

III-124 - FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM TiO_2 APLICADA NO TRATAMENTO DE LIXIVIADO DO ATERRO SANITÁRIO DE CAMPO MOURÃO, PARANÁ

Rafael Faria Carard⁽¹⁾

Engenheiro Ambiental pela UTFPR campus Campo Mourão. Mestrando em Inovações Tecnológicas pela UTFPR campus Campo Mourão.

Eudes José Arantes⁽²⁾

Engenheiro Civil pela USP. Mestre e Doutor em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela USP. Professor e coordenador do Curso de Engenharia Ambiental da UTFPR campus Campo Mourão.

Guilherme de Paula⁽³⁾

Graduando do curso de Engenharia Ambiental pela UTFPR campus Campo Mourão.

Aurora de Oliveira⁽⁴⁾

Graduanda do curso de Engenharia Ambiental pela UTFPR campus Campo Mourão.

Gilson Junior Schiavon⁽⁵⁾

Físico pela UEM. Mestre em Engenharia Elétrica pela UEL. Doutor em Modelagem, Controle e Automação de Processos pela UEM. Professor na UTFPR campus Campo Mourão.

Endereço⁽¹⁾: Rua Rosalina Maria Ferreira, 1233 - Vila Guarujá, Campo Mourão – PR – CEP: 87301-899 – Brasil – Tel (44) 3518-1400 – e-mail(s): carard_173@hotmail.com; eudesarantes@utfpr.edu.br; guilhermeedep@gmail.com; oliveira.aurora.ao@gmail.com; gil.schiavon@gmail.com

RESUMO

O objetivo deste estudo foi analisar o potencial deste processo oxidativo avançado, ou seja, da fotocatálise heterogênea com o uso do catalisador dióxido de titânio (UV/TiO_2) para o tratamento do lixiviado do aterro sanitário, por meio da análise de parâmetros físico-químicos, com a determinação da DQO, Turbidez, Cor e respectivas remoções. O processo de tratamento ocorreu em duas situações distintas. Na 1ª, a amostra introduzida teve seu pH ajustado para 3,0; 4,0 e 5,0 por meio de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e a adição de 0,3 g de TiO_2 em pó. Em seguida a câmara de irradiação foi fechada e ligada. Nesta, os ensaios tiveram duração de 15 minutos, com pausa de 5 minutos para coleta de amostra para análise e continuação do processo por mais 15 minutos. Na 2ª foram introduzidos 0,03 g de TiO_2 , sendo implementado o mesmo processo, porém sem uma pausa após 15 minutos de ensaio, sendo realizado por 30 minutos contínuos. Concluído o tempo de cada ensaio, a lâmpada e o agitador magnético foram desligados. Os resultados da 1ª situação não demonstraram um bom desempenho, podendo estar associado a evaporação do lixiviado pela temperatura emanada da lâmpada e pela concentração de catalisador utilizada ter sido muito elevada. Nos parâmetros do 2º caso foram observadas, mesmo com o comportamento semelhante de Turbidez em relação a 1ª situação, reduções de cor e DQO em relação ao lixiviado bruto. Em ambos os casos o principal problema aparenta corresponder a altas concentrações de catalisador adotadas, sendo passível de estudos futuros para determinação de uma concentração ótima. Valores de pH mais ácidos demonstraram uma redução mais visível dos parâmetros analisados por conta do PCZ do catalisador.

PALAVRAS-CHAVE: Fotocatálise Heterogênea, Lixiviado, Aterro Sanitário, Processo Oxidativo Avançado.

INTRODUÇÃO

Os aterros sanitários são definidos como uma técnica de disposição de resíduos sólidos urbanos, sem causar danos à saúde pública e à sua segurança, minimizando os impactos ambientais, conforme a norma brasileira NBR-8419/1992 (ABNT, 1992). Embora seja considerada uma solução segura e apresentar vantagens econômicas, esta técnica resulta na produção de efluentes, principalmente o lixiviado de aterro sanitário, popularmente conhecido como chorume. Constituído basicamente pela mistura de componentes orgânicos e inorgânicos, além de outras substâncias de alta periculosidade, este líquido de coloração escura e odor forte necessita ser devidamente conduzido e tratado. Caso disposto de maneira inadequada pode causar diversos

prejuízos ao meio ambiente, como a poluição das águas subterrâneas e superficiais, além da contaminação do solo e do ar (MORAVIA, 2010).

Um dos principais desafios para o tratamento de tais efluentes é a variabilidade de sua composição, fator influenciado pela natureza dos resíduos, forma de disposição, manejo e idade do aterro, além dos fatores climáticos. Segundo Morais (2005), no Brasil a forma de tratamento mais utilizada é de natureza biológica. Esta, porém muitas vezes pode ser considerada ineficiente quanto a capacidade de minimizar o potencial poluidor e quanto o atendimento aos padrões de lançamento, considerando a Resolução CONAMA nº 357 (MMA, 2005) e a CONAMA nº 430 (MMA, 2011), principalmente quando aplicada ao chorume armazenado em células mais antigas. Tendo como base esta situação, existe uma grande necessidade de pesquisa e desenvolvimento de novas alternativas de tratamento do lixiviado, que resulte em um baixo nível de substâncias contaminantes.

Uma alternativa que se destaca, na qual apresenta excelentes resultados é o Processo Oxidativo Avançado (POAs), devido sua eficiência na destruição de substâncias orgânicas de difícil degradação biológica (SILVA, 2009). Estas metodologias envolvem basicamente a geração de espécies transitórias de elevado poder oxidante, dentre elas o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), altamente reativo, que possibilita a destruição total de um grande número de poluentes orgânicos. Segundo Moravia (2010), tais processos são rápidos, eficientes e utilizam reagentes que, quando decompostos, não são agressivos ao meio ambiente. Uma das principais vantagens, comparado às metodologias convencionais, é a total destruição dos poluentes durante o processo, e não apenas a sua mudança de fase (FERREIRA, 2005). Estes processos se subdividem em dois grupos: os homogêneos e os heterogêneos, no qual os radicais hidroxilas são formados com ou sem a presença da radiação ultravioleta (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Dentre os processos oxidativos heterogêneos existentes, a fotocatalise vem se destacando devido ao seu potencial na destruição de poluentes. Tal metodologia utiliza radiação ultravioleta, podendo ser luz solar ou artificial, como a lâmpada de mercúrio, e a ativação de um semiconductor. A partir disso, ocorre a geração de redox através da indução de semicondutores minerais na superfície, como por exemplo, o TiO_2 , WO_3 , Fe_2O_3 e ZnO . Neste caso, o fotocatalisador, o TiO_2 , classifica-se como um dos mais utilizados devido seu baixo custo, por não ser tóxico, ser insolúvel em água, possuir fotoestabilidade, apresentar estabilidade química em uma ampla faixa de pH e a possibilidade de ativação pela luz solar, o que reduz os custos do processo (NOGUEIRA; ALBERICI; JARDIM, 1997).

Segundo Nogueira e Jardim (1998), este semiconductor caracteriza-se pela presença de bandas de valência (BV), bandas de condução (BC) e a região entre elas, chamada *bandgap*. Quando o semiconductor é fotoexcitado com uma energia superior à energia da região *bandgap*, elétrons são promovidos da banda de valência para a banda de condução, gerando uma lacuna positiva (h^+) com potencial positivo, suficiente para gerar radicais ($\bullet\text{OH}$) a partir da água proveniente da adsorção da superfície do TiO_2 , conforme mostrado na Figura 1. Através disso ocorre a oxidação do contaminante orgânico.

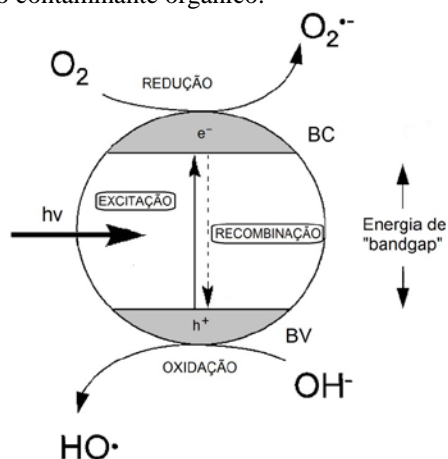


Figura 1: Esquema de fotoativação de um semiconductor.

Fonte: Adaptado de Ferreira (2004).

Conforme apresentado por Nogueira e Jardim (1998), a eficiência de tal metodologia baseia-se na competição entre o processo de retirada do elétron da superfície do semicondutor e a recombinação do elétron e a lacuna (h^+), gerando liberação de calor. Gonzaga (2005) afirma que o principal ponto positivo da fotocatalise é a completa mineralização e eliminação dos poluentes orgânicos, embora o pouco desenvolvimento de metodologias práticas, eficientes e economicamente viáveis impeça a sua aplicação em larga escala.

O objetivo deste estudo foi analisar o potencial deste processo oxidativo avançado, ou seja, a fotocatalise heterogênea com o uso do catalisador dióxido de titânio (UV/TiO₂) para o tratamento do lixiviado de aterro sanitário, por meio da análise de parâmetros físico-químicos, com a determinação da DQO, Turbidez, Cor e respectivas remoções.

MATERIAIS E MÉTODOS

Esta pesquisa apresenta uma abordagem quantitativa, com objetivo explicativo, utilizando procedimento técnico bibliográfico e experimental.

A estrutura funcional básica do aterro sanitário de Campo Mourão consiste em: coleta diária dos resíduos sólidos no município, posteriormente a descarga destes por caminhões coletores e compactadores, em uma balança na entrada do aterro quantificando os resíduos coletados. Nas células, estes são espalhados por um trator esteira sobre o solo (impermeabilizado), sendo recobertos este mesmo solo, aonde irão se decompor, formando as células. Estas apresentam um sistema de drenos horizontais, no formato de uma espinha de peixe e caixas coletoras nas camadas e em suas bases para coletar o lixiviado produzido, direcionado para o sistema de tratamento. O aterro conta também com um sistema de coleta de gases correspondente a drenos cilíndricos de concreto em pontos estratégicos (LIMA; OLIVEIRA, 2008; GASQUES, NETO; OKAWA, 2015; CARDOSO; NETO, 2004).

Para execução dos procedimentos experimentais adotados neste estudo, o lixiviado foi coletado na entrada da primeira lagoa de tratamento do Aterro Sanitário Municipal de Campo Mourão, Paraná por meio de galões de polietileno de 50 L. Para a realização do tratamento por UV/TiO₂ foi utilizado um reator feito de madeira, pintado em cor preta, com dimensões de 50x33x32 cm em relação à altura, largura e profundidade. Em sua parte superior (interior), foi instalada uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão com 250 W de potência. Devido ao efeito filtro UV, seu bulbo externo foi retirado para que não houvesse interferência sobre o efluente. Na parte inferior foi acoplado um agitador magnético.

Para o tratamento do efluente, inicialmente, realizou-se o teste de funcionamento da câmara, ligando a lâmpada e aguardando 1 minuto. Posteriormente, foi introduzido no reator um béquer com cerca de 250 ml do lixiviado sobre o agitador magnético, juntamente com uma barra magnética para homogeneização. O processo de tratamento ocorreu em duas situações distintas. Na 1ª, a amostra introduzida teve seu pH ajustado para 3,0; 4,0 e 5,0 por meio de ácido sulfúrico (H₂SO₄) e a adição de 0,3 g de TiO₂ em pó. Em seguida a câmara de irradiação foi fechada e ligada. Nesta, os ensaios tiveram duração de 15 minutos, com pausa de 5 minutos para coleta de amostra para análise e continuação do processo por mais 15 minutos. Na 2ª foram introduzidos 0,03 g de TiO₂, sendo implementado o mesmo processo, porém sem uma pausa após 15 minutos de ensaio, sendo realizado por 30 minutos contínuos. Concluído o tempo de cada ensaio, a lâmpada e o agitador magnético foram desligados. Este processo foi baseado e adaptado conforme proposto por Schneider *et al.* (2014).

Através de análises do lixiviado bruto e do tratado, ambos com amostras em triplicata, buscou-se verificar os efeitos da UV/TiO₂ por meio de parâmetros físico-químicos, dentre eles a Demanda Química de Oxigênio (DQO), pH, cor, turbidez e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), utilizando como base a metodologia apresentada pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (Eaton *et al.*, 2005). A DQO e a cor foram mensuradas através do método espectrofotométrico e os demais parâmetros por aparelhos específicos como o pHmetro e o turbidímetro. Os resultados obtidos são apresentados a seguir nas tabelas 1 e 2, bem como a discussão proposta.

No caso da cor, em vista da composição do efluente, existe a possibilidade dos valores ultrapassarem o limite de confiabilidade do equipamento utilizado (espectrofotômetro), logo, se necessário, foi realizada a diluição

das amostras: 1 ml de amostra/ 9 ml de água destilada(1/10) para permitir a mensuração mais confiável do parâmetro. No caso da DQO, a absorbância foi convertida em mg O₂/L por meio de uma curva de calibração pré elaborada. Para compor a eficiência de remoção dos parâmetros foi utilizada da seguinte fórmula, conforme estabelece Amr e Aziz (2012):

$$\text{Remoção (\%)} = [(C_i - C_f)/C_i] * 100 \quad \text{equação (1)}$$

C_i e C_f correspondem a concentração inicial e final do parâmetro monitorado. Todos os procedimentos técnicos foram realizados na Universidade Tecnológica Federal do Paraná campus Campo Mourão. Os resultados dos ensaios de tratamento realizados nas duas situações distintas são apresentados e analisados a seguir (tabela 1 e tabela 2).

RESULTADOS

Primeira Situação

A tabela 1 abaixo demonstra os resultados obtidos na 1ª situação estudada para com o tratamento de UV/TiO₂, na qual são apresentados os valores dos parâmetros conforma amostra e a variação de pH. Vale destacar que nesta mesma demonstra-se a leitura do parâmetro de cor conforme a diluição, mas para a discussão deste foi realizada a multiplicação pelo fator de diluição (10) a fim de retratar o valor real de cor para o efluente com base na literatura consultada para discussão.

Tabela 1: Resultados do tratamento de UV/TiO₂ (15/30 min com 0,3 g de catalisador).

Ensaio	Amostras	Parâmetros		
		Turbidez (NTU)	Cor (mgPt-cor/L) - 1/10	DQO (mg O ₂ /L)
UV/TiO ₂ (15 min.)	pH(3)	132	170	1017.125
	pH(4)	65.2	90	1067.464
	pH(5)	126	166	1078.061
UV/TiO ₂ (30 min.)	pH(3)	261	263	1207.882
	pH(4)	61.4	74	1072.762
	pH(5)	169	201	1154.894
Bruto	x	64,77	99,33	875.824

Os resultados da 1ª situação não demonstraram um bom desempenho, desta forma não foram realizadas mensurações de eficiência de todos os tratamentos para este caso. O aumento em relação à turbidez, cor e DQO pode ter ocorrido em vista da evaporação de H₂O do lixiviado causada pela elevada temperatura da lâmpada, quando realizado o tratamento (FERREIRA; DANIEL, 2005). O mesmo também pode ter ocorrido pela recombinação de compostos já existentes durante o processo e formação de outros compostos resistentes a quando a oxidação da matéria orgânica não é completa, bem como pela presença de íons cloretos e sulfatos que sequestram radicais •OH e prejudicam a eficiência de tratamento (MELO *et al.*, 2016; GUIMARÃES; SOUZA, 2016; NASCIMENTO, 2013).

A presença de cloretos e sulfetos em lixiviados de aterro ocorre naturalmente, dos quais juntamente com ácidos húmicos, são capazes de reduzir a taxa de reação fotocatalítica e a mineralização de compostos por seu efeito de sequestro. No caso da concentração de cloretos, pode ocorrer seu aumento em vista das condições ácidas proporcionadas para execução do tratamento, da qual, apesar de apresentar este impasse, caracteriza-se como a mais ideal para o tratamento do lixiviado em vista do PCZ do catalisador, conforme observam alguns autores (WISZNIOWSKI *et al.*, 2003; CHO; HONG; HONG, 2002).

Este aumento dos parâmetros analisados é evidenciado na maioria das amostras, exceto em relação à amostra com pH 4,0 que demonstrou uma redução de cor em relação ao lixiviado bruto, passando de 990,3 para 900 após 15 min de tratamento e finalmente 740 mgPt-cor/L após 30 min de tratamento, compondo eficiência única

de 25,2%. Cho, Hong e Hong. (2002) evidenciaram ao variar o pH em experimentos de fotocatalise com lixiviado de aterro que a degradação fotocatalítica foi favorecida principalmente em condições ácidas, especialmente em pH 4,0 onde a taxa de degradação foi superior a pH 2,0 ou > 6,0. Os autores associaram que tal efeito está associado ao fato de que pH similar a 3,0, o passo inicial principalmente decorre da oxidação direta em lacuna (H^+), enquanto que em valores inferiores e principalmente superiores a 3,0, ocorre a mudança progressiva para oxidação via radicais $\bullet OH$ seguindo uma taxa-limite da oxidação via lacuna na superfície do catalisador.

De uma maneira geral, os resultados negativos podem estar relacionados a um fator crucial destacado na literatura, tido como fator interveniente no processo: a concentração de catalisador TiO_2 adotada.

A ineficiência do processo pode ter sido causada em vista da concentração utilizada, muito superior a encontrada na literatura como 0,03; 0,1 e 0,3 à 0,8 g/L (GUZ; RODRIGUES, 2016). Segundo Buth, Moro e Lansarin (2009) e Schneider *et al.* (2014) o excesso e alta concentração do catalisador, causa opacidade no efluente e bloqueia a radiação UV nas partículas submersas, impedindo sua ativação pela fonte luminosa e degradação dos poluentes. Este aumento de opacidade pode ser observado pela elevação do parâmetro de turbidez em praticamente todos os ensaios, com exceção do pH 4,0, onde o valor ficou bem próximo ao lixiviado bruto, de forma que o efeito de opacidade não prejudicou o processo.

Conforme apresenta Jia *et al.* (2011) existe uma dependência da capacidade de adsorção do catalisador TiO_2 com o pH inicial da solução, sendo fortemente correspondente a taxa de remoção fotocatalítica de forma que o pH tem um grande influência sobre o processo. Esta forte influência com o pH pode ter sido o fator que possibilitou o ensaio com pH 4,0 superar o efeito de inibição da dosagem de catalisador e possibilitar o resultado positivo de remoção, neste caso.

Segunda Situação

A tabela 2 abaixo demonstra os resultados obtidos na 2ª situação estudada para com o tratamento de UV/ TiO_2 , na qual são apresentados os valores dos parâmetros conforma amostra e a variação de pH. Vale destacar que nesta mesma a leitura do parâmetro de cor também está conforme a diluição de forma que na discussão foi considerada a multiplicação pelo fator de diluição (10) a fim de retratar o valor real de cor para o efluente. Foram incluídos dados da eficiência de remoção para todos os ensaios, com base na equação (1), por conta de serem observados resultados positivos no tratamento de forma mais explícita.

Tabela 2: Resultados do tratamento de UV/ TiO_2 (15/30 min com 0,03 g de catalisador).

Ensaio	Amostr	Parâmetros				
		Turbidez (NTU)	Cor (mgPt-cor/L) - 1/10	DQO (mg O_2 /L)	Remoção de DQO (%)	Remoção de cor (%)
UV/ TiO_2 (30 min.)	pH(3)	493	50	850.2	23.03	55,1
	pH(4)	563	55	871.4	21.10	38,2
	pH(5)	592	74	919.1	16.76	16,9
Bruto	x	98	89	1104.5	--	--

No 2º Caso, um comportamento semelhante foi observado em relação a turbidez, mesmo com uma adição menor do catalisador. Guz e Rodrigues (2016) afirmam que o excesso de catalisador também pode ser responsável pelo aumento da turbidez no efluente. Este fato também pode ser associado à agitação constante da solução e a evaporação já citados. Em relação à cor e DQO foi observada redução para com o lixiviado bruto, principalmente em pH mais ácido (3,0), onde a concentração inicial de cor, 890 mgPt-cor/L, e DQO, 1.104,55 mg O_2 /L, caiu para 500 mgPt-cor/L e 850,21 mg O_2 /L, resultando em uma eficiência de aproximadamente 55% e 23% para cor e DQO, respectivamente. O fato do pH 3,0 ter sido o que apresentou o melhor desempenho pode estar associado pelo ponto de carga zero, geralmente, próximo a 5,0, onde o pH 3,0 por estar mais afastado, favoreceu a adsorção de materiais carregados negativamente presentes no lixiviado (OLIVEIRA; SILVEIRA, 2011; BUTH; MORO; LANSARIN, 2009; LIMA et al., 2014).

Li, Fan e Sun. (2002) ao estudar a adsorção de substâncias húmicas, em amostras com diferentes pH (3,0, 5,0, 7,0 e 9,0) observaram que em amostras com pH ácido, especialmente em pH 3,0 favoreceram a adsorção destas substâncias. As amostras com pH básico quase não demonstraram este efeito. O estudo condiz com os resultados obtidos na 2ª situação onde a amostra com pH 3,0 obteve melhor remoção de cor e DQO. A coloração marrom-escura da amostra inicial é associada a concentração de substâncias húmicas, após o tratamento, a tonalidade de amarelo claro indica a degradação dessas substâncias, essas afirmações indicam que as substâncias húmicas tem influência para com os parâmetros de cor e DQO da amostra (NTAMPOU *et al.*, 2006; MONJE-RAMIREZ *et al.*, 2004). A redução visual de cor foi observada nas amostras tratadas em laboratório, conforme abordado acima.

Além disso, conforme já destacado na discussão da 1ª situação, a oxidação direta via lacuna neste pH prevalece, o que pode ter resultado no melhor desempenho observado.

Conforme apresenta também Jia *et al.* (2011), o catalisador TiO_2 apresenta um maior desempenho de adsorção de poluentes em pH de 2,0 a 4,0 da qual os autores observaram reduções de variando de aproximadamente 27% de cor e 19% de DQO mesmo sem a presença de irradiação, em pH 2,0 para 800 ml de lixiviado. Contudo, ocorreu decréscimo desta eficiência para 25% de cor e pouca variação quanto DQO, 20% em pH 4,0, decrescendo linearmente conforme o aumento do pH. Com irradiação os autores notam as remoções máximas obtidas corresponderam a aproximadamente 60% de redução de DQO e quase 97% de remoção de cor em uma dosagem média de 2,0 g/L de TiO_2 , sendo contudo necessário 72 h de tratamento para alcançar tais eficiências. A aplicação de uma dosagem maior (3,0 e 4,0 g/L) ou muito menor (0,5 e 1 g/L) de TiO_2 também afetou o tratamento e reduziu o desempenho do processo, sendo associado também a inibição pela elevada quantidade de catalisador ou pela menor quantidade sítios ativos disponíveis a reação.

Os autores destacam os seguintes fatores para os resultados observados: a remoção superior em pH mais ácido para cor possivelmente ocorreu pela transformação de componentes presentes no efluente em compostos incolores. O aumento da remoção deste parâmetro junto com a redução de DQO também pode ser associado, segundo os mesmos, a elevada adsorção de compostos dissociados na solução para com a superfície do catalisador, nesta condição. É importante enfatizar também que o tempo de tratamento empregado por Jia *et al.* (2011) foi muito superior ao deste estudo, justificando as eficiências superiores.

ANÁLISES DOS RESULTADOS

Alguns autores propõe a correção do pH com ácidos para alcançar uma faixa ótima e obter valores de remoção elevados. Guz e Rodrigues (2016), por exemplo, fazem a correção do pH com H_2SO_4 (ácido sulfúrico) e NaOH (Hidróxido de Sódio) para uma faixa de 6,5 e obtiveram resultados de 94,20 % de remoção de DQO de efluente industrial da produção de TNT. Gonzaga e Coelho (2005) observam remoções de 11 à 34% em termos de DQO ajustando o pH de 3,0 à 5,0, sendo as eficiências baixas em vista também das concentrações utilizadas de 1 a 2,5 g/L. Isto demonstra que não só o ajuste do pH, mas também a redução de concentração do TiO_2 no 2º caso contribuem para a degradação dos poluentes pelo processo UV/ TiO_2 .

Thuong e Binh (2015) estudaram as melhores condições para remoções de cor e DQO em lixiviado de aterro sanitário, também destacando as questões já apresentadas. Em seu estudo, com diferentes dosagens (0,025 à 0,1% de TiO_2 em 20 ml de amostra) e pH (2,0 à 10) constaram melhor desempenho de remoção quanto a DQO ao empregarem a menor quantidade de catalisador (0,025%) em pH 4,0 após 90 min de tratamento, alcançando 67% de redução deste parâmetro. Os autores destacam que ao aumentar a concentração do catalisador na solução, foi constatado um aumento de remoção quanto a cor (56,4%), contudo, ocasionando a redução de eficiência para DQO e demonstram que o tempo de reação foi um fator importante para alcançar o máximo de remoção (90 min) de forma que em 30 min, a mesma foi mínima.

Deve-se levar em conta que o tempo de tratamento proposto pelos autores também foi superior ao empregado neste trabalho, de forma que o tempo de reação proposto de 30 min. pode ter sido insuficiente para obtenção de valores superiores de remoção de DQO e cor.

CONCLUSÕES

No 1º caso nenhum dos parâmetros analisados reduziram e inclusive aumentaram após o UV/TiO₂, portanto obteve-se um desempenho negativo, fato que pode ter ocorrido pela concentração de TiO₂ e pela evaporação de H₂O, com exceção da cor. No 2º caso, embora a redução dos parâmetros apresentou-se como baixa, pode-se observar que o processo demonstrou um efeito positivo no tratamento do lixiviado, fato que foi associado à redução da concentração utilizada. Em ambos os casos, o principal problema aparenta ocorrer pelas altas concentrações de catalisador utilizadas, portanto existe a necessidade de realizar mais estudos para a determinação da concentração ideal do TiO₂ no tratamento. Concluiu-se também que nas amostras com pH mais ácido, a redução dos parâmetros pós tratamento se demonstraram com maior visibilidade por conta do ponto de carga zero do catalisador.

Este fato também pôde ser associado ao favorecimento da oxidação direta junto a superfície do mesmo ou mesmo pelo favorecimento da adsorção de compostos dissociados na solução na condição mais ácida. A baixa eficiência também pode estar atribuída ao tempo de tratamento empregado (30 min) de forma que, a extensão para um período superior, junto a irradiação, poderia contribuir para aumento de seu desempenho. Este artigo permitiu observar quais parâmetros podem influenciar o processo de fotocatalise e quais condições podem ocasionar sua inibição quanto ao tratamento de lixiviado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMR, S. S.; AZIZ, H. A. *New treatment of stabilized leachate by ozone/Fenton in the advanced oxidation process. Waste Management*, v. 32, p. 1693 – 1698, 2012.
2. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8419: Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1992. Disponível em: < <https://sites.unicentro.br/wp/educacaoambiental/files/2017/04/NBR-8419.pdf> > . Acesso em: 01 maio. 2018.
3. BUTH, D. F.; MORO, C. C.; LANSARIN, M. A. Degradação fotocatalítica de tetraciclina em solução aquosa empregando TiO₂ suportado. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/18992/000732341.pdf?...1>> Acesso em: 19 jan. 2018.
4. CARDOSO, O.; NETO, G. A. Gestão dos resíduos sólidos urbanos do município de Campo Mourão/PR. 2004. Dissertação (Mestrado em Geografia: Análise Regional e Ambiental) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2004. Disponível em: < http://www.educadores.diaadia.pr.gov.br/arquivos/File/2010/artigos_teses/teses_geografia2008/dissertacaouemoseiascardoso.pdf > Acesso em: 03 jan. 2018
5. CHO; S. P.; HONG, S. C.; HONG, S-I. *Photocatalytic degradation of the landfill leachate containing refractory matters and nitrogen compounds. Applied Catalysis B: Environmental*, v. 39, p. 125 – 133, 2002.
6. CLESCERL, L. S.; GREENBERG, A. E.; EATON, A. D. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21. ed. Washington: American Public Health Association, 2005. 1082 p.
7. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. RESOLUÇÃO Nº357: Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 01 maio. 2018.
8. FERREIRA, I. V. L.; DANIEL, L. A. Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. 2005. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-15032006-084739/pt-br.php>> Acesso em: 19 jan. 2018.
9. FERREIRA, I. V. L.; DANIEL, L. A. Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-15032006-084739/pt-br.php>> Acesso em: 19 jan. 2018.

10. GASQUES, A. F. F.; NETO, G. A.; OKAWA, M. P. Análise da gestão e do gerenciamento dos resíduos sólidos urbanos na cidade de Campo Mourão – PR. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana: Infraestrutura e Sistemas Urbanos) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2015. Disponível em: < <http://www.peu.uem.br/AnaCarla.pdf>> Acesso em: 03 jan. 2018.
11. GONZAGA, K. A.; COELHO, M. G. Estudo da eficiência da fotocatalise heterogênea com TiO₂ no tratamento de líquidos percolados provenientes do aterro sanitário de Uberlândia – MG. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, 2005. Disponível em: < <http://livros01.livrosgratis.com.br/cp086579.pdf>> Acesso em: 20 jan. 2018
12. GUIMARÃES, G. P.; SOUZA, J. Aplicação do processo fotocatalítico para tratamento do lixiviado de aterro sanitário da região dos Campos Gerais – PR. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2016. Disponível em: < http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/7461/1/PG_COENQ_2016_2_08.pdf> Acesso em: 01 fev. 2018.
13. GUZ, R.; RODRIGUES, M. B. Associação de sistema biológico do tipo lodo ativado com reatores air lift e fotocatalise heterogênea com TiO₂ para a remediação de efluente oriundo da produção industrial de TNT. 2016. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Programa de Pós em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2016. Disponível em: <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/1768/1/PB_PPGTP_M_Guz%2C%20Ricardo_2016.pdf> Acesso em: 15 jan. 2018.
14. JIA, C.; WANG, Y.; ZHANG, C.; QIN, Q. *UV-TiO₂ Photocatalytic Degradation of Landfill Leachate*. Water, Air, & Soil Pollution, v. 217, Issue 1–4, p. 375 – 385, 2011.
15. LI, X. Z.; FAN, C. M.; SUN, Y. P. *Enhancement of photocatalytic oxidation of humic acid in TiO₂ suspensions by increasing cation strength*. Chemosphere, v. 48, p.453 - 460, 2002.
16. LIMA, S. B.; OLIVEIRA, C. C. Pós-tratamento de chorume com *wetlands* construídos utilizando macrófitas aquáticas emergentes da região de Campo Mourão-PR. 2008. Tese (Doutorado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2008. Acesso em: 03 jan. 2018.
17. MELO, M. M. M.; ROCHA, E. M. R.; SILVA, E. L.; CAHINO, A. M.; SILVA, E. S. Aplicação da fotocatalise solar heterogênea em efluente oriundo de indústrias têxteis. VII Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, 7, 2016, Campina Grande. Anais... Campina Grande: IBEAS – Instituto Brasileiro de Estudos Ambientais, Campina Grande, 2016. Disponível em: < <http://www.ibeas.org.br/congresso/Trabalhos2016/II-032.pdf>> Acesso em: 01 fev. 2018.
18. MONJE-RAMIREZ, I.; VELÁSQUEZ, M. T. O. *Removal and transformation of recalcitrant organic matter from stabilized saline landfill leachates by coagulation–ozonation coupling processes*. Water Research, v. 38, p.2359 - 2367, 2004.
19. MORAIS, J. L. Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário. 2005. 182 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.
20. MORAVIA, W. G. Avaliação do Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário Através de Processo Oxidativo Avançado Conjugado com Sistema de Separação por Membranas. 2010. 262 f. Tese (Doutorado) - Curso de Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.
21. NASCIMENTO, D. J. N. Utilização da fotocatalise heterogênea com TiO₂ e radiação solar no tratamento de águas de lavagem de biodiesel. 2013. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental) – Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2013. Disponível em: < <http://dspace.bc.uepb.edu.br/jspui/bitstream/123456789/2249/1/PDF%20-%20Dayvison%20Jos%C3%A9%20Nunes%20do%20Nascimento.pdf>> Acesso em: 02 fev. 2018.
22. NOGUEIRA, R. F. P.; ALBERICI, R. M.; JARDIM, W. F. *Heterogeneous photocatalysis: An emerging technology for remediation of VOC contaminated environments*. Ciência e Cultura Journal of the Brazilian Association for the Advancement of Science, v.49, n.1-2, p. 14- 24, Jan./Apr. 1997.
23. NOGUEIRA, Raquel. F. P.; JARDIM, Wilson. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. Química Nova, Campinas, v. 21, n.1, p. 69-72, 1998

24. NTAMPOU, X.; ZOUBOULIS, A. I.; SAMARAS, P.. *Appropriate combination of physico-chemical methods (coagulation/flocculation and ozonation) for the efficient treatment of landfill leachates. Chemosphere*, v. 62, p.722 - 730, 2006.
25. OLIVEIRA, J. S. S.; SILVEIRA, L. G. Utilização de dióxido de titânio em processos fotocatalíticos para degradação de halofenóis. *Vicências: Revista Eletrônica de Extensão da URI*. v. 7, n. 12, p. 91 - 104, 2011.
26. SCHNEIDER, M. V., ROSA, M.F., LOBO, V. S., BARICCATTI, R. A Degradação fotocatalítica de bentazona com TiO₂. *Eng. Sanit. Ambient.*, Rio de Janeiro, v. 19, n. 1, p.61-66, jan. 2014.
27. SILVA, F.B. Tratamento Combinado de Lixiviados de Aterros Sanitários. 2009. 118 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.
28. TARR, M. A. *Chemical degradation methods for wastes and pollutants - environmental and industrial applications*. New York: Marcel Dekker, 2003.
29. THUONG, N. T. L.; BINH, N. T. *Small scale landfill leachate treatment using photocatalytic oxidation process*. *Journal of Science and Technology*, v. 53, n. 3A, p. 49 – 54, 2015.
30. WISZNIOWSKI, J.; ROBERT, D.; SURMACZ-GORSKA, J.; MIKSCH, K.; WEBER, J-V. *Photocatalytic mineralization of humic acids with TiO₂: Effect of pH, sulfate and chloride anions*. *International journal of photoenergy*, v. 5, p. 69 – 74, 2003.
31. ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. *Química Nova*, v.21, n.3, p.319- 25, 1998.