

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
BACHARELADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

GABRIELA PASTORELLO GUIMARÃES
JÉNIFER DE SOUZA

APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTOCATALÍTICO PARA TRATAMENTO
DO LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO DA REGIÃO DOS CAMPOS
GERAIS - PR

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PONTA GROSSA

2016

GABRIELA PASTORELLO GUIMARÃES
JÉNIFER DE SOUZA

**APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTOCATALÍTICO PARA TRATAMENTO
DO LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO DA REGIÃO DOS CAMPOS
GERAIS - PR**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel, em Engenharia Química, do Departamento de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientadora: Profa. Dra. Giane Gonçalves Lenzi

Co-Orientador: Prof. Dr. Ciro Maurício Zimmermann

PONTA GROSSA

2016



TERMO DE APROVAÇÃO

Aplicação do processo fotocatalítico para tratamento do lixiviado de aterro sanitário da região dos Campos Gerais – PR

por

Gabriela Pastorello Guimarães

Monografia apresentada no dia 01 de novembro de 2016 ao Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Juliana Martins Teixeira de Abreu Pietrobelli
(UTFPR)

Mestrando Vitor Sena Kosera
(UEPG)

Prof. Dr. Ciro Maurício Zimmermann
(UTFPR)
Co-orientador

Profa. Dra. Giane Gonçalves Lenzi
(UTFPR)
Orientador

Profa. Dra. Priscilla Dos Santos Gaschi Leite
Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia Química

A Folha de Aprovação assinada encontra-se arquivada na Secretaria Acadêmica



TERMO DE APROVAÇÃO

Aplicação do processo fotocatalítico para tratamento do lixiviado de aterro sanitário da região dos Campos Gerais – PR

por

Jénifer de Souza

Monografia apresentada no dia 01 de novembro de 2016 ao Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Juliana Martins Teixeira de Abreu Pietrobelli
(UTFPR)

Mestrando Vitor Sena Kosera
(UEPG)

Prof. Dr. Ciro Maurício Zimmermann
(UTFPR)
Co-orientador

Profa. Dra. Giane Gonçalves Lenzi
(UTFPR)
Orientador

Profa. Dra. Priscilla Dos Santos Gaschi Leite
Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia Química

A Folha de Aprovação assinada encontra-se arquivada na Secretaria Acadêmica

AGRADECIMENTOS

Certamente estes parágrafos não irão atender a todas as pessoas que fizeram parte dessa importante fase de nossas vidas. Portanto, desde já pedimos desculpas àquelas que não estão presentes entre essas palavras, mas elas podem estar certas que têm nosso carinho e gratidão.

Agradecemos a Deus por nunca nos desamparar.

Agradecemos à nossa orientadora Prof. Dra. Giane Gonçalves Lenzi, pelo suporte e pela sabedoria com que nos guiou nesta trajetória, ao Prof, Dr. Ciro Maurício Zimmermann, nosso co-Orientador, e ao Prof. Dr. Eduardo S. Chaves, pelo apoio.

Aos nossos amigos, que tornaram toda essa jornada mais leve, nos fazendo rir e nos amparando nos momentos difíceis.

À coordenação do curso de Engenharia Química e a UTFPR-PG, pela cooperação. Também agradecemos ao Diogo da SANEPAR e ao Vitor da UEPG, por nos auxiliarem nesse projeto.

Gostaríamos de deixar registrado também, o nosso reconhecimento às nossas famílias, pois eles são nossa motivação e sustento. Também aos nossos namorados, por estarem sempre presentes.

Enfim, a todos os que por algum motivo contribuíram para a realização desta pesquisa e estiveram conosco nestes anos.

Agradeço todas as dificuldades que
enfrentei; não fosse por elas, eu não teria
saído do lugar (Xavier, Chico, 2000).

RESUMO

GUIMARÃES, Gabriela Pastorello; SOUZA, Jenifer de. **Aplicação do processo fotocatalítico para tratamento do lixiviado de aterro sanitário da Região dos Campos Gerais - PR**. 2016. 46 páginas. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2016.

