos, produtos de higiene pessoal, hormônios e perturbadores endócrinos, metabólitos biológicos e toxinas, retardantes de chamas, pesticidas e repelentes, nanopartículas, plásticos e seus derivados e corantes estão presentes no chorume através de seu descarte na rede de esgoto (Brillas, Martinez-Huitle, 2015).

O chorume é o efluente líquido resultante do processo de decomposição de toda matéria orgânica presente em valas de aterros sanitário e industrial. O percolado de aterros possui grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos que confere ao efluente alta toxicidade, elevada carga orgânica e baixa biodegradabilidade e seu manejo inadequado pode torná-lo um potencial poluidor do solo e da água. Em larga escala, o tratamento biológico deste lixiviado constitui-se como uma alternativa relativamente simples e barata de alta eficiência. Porém, com a presença de contaminantes emergentes oriundos do consumo de produtos cada vez mais diversificados, como os mencionados acima, este tratamento apresenta limitações, devido à presença de produtos de difícil degradação e compostos tóxicos que causam a inibição do processo, evidenciando a necessidade de novas alternativas ao seu tratamento (Sousa *et al.*, 2015).

Dentre as tecnologias, o Processo Oxidativo Avançado Eletroquímico (POAE) tem se destacado devido ao seu grande potencial de destruição de poluentes de difícil degradação (Brillas, 2020, Su *et al.* 2021, Sharma, Simsek, 2019, Gujar, Gogate, 2021, Beigbeder, Boboescu, Lavoie, 2021). O método eletroquímico apresenta-se como uma ferramenta poderosa de pré-tratamento e/ou pós-tratamento com diversas vantagens onde no tratamento biológico são limitações, dentre elas a produção de fortes oxidantes in situ, versatilidade no tratamento com o uso de diferentes parâmetros e eficiência na remoção de cor e carga orgânica sem restrição de pH (Durán *et al.*, 2018). Os POAEs são processos que envolvem a geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), altamente reativos, que têm a capacidade de destruição total de muitos poluentes orgânicos (equações 1 e 2) (Fanaei, Moussavi, Shekoohian, 2020, Saad, Wirzal, Putra, 2021).



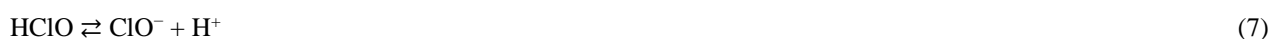
A natureza do eletrodo influencia diretamente tanto a eficiência quanto a seletividade do processo (Mu *et al.*, 2019). Os eletrodos denominados ânodos “não ativos” têm como características alto potencial para geração de oxigênio molecular e fraca interação com os radicais gerados, por exemplo PbO₂, SnO₂ e diamante dopado com boro (DDB). Por esta característica, eletrólise com estes ânodos promovem um alto rendimento na degradação das moléculas. Por outro lado, ânodos “ativos” possuem uma forte interação com os radicais formados e baixo valor de potencial para geração superficial de oxigênio molecular

ou superóxido, tais como Ânodos Dimensionalmente Estáveis (ADE), platina e grafite. Esta característica faz com que a degradação dos compostos orgânicos ocorra de forma parcial (Panizza, Martinez-Huitle, 2013).

Além de radicais hidroxila, agentes oxidantes mais fracos são formados no DDB competitivamente pela oxidação anódica de íons presentes na solução, como PO_4^{3-} e SO_4^{2-} que formam respectivamente $\text{P}_2\text{O}_8^{4-}$ e $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.



Neste contexto vale ressaltar que caso o efluente tenha alta concentração de íons Cl^- são produzidos na solução diferentes espécies de cloro ativo, de acordo com as equações 5, 6 e 7. Espécies de cloro são excelentes oxidantes para diminuição da cor do efluente, porém leva à formação de subprodutos organoclorados que são recalcitrantes (Ganiyu, Martínez-Huitle, Oturan, 2020).



Neste trabalho é apresentado um estudo comparativo do tratamento de chorume utilizando oxidação eletroquímica com ânodos de DDB comercial e ADE à base de óxidos de titânio (TiO_2) e rutênio (RuO_2).

2. Metodologia

Esta pesquisa foi laboratorial, científica e de natureza quantitativa através da análise de dados estatísticos (Pereira, Shitsuka, Parreira, & Shitsuka, 2018). Estes dados foram obtidos pela matriz experimental que levou em consideração a densidade de corrente aplicada durante a eletrólise, o tempo de eletrólise, a concentração do eletrólito e o eletrodo utilizado.

2.1 Materiais

As amostras de chorume foram coletadas em aterro sanitário de propriedade particular e usadas como recebidas. Cloreto de sódio foi fornecido pela Merck e as soluções foram preparadas com água deionizada (Millipore Mili-Q). Os estudos em meio de cloreto e sulfato foram realizados com soluções preparadas em diferentes concentrações de eletrólitos mantendo a força iônica constante. Os ensaios eletroquímicos em batelada foram realizados em célula eletroquímica de compartimento único de capacidade de 100 mL (20 mL chorume e 80 mL água).

2.2 Oxidação eletroquímica do chorume

Foram utilizados como ânodos DDB comercial com dopagem de 8000 ppm B/C com área geométrica de 2 cm^2 e ADE-Cl₂ comercial com área de $1,68 \text{ cm}^2$. Como eletrodo auxiliar foi utilizado espiral de fio de platina em ambas as eletrólises. As eletrólises foram realizadas no modo galvanostático aplicando diferentes densidades de corrente. Os estudos foram realizados em potenciostato/galvanostato da Autolab, modelo PGSTAT 30.

2.3 Métodos analíticos

Acompanhamento da descoloração da solução foi realizado retirando alíquotas em intervalos pré-selecionados e analisadas no espectrofotômetro Perkin Elmer, com cubetas de quartzo com caminho ótico de 1,0 cm e capacidade de 3,0 mL.

Medidas do decaimento de Carbono Orgânico Total foram realizadas com analisador da Shimadzu-4200.

2.4 Planejamento estatístico

O estudo foi orientado a partir do plano e controle da capacidade, em que deu origem ao delineamento composto central rotacionado (DCCR) em dois níveis, com 2³ pontos fatoriais, 2x3 pontos axiais e três repetições no ponto central (BOX; HUNTER, 1978). O planejamento completo gerou dezessete possíveis cenários, cujos parâmetros independentes são densidade de corrente, tempo de eletrólise e concentração de eletrólito.

O resultado dependente foi a eficiência de remoção de COT obtida em cada experimento. A equação 1 representa a codificação de cada variável.

$$X_n = \frac{(X \text{ real} - X \text{ médio})}{\frac{\Delta X}{2}} \quad (8)$$

Em que X_n corresponde à variável codificada, X_{real} variável real, X_{médio} o ponto central de cada variável, ΔX é a variação entre os níveis inferior e superior da variável real. A análise estatística foi realizada por meio do software Estatística 7.0 da StatSoft.

3. Resultados e Discussão

O DCCR originou a matriz experimental, com valores reais e codificados presentes na Tabela 1. É possível observar os resultados da eficiência de degradação do COT tanto para o ADE quanto para o DDB, após as condições de contornos pré-estabelecidos em cada experimento. A leitura do padrão de COT sem nenhum tipo de degradação foi realizada previamente aos estudos e apresentou um resultado de 427 ppm e um pH médio de 7,8. A Tabela 1 apresenta a matriz experimental do DCCR para ADE e DDB.

Tabela 1 - Matriz experimental com os valores reais e codificados utilizados no DCCR, com limites inferiores, centrais e superiores utilizando ânodos de ADE e DDB.

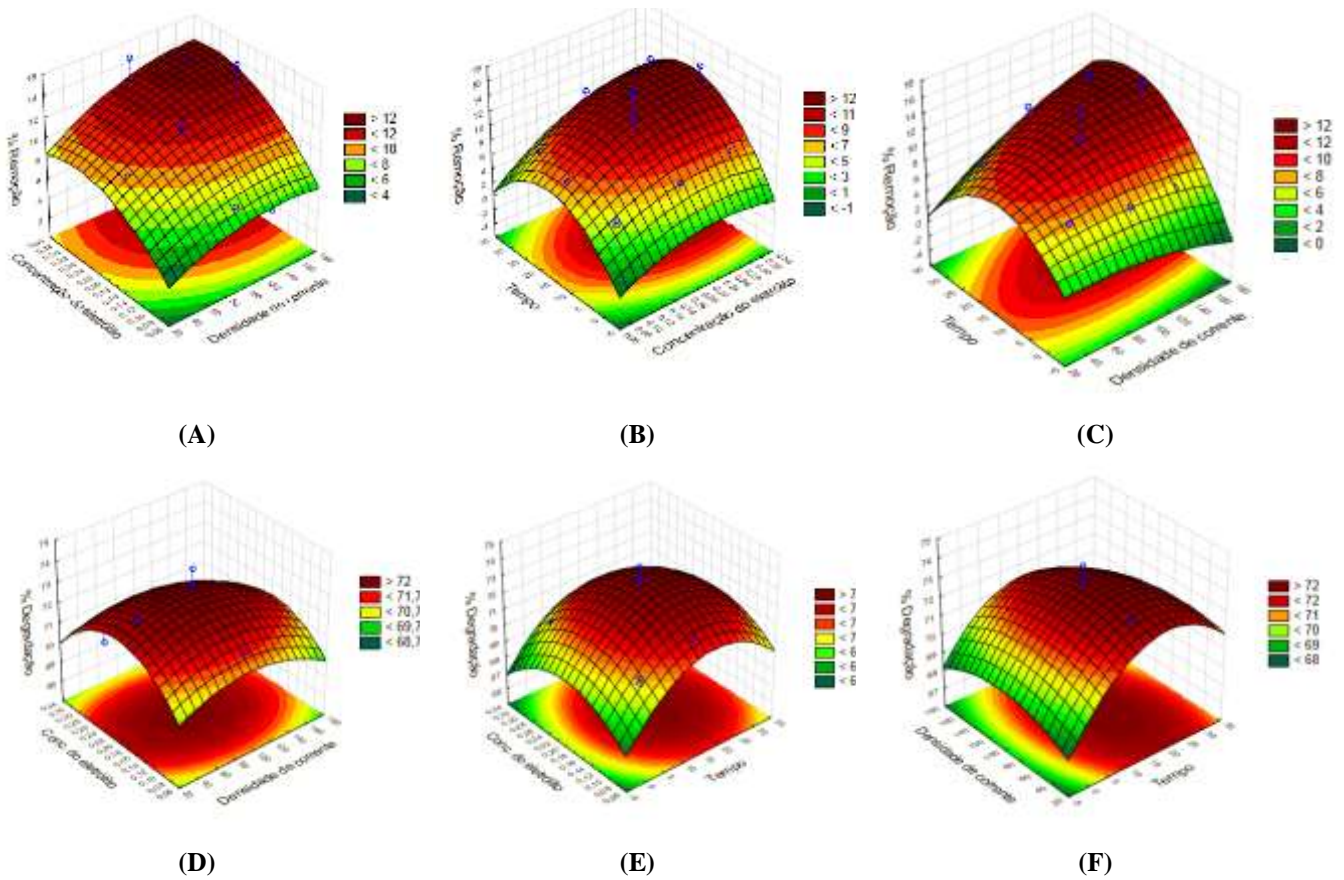
Experimentos	Densidade de Corrente (mA cm ⁻²)	Tempo (min)	Concentração do eletrólito (mol L ⁻¹)	% Degradação	
				ADE	DDB
1	50 (-1)	3(-1)	0,1(-1)	5,16	69,55
2	150 (+1)	3 (-1)	0,1 (-1)	4,40	69,69
3	50 (-1)	27 (+1)	0,1 (-1)	4,82	71,10
4	150 (+1)	27 (+1)	0,1(-1)	7,45	77,73
5	50 (-1)	3 (-1)	0,3 (+1)	7,61	50,70
6	150 (+1)	3 (-1)	0,3 (+1)	5,92	70,20
7	50 (-1)	27 (+1)	0,3 (+1)	7,87	71,24
8	150 (+1)	27(+1)	0,3 (+1)	13,71	70,25
9	158 (+ α)	15 (0)	0,2 (0)	15,40	70,77
10	42 (- α)	15 (0)	0,2 (0)	9,39	76,65
11	100 (0)	30 (+ α)	0,2 (0)	11,59	73,35
12	100 (0)	1 (- α)	0,2 (0)	7,19	67,52
13	100 (0)	15 (0)	0,32 (+ α)	15,23	68,95
14	100 (0)	15 (0)	0,084 (- α)	7,36	71,59
15	100 (0)	15 (0)	0,2 (0)	11,08	73,98
16	100 (0)	15 (0)	0,2 (0)	11,84	71,03
17	100 (0)	15 (0)	0,2 (0)	8,71	70,3

Fonte: Autores.

É possível observar na tabela acima, que a maior porcentagem de remoção de COT com o ADE foi no experimento 9, cujas condições de contorno foram 158 mA, 15 minutos de duração da eletrólise e concentração de 0,2 mol L⁻¹ de NaCl. Para os experimentos com o DDB nota-se que no experimento 04 obteve-se melhor eficiência de remoção de COT (77,73%) e o experimento 12 a menor remoção (67,52%). Porém, quando se aumenta o tempo de eletrólise a eficiência aumenta para mais de 70% (experimento 11). Assim, é possível observar que o aumento da concentração de cloreto na solução não refletiu em aumento da eficiência de remoção de COT, já que tanto em alta concentração quanto em baixa é possível observar eficiência acima de 70%. Isso pode ser devido à formação de compostos organoclorados, conhecidos por serem resistentes ao processo de degradação.

Considerando todas as variáveis significativas estudadas, foi realizada análise da superfície de resposta para obter as melhores condições reacionais para cada uma. Os resultados estão apresentados na Figura 1. De acordo com as superfícies de resposta (Figura 1) para as três variáveis críticas estudadas foi possível obter a melhor condição experimental para a remoção de COT do chorume.

Figura 1 – Superfície de resposta das variáveis independentes: concentração do eletrólito x densidade de corrente (A (ADE) e D (DDB)); tempo x concentração do eletrólito (B (ADE) e E (DDB)); tempo x densidade de corrente (C (ADE) e F (DDB)).



Fonte: Autores.

Pode-se observar nas Figuras 1A, 1B e 1C que os valores das variáveis podem ser incrementados no limite superior para que as superfícies retratem os valores de máximo para cada uma das variáveis em estudo. Os resultados apresentados destacaram que a maior eficiência na remoção de COT foi nas condições de contorno 158 mA, 15 minutos de duração da eletrólise e concentração de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl o que resultou na remoção de 15,40 % de COT.

As Figuras 1D, 1E, 1F apresentam as superfícies de respostas com comportamento quadrático para todos os parâmetros em estudo empregando o DDB, as variáveis foram otimizadas conforme a forma da projeção elíptica do máximo rendimento (HAIR et al., 2009).

Nas regiões de elevados valores de tempo e concentração do eletrólito ou tempo e densidade de corrente, os valores percentuais de degradação são diminuídos, indicando a existência de uma interação negativa entre as duas variáveis (RAO, 2019).

O coeficiente de correlação (R^2) apresentado na regressão linear para os experimentos com DDB foi de 0,9838, ou seja, 98,38% dos dados foram bem ajustados ao modelo proposto, nível de confiança de 95%. Neto et al. (2013) em seu livro consideram boa aproximação de dados para um ajuste de até 90%. O modelo pode ser representado pela equação abaixo:

$$\% \text{ degradação} = 64,38 + 0,039.X_1 + 0,299.X_2 + 44,96.X_3 - 109,8.X_3^2 - 0,024.X_1.X_3 - 0,057.X_1.X_2 \quad (9)$$

Em que,

X_1 = densidade de corrente

X_2 = tempo de eletrólise

X_3 = concentração do eletrólito

As melhores condições experimentais para cada variável crítica estudada com o eletrodo de DDB estão apresentadas na Tabela 2:

Tabela 2: Melhores condições para cada variável analisada para melhor eficiência de remoção de COT usando eletrodo de DDB

Variáveis	Ponto crítico (otimizado)
Densidade de corrente	82 mA/cm ²
Tempo	18,5 minutos
Concentração do eletrólito	0,19 mol L ⁻¹

Fonte: Autores.

Esses pontos otimizados representam os valores mais eficazes das variáveis em estudo para o tratamento eletroquímico de chorume empregando eletrodo de DDB.

4. Conclusão

O presente estudo mostra que é possível atingir uma eficiência satisfatória de remoção (COT ~77,73%) e descoloração (até 40%) do chorume através da utilização do tratamento eletroquímico utilizando um eletrodo de BDD. Otimização final das variáveis como tempo e densidade de corrente são importantes para a avaliação da aplicabilidade do tratamento eletroquímico deste tipo de efluente, pois sua alta complexidade e seu alto potencial de risco podem acarretar diversos problemas ao meio ambiente e em particular aos recursos hídricos que recebem os impactos que são transpassados pelo solo. Devido à alta carga de matéria orgânica presente no lixiviado, trabalhos futuros devem ser desenvolvidos para avaliar a aplicação de processos físico-químico e biológico combinados ao tratamento eletroquímico afim de reduzir significativamente cor e COT.

Agradecimentos

FAPEMIG, CNPq e CAPES

Referências

- Beigbeder, J-P., Boboescu, L. Z., & Lavoie, J-M. (2021). Treatment and valorization of municipal solid waste gasification effluent through a combined advanced oxidation – microalgal phytoremediation approach. *Journal of Cleaner Production*, 299, 126926.
- Bethea, R. M. (2018). *Statistical methods for engineers and scientists*. (3a ed.), Routledge. 672p.
- Box, G. E. P., & Hunter, J. S. (1978). *Statistics for experiments to design, data analysis and model building*, John Wiley & Sons., 653p.
- Brillas, E. (2020). A review on the photoelectro-Fenton process as efficient electrochemical advanced oxidation for wastewater remediation. Treatment with UV light, sunlight, and coupling with conventional and other photo-assisted advanced technologies. *Chemosphere*, 250, 126198.
- Brillas, E., & Martinez-Huitle, C. A. (2015). Descontamination of wastewaters containing syntetic organic dyes by electrochemical methods. An update review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 166-167, 603-643.
- Cartaxo, A. S. B., Albuquerque, M. V. C., Paula e Silva, M. C. C., Rodrigues, R. M. M., Ramos, R. O., Sátiro, J. R. S., & Lopes, W. S., (2020). Contaminantes emergentes presentes em águas destinadas ao consumo humano: ocorrência, implicações e tecnologias de tratamento. *Brazilian Journal of Development*, 6, 61814- 61827.

- Durán, F. E., Danyelle Medeiros de Araújo, D. M., Brito, C. N., Santos, E. V., Ganiyu, S. O., Martínez-Huitle, C. A., (2018). Electrochemical technology for the treatment of real washing machine effluent at pre-pilot plant scale by using active and non-active anodes. *J. Electroanal. Chem.*, 818, 216-222.
- Fanaei, F., Moussavi, G., & Shekoohiyan, S. (2020). Enhanced treatment of the oil-contaminated soil using biosurfactant-assisted washing operation combined with H₂O₂-stimulated biotreatment of the effluent. *Journal of Environmental Management*, 271, 110941.
- Gujar, S. K. & Gogate, P. R. (2021). Application of hybrid oxidative processes based on cavitation for the treatment of commercial dye industry effluents. *Ultrasonics Sonochemistry*, 75, 105586.
- Hair, Jr., J. F., Black, W. C., Babin, B. J., Anderson, R. E. & Tatham, R. L. (2009). *Análise multivariada de dados*. Bookman. 688p.
- Mu, Y., Huang, C., Li, H., Chen, L., Zhanga, D., & Yang, Z., (2019). Electrochemical degradation of ciprofloxacin with a Sb-doped SnO₂ electrode: performance, influencing factors and degradation pathways†, *RSC Adv.*, 9, 29796.
- Neto, W. B.; & Silva, T. A. R. (2013). Estudo da redução de acidez do óleo residual para a produção de biodiesel utilizando planejamento fatorial fracionado. *Revista Virtual de Química.*, 5, 828-839.
- Panizza, M. & Martinez-Huitle, C. A. (2013). 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*. 90, 1455–1460.
- Pereira, A. S., Shitsuka, D. M., Parreira, F. J., & Shitsuka, R. (2018). Metodologia da pesquisa científica. UFSM. https://repositorio.ufsm.br/bitstream/handle/1/15824/Lic_Computacao_Metodologia-Pesquisa-Cientifica.pdf?sequence=1
- RAO, S. S. (2019). *Engineering optimization: theory and practice*. 5ed. Coral Gables, John Wiley & Sons. 813p.
- Saad, M. S., Wirzal, M. D. H. & Putra, Z. A. (2021). Review on current approach for treatment of palm oil mill effluent: Integrated system. *Journal of Environmental Management*, 286, 112209.
- Sharma, S., & Simsek, H., (2019). Treatment of canola-oil refinery effluent using electrochemical methods: A comparison between combined electrocoagulation + electrooxidation and electrochemical peroxidation methods. *Chemosphere*, 221, 630-639.
- Sousa, M. C., Anjos, D. A., Sales, E. M., & Andrade, M. R. A., (2015). Processos de tratamento do chorume e reaproveitamento: Uma revisão, *Blucher Chemistry Proceedings*, 3, 655-664.
- Su, T., Wang, Z., Zhou, K., Chen, X., Cheng, Y., Zhang, G., Wu, D. W., & Sun, S-P., (2021). Advanced treatment of secondary effluent organic matters (EfOM) from an industrial park wastewater treatment plant by Fenton oxidation combining with biological aerated filter. *Science of The Total Environment*, 784, 147204.
- Who. (2021). World Health Statistics: Monitoring health for the SDGs. www.who.int/.