A questão ambiental tem ganhado visibilidade e com ela, a busca pelo descarte correto dos resíduos e pelo tratamento adequado dos efluentes. O despejo de resíduos sólidos em aterros sanitários gera um grande volume de efluente de composição complexa, conhecido como lixiviado. Os processos de tratamentos convencionais de efluentes não são eficientes para este resíduo específico. Diante disto, a fotocatalise heterogênea ganha atenção como um promissor tratamento quando comparado aos processos convencionais, associando radiação UV à catalisadores para a degradação de complexos poluentes orgânicos. Neste sentido, o presente trabalho de conclusão de curso tem como objetivo o tratamento do lixiviado, de forma não convencional, utilizando o processo de fotocatalise heterogênea. Para tal, o lixiviado foi coletado em diferentes pontos do aterro, avaliando-se a influência do local de coleta. Para a reação fotocatalítica, foram utilizados diferentes fotocatalisadores: dióxido de titânio (TiO₂), óxido de zinco (ZnO) e pentóxido de nióbio (Nb₂O₅). Estes catalisadores passaram por um processo de calcinação e foram caracterizados utilizando microscopia eletrônica de varredura acoplado ao sistema de energia dispersiva (MEV/EDS) e espectroscopia fotoacústica. A fotocatalise heterogênea se deu por meio de processo batelada, em ambiente isolado, e avaliou-se a influência, além do ponto de coleta, do tipo de fotocatalisador utilizado e da concentração dos catalisadores. O tempo de reação não foi um fator analisado neste estudo. Os resultados indicaram que o tratamento fotocatalítico (UV/TiO₂) induz importantes modificações na matriz do lixiviado, quando realizado em escala laboratorial. Para aplicação como tratamento em um aterro é necessário realizar um estudo mais aprofundado.

Palavras-chave: Lixiviado. Fotocatálise heterogênea. Processos Oxidativos Avançados. Catalisador. Tratamento de efluentes.

ABSTRACT

GUIMARÃES, Gabriela Pastorello; SOUZA, Jenifer de. **Application of photocatalytic process as landfill leachates treatment of Campos Gerais region – PR.** 2016. 46 pages. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Federal Technology University - Parana. Ponta Grossa, 2016.

The environmental question has been gaining visibility and with it, the search for correct residues disposal and for effluents adequate treatment. The disposal of solid residues at landfills generates a major volume of a complex effluent, known as leachate. The conventional treatments processes of effluents are not efficient for this specific residue. Considering this, the heterogeneous photocatalysis gets attention as a promising photocatalytic treatment when compared to conventional treatments, associating UV radiation with catalysts for degradation of organic complex pollutants. In this sense, the present paper for under graduation aims the leachate treatment, in a non-conventional way, using the heterogeneous photocatalysis process. For that, the leachate was collected in different points of the landfill, to evaluate the influence of the collecting point. For the photocatalytic reaction, different catalysts were used: titanium dioxide (TiO₂), zinc oxide (ZnO) and niobium pentoxide (Nb₂O₅). These catalysts past through a calcination process and were characterized using scanning electron microscopy coupled to energy dispersive system (SEM/EDS) and photoacoustic spectroscopy. The heterogeneous photocatalysis occurred through a batch process, on an isolated environment, and besides the collect point, the influence of the kind of catalyst used and the concentration of the photocatalysts. The reaction time was not a factor evaluated in this study. The results indicated that the photocatalytic treatment (UV/TiO₂) induces to important modifications at the leachate matrix, when realized in laboratorial scale. For application as treatment at a landfill, it is necessary to realize a more deepened study.

Keywords: Leachate. Heterogeneous photocatalysis. Advanced Oxidative Processes. Catalyst. Effluent treatment.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Mecanismo simplificado da fotoativação de um semicondutor (TiO_2).....	19
Figura 2 - Esquema pontos de coleta.....	24
Figura 3 - Reator batelada	27
Figura 4 - MEV/EDS das amostras a) TiO_2 ; b) ZnO ; c) Nb_2O_5 , calcinados a temperatura de 400°C	31
Figura 5 - Resultados band gap (a) TiO_2 ; (b) ZnO (c) Nb_2O_5 (amostras sem tratamento térmico)	32
Figura 6 - Resultados da % DQO em função do tempo de atuação do processo fotocatalítico (catalisador TiO_2 0,5 e 1 g.L^{-1}).....	37
Figura 7 - Resultados da % DQO em função do tempo de atuação do processo fotocatalítico (catalisador ZnO 0,5 e 1 g.L^{-1}).....	38
Figura 8 - Resultados da % DQO em função do tempo de atuação do processo fotocatalítico (catalisador TiO_2 0,5 e 1 g.L^{-1}).....	39
Figura 9 - Resultados da % DQO em função do tempo de atuação do processo fotocatalítico (catalisador ZnO 0,5 e 1 g.L^{-1}).....	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Planejamento Fatorial 2^3	28
Tabela 2 - Propriedades do lixiviado bruto*	29
Tabela 3 - Resultados das fotocátalises pré-análise	34
Tabela 4 - Resultados das fotocátalise e matriz do planejamento fatorial.....	35

LISTA DE SIGLAS E ACRÔNIMOS

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EDS	<i>Energy Dispersive System</i>
NBR	Norma Brasileira
pH	Potencial Hidrogeniônico
PNRS	Política Nacional Dos Resíduos Sólidos
UV	Ultravioleta

LISTA DE ACRÔNIMOS

COT	Carbono Orgânico Total
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
POA	Processo Oxidativo Avançado
SANEPAR	Companhia de Saneamento do Paraná

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 OBJETIVO GERAL	14
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
2 REFERENCIAL TEÓRICO	15
2.1 LIXIVIADO	15
2.2 CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO	16
2.3 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	18
2.4 FOTOCATALISADORES	20
2.4.1 Dióxido de Titânio (TiO ₂)	20
2.4.2 Óxido de Zinco (ZnO)	21
2.4.3 Pentóxido de nióbio (Nb ₂ O ₅)	21
3 METODOLOGIA	23
3.1 LOCAL	23
3.2 CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO	23
3.2.1 Coleta	23
3.2.2 Determinação do pH	24
3.2.3 Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Carbono Orgânico Total (COT)	24
3.3 PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS	25
3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES	25
3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	25
3.4.1 Espectroscopia Fotoacústica	26
3.5 TESTES CATALÍTICOS	27
3.5.1 Reação de Fotodegradação - Reator Batelada	27
3.6 PLANEJAMENTO FATORIAL	28
4 RESULTADOS	29
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO	29
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES	30
4.3 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	34
5 CONCLUSÃO	41
REFERÊNCIAS	42

1 INTRODUÇÃO

Dentre os principais problemas ambientais enfrentados atualmente pela sociedade está a destinação adequada dos resíduos sólidos. O estilo de vida moderno, onde o consumismo está presente intensivamente, contribui para o agravamento desta situação. A fim de amenizar tal cenário, o governo brasileiro instituiu em 2010 a Política Nacional dos Resíduos Sólidos através da Lei Federal nº 12.305, que estabelece metas para a extinção dos lixões do país. Tal política impõe a troca dos lixões por aterros sanitários. Esta alternativa apesar de amenizar o impacto ambiental não o elimina, pois, esta técnica gera um efluente líquido de composição complexa, o lixiviado, também conhecido como chorume que é recolhido e necessita de tratamento eficaz e eficiente para ser posteriormente depositado no ambiente.

O lixiviado é formado a partir da decomposição dos resíduos sólidos por ação biológica e também pela infiltração da água da chuva. Nos aterros sanitários os mais diversos rejeitos são depositados como matéria orgânica, metais, polímeros, compostos químicos perigosos e estes concedem ao lixiviado uma composição bastante heterogênea, dificultando seu tratamento por métodos convencionais como o tratamento biológico. Assim, os processos oxidativos avançados são uma alternativa como pré-tratamento deste efluente.

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) baseiam-se na formação de um radical altamente oxidante, hidroxila, e pode resultar na completa mineralização de materiais orgânicos, formando gás carbônico e água. Dentre os POA's a fotocatalise heterogênea tem sido um promissor processo para a degradação de efluentes das mais variadas fontes. Seu princípio está na ativação de um semicondutor através de radiação UV.

O principal semicondutor utilizado na fotocatalise heterogênea é o dióxido de titânio, TiO_2 , por ser estável quimicamente e possuir ótimas propriedades óticas, elétricas e mecânicas, além disso é de baixo custo e não tóxico. Porém, este semicondutor está limitado a ativação por luz solar ou UV visível e possui um alto valor de band gap, se comparado a outros semicondutores, como por exemplo o sulfeto de cádmio (CdS), que é o espaço entre as bandas de valência e a banda de condução. Assim, estudos voltados à aplicação de outros semicondutores são

realizados, dentre eles o óxido de zinco, ZnO e o pentóxido de nióbio, Nb₂O₅, que também apresentam boas propriedades para esta aplicação.

Diante disto, a eficácia da fotocatalise heterogênea pode ser comprovada por meio de estudos prévios e posteriores da amostra, neste caso o lixiviado. As características que podem ser verificadas para melhorar a eficiência do tratamento do lixiviado são pH, temperatura, concentração do catalisador, tipo de catalisador e concentração do efluente.

1.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a aplicação dos fotocatalisadores TiO₂, ZnO e Nb₂O₅ para o tratamento do lixiviado de aterro sanitário por meio do processo de fotocatalise.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Calcinar os fotocatalisadores TiO₂, ZnO e Nb₂O₅;
- Caracterizar os fotocatalisadores e determinar suas propriedades físico-químicas: visualização micro gráfica da estrutura superficial, fases presentes e cristalinidade e o *band gap*;
- Realizar testes de degradação no efluente;
- Verificar a influência do ponto de coleta, tipo de catalisador e concentração de catalisador, no tratamento do lixiviado do aterro sanitário.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 LIXIVIADO

O atual estilo de vida da população faz com que uma quantidade muito grande de rejeitos seja gerada e a falta de destinação correta para estes, causam graves problemas ambientais. Quando estes rejeitos são descartados em locais inadequados e/ou ao não receberem o tratamento correto, geram doenças, por atrair animais, e causam contaminação do solo e dos lençóis freáticos, através de um efluente líquido produzido, o lixiviado, comumente conhecido como chorume.

Em meio a esta problemática, foi criada a Lei Federal nº 12.305, de 02 de agosto de 2010, que institui a Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS). Esta estabelece metas para a eliminação dos lixões no país. O artigo 3º, inciso VIII, determina que a disposição final de rejeitos deva ser feita na forma de distribuição ordenada em aterros sanitários, para ser considerada ambientalmente adequada (BRASIL, 2010).

Aterros sanitários são locais em que os rejeitos gerados são depositados. Para que não haja contaminação do solo, é feita a impermeabilização do mesmo, de modo que o lixiviado seja coletado para posterior tratamento.

Conforme a NBR 8419/92 sumeiro ou chorume é o nome dado ao líquido de coloração escura, odor característico, e alta demanda bioquímica de oxigênio, produzido pelos rejeitos dispostos em aterros. Os materiais depositados nos aterros sanitários são diversos, e a ação biológica sobre a matéria juntamente com a infiltração da água da chuva concede ao lixiviado uma composição variada, mas com algumas características básicas.

Segundo Moraes, Sirtori e Peralta-Zamora (2006, p.20), o chorume possui, em sua parte orgânica, matéria orgânica dissolvida, e entende-se por matéria orgânica metano, ácidos graxos de cadeia curta e compostos fúlvicos e húmicos; e compostos orgânicos xenobióticos, que são estruturas com fenóis, organoclorados de cadeia aberta, e hidrocarbonetos aromáticos. Possui também componentes inorgânicos

como cálcio, magnésio e sódio, além de metais, como o chumbo, cádmio, cromo e zinco, que são potencialmente tóxicos.

Apesar da composição do chorume estar diretamente ligada aos diversos rejeitos depositados nos aterros sanitários, outro fator determinante na composição é a idade do aterro. Uma elevada concentração de nitrogênio amoniacal é encontrada no chorume de aterros velhos (mais que 10 anos), evidenciando a perda significativa da porção de matéria orgânica biodegradável, fato que limita o tratamento do lixiviado por processos aeróbios ou anaeróbios (BRITO, 2014, p. 46-47).

2.2 CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO

Para caracterização do lixiviado, são necessários métodos de análises. Segundo o decreto nº8468 de 8 de setembro de 1976, Capítulo II, seção I, art. 16 “Os métodos de análises devem ser os internacionalmente aceitos e especificados no ‘*Standard Methods*’, última edição, salvo os constantes de normas específicas já aprovadas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).” (CETESB,1976, p.8). Os principais métodos de análise para a caracterização do lixiviado são: demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico total (COT), determinação do potencial hidrogeniônico (pH).

Tendo como referência a norma brasileira NBR 12614/92, DBO₅ significa demanda bioquímica de oxigênio, ou seja, é a quantidade de oxigênio consumido para a degradação da matéria orgânica por meio de processos biológicos. É expressa em mgL⁻¹. O sub índice 5 está relacionado ao método, no caso, método de incubação, que consiste em deixar a amostra à temperatura constante de 20°C, em um período de incubação de cinco dias.

A NBR 10357/88, define DQO como demanda química de oxigênio, que é a quantidade de oxigênio necessária para que a matéria orgânica se torne quimicamente estável. Para determiná-la pode-se aplicar os métodos de refluxo aberto, para grande volume de amostra; de refluxo fechado titulométrico e o de

refluxo fechado colorimétrico, ambos indicados para amostras com compostos orgânicos voláteis. É expressa em miligramas de oxigênio por litro ($\text{mgO}_2\text{L}^{-1}$).

Segundo o Apêndice D, do Relatório de Qualidade das Águas Superficiais da CETESB (2014, p.13) “A DQO é muito útil quando utilizada conjuntamente com a DBO para observar a biodegradabilidade de despejos”. A relação DBO_5/DQO avalia a biodegradabilidade do chorume e remete a idade do aterro. Valores entre 0,4 e 0,6 indicam aterro novo, ou seja, com menos de dois anos. Enquanto que valores entre 0,05 e 0,2 indicam aterro velho (TCHOBANOGLOUS, THEISEN, VIGIL, 1993 apud BRITO, 2014, p. 48).

Baseado no Relatório de Qualidade das Águas Superficiais, Apêndice D, COT significa carbono orgânico total, e representa a concentração de carbono orgânico oxidado à CO_2 . Ele engloba as partes biodegradáveis e não biodegradáveis da matéria orgânica. Mede a quantidade de carbono presente na amostra, por meio de analisador infravermelho, sendo utilizado como indicador de poluição (CETESB, 2014, p.8).

O potencial hidrogeniônico (pH) indica se uma substância é ácida, neutra ou alcalina, e é determinado pela concentração de íons de hidrogênio. Segundo a NBR 9896/93 (seção 2.1177), pH é o “logaritmo do inverso da concentração hidrogeniônica. É uma característica físico-química, por exemplo, da água e do solo. É expresso de 0 a 14 [...]”.

Dentre os métodos convencionais para tratamento do chorume está o tratamento biológico que consiste na utilização do chorume para a nutrição de micro-organismos aeróbios ou anaeróbios que irão transformar o poluente em gás carbônico ou metano e água. A recirculação do chorume no aterro é outra técnica utilizada para seu tratamento e trata-se de um processo de aspersão que faz com que o lixiviado retorne ao aterro, ficando mais distribuído e em menor volume devido a evaporação (BRITO, 2014, p.63-70).

Segundo o autor outra opção de tratamento são os lodos ativados. Estes são compostos por variados elementos de origem biológica, química e física e são bastante utilizados para tratamento de efluentes, como o chorume, porém exige alto nível tecnológico para funcionamento. Conforme o autor há ainda as lagoas de aeração e lagoas de estabilização, que também podem ser uma forma de tratamento

do chorume. Das quais as primeiras possuem aeradores mecânicos e as segundas são de águas rasas e lentas, e ambas utilizam a atividade biológica como princípio.

Os processos descritos são válidos para chorume proveniente de aterros novos, que possuem alta taxa de biodegradabilidade, porém não são aplicados aos aterros com mais de dez anos. Neste caso Brito (2014, p.72) apresenta os tratamentos físicos e físico-químicos como solução, sendo estes a filtração por membranas, a adsorção, a evaporação, entre outros. Estes tratamentos não destroem os elementos tóxicos e sim os prepara para que possam passar por processos biológicos.

Todos os processos de tratamento descritos anteriormente podem ser aplicados para tratamento do chorume, porém não são viáveis economicamente ou por não reduzirem totalmente a carga tóxica presente nesse poluente. Neste cenário os processos oxidativos avançados têm apresentado resultados bastante favoráveis, dentre eles a fotocatalise heterogênea é uma solução rápida, barata e eficiente na degradação de substratos que não são degradados pelos tratamentos convencionais (MORAIS; SIRTORI; PERALTA-ZAMORA, 2006, p.20).

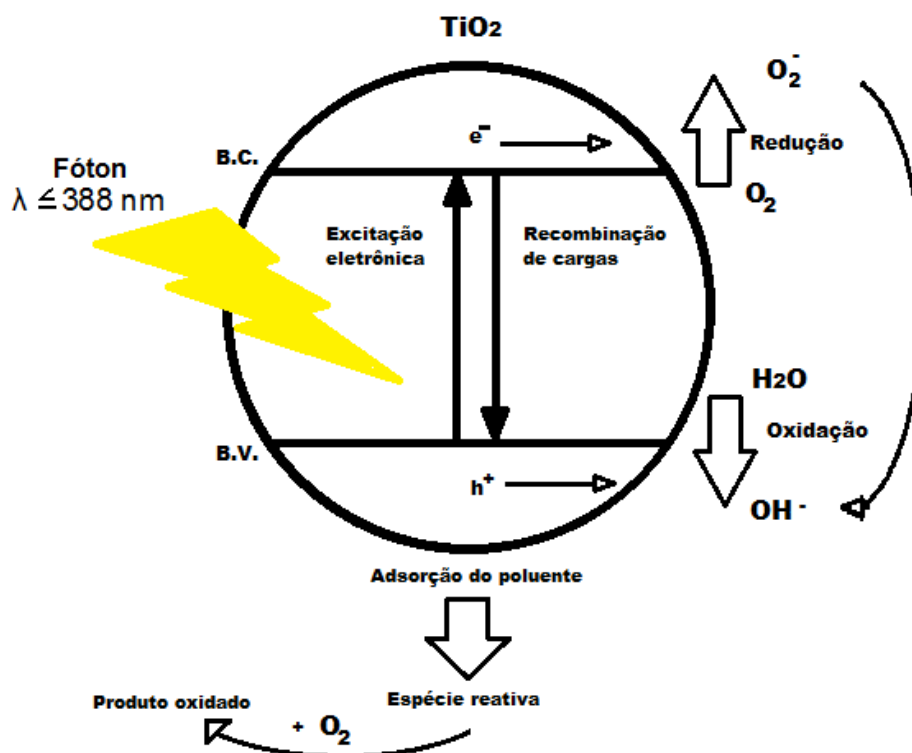
2.3 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A fotocatalise é um “[...] processo que envolve reações redox induzidas pela radiação, na superfície, de semicondutores minerais (catalisadores) [...]” (MENDES *et al*, 2009, p.1471). Segundo Brillas (2014, p. 409) a fotocatalise é considerada promissora como um processo de oxidação avançado para a destruição de pequenas quantidades de poluentes orgânicos solúveis em água.

Ela consiste na utilização de um catalisador, como por exemplo dióxido de titânio (TiO_2) ou óxido de zinco (ZnO), na forma de um pó suspenso de nanopartículas ou na forma de um substrato imobilizado. Este é então iluminado por fótons UV e um elétron da banda de valência é promovido para uma banda de condução vazia, com um gap de energia, gerando uma lacuna carregada positivamente na banda de valência e elétrons na banda de condução. As lacunas na superfície do catalisador são capazes de oxidar tanto água quanto íons

OH^- , gerando radicais $\bullet\text{OH}$, que então oxidam os contaminantes orgânicos (BRILLAS, 2014, p. 409).

Figura 1 - Mecanismo simplificado da fotoativação de um semicondutor (TiO_2)



Fonte: Adaptado de Yasmina (2014).

A eficácia da fotocatalise heterogênea pode ser influenciada por parâmetros físicos que controlam o processo. Como a massa do catalisador, temperatura, pH entre outros.

Segundo Soares (2013, p. 14), a massa do catalisador influencia proporcionalmente as taxas iniciais de reação, mas isso não ocorre mais a partir de um determinado valor, que depende da natureza dos compostos a serem tratados e dos parâmetros e geometria do catalisador. Isto é, a taxa de fotomineralização aumenta com o aumento da concentração do catalisador, até um valor limite. A partir deste valor pode ocorrer turbidez, bloqueando a passagem da luz.

A fotocatalise heterogênea pode operar em temperatura ambiente. Aconselha-se que a temperatura esteja entre 20°C e 80°C , pois assim a energia de

adsorção é pequena. Valores acima de 80°C tornam a adsorção desfavorável ao processo (SOARES, 2013, p.14).

O pH dos poluentes orgânicos influencia significativamente os processos oxidativos avançados. Alterando as propriedades superficiais do catalisador e dos substratos orgânicos a serem degradados, as localizações das bandas de valência e bandas de condução (SOARES, 2013, p.14).

2.4 FOTOCATALISADORES

2.4.1 Dióxido de Titânio (TiO₂)

O dióxido de titânio (TiO₂) pode ser encontrado nas formas rutilo, anatase e brookita, sendo as duas primeiras estruturas tetraédricas e a última estrutura na forma ortorrômbica, portanto o TiO₂ é um material polimórfico (MARQUES, 2014, p.40). As fases anatase e rutilo são mais favoráveis à fotocatalise sendo suas densidades médias de 3894 kg/m³ e 4250 kg/m³, respectivamente, e a energia de *band gap* entre 3,23 e 3,59 eV para a fase anatase e 3,02 a 3,24 eV para a fase rutilo (KAFIZAS et al., 2014, p.10; HANAOR e SORREL, 2011, p. 2).

Segundo Ramos (2012, p.19) a estabilidade química, o baixo custo, toxicidade, a ampla faixa de pH e a insolubilidade em água, fazem com que o dióxido de titânio seja o semicondutor mais utilizado na fotocatalise.

O preparo deste semicondutor pode ser a partir de diferentes sais, porém há possibilidade de restarem impurezas aniônicas na superfície, afetando a estrutura do TiO₂. O método que garante a obtenção de estruturas com alta pureza, além de ser simples e favorecer a introdução de dopantes em concentrações elevadas é o método sol-gel. Nesse método ocorre a hidrólise e condensação de um alcóxido de titânio e a formação e precipitação do TiO₂ sol ou gel (RAMOS,2012, p.22).

O autor complementa ainda, que a síntese de semicondutores pode resultar em um melhor desempenho de um fotocatalisador, uma vez que a degradação é dependente da estrutura do material e esta pode sofrer influência de resíduos que possam estar presentes na forma comercial.

Apesar de ser o semicondutor mais utilizado existem limitações quanto ao TiO_2 . Dentre elas está o fato dele ser excitado somente por luz UV, ou seja, está restrito a luz solar ou visível e outra limitação é o seu alto valor de *band gap* (SOARES, p.22, 2013).

2.4.2 Óxido de Zinco (ZnO)

O óxido de zinco é um bom semicondutor e possui mecanismo de fotodegradação semelhante ao do TiO_2 . Possui coloração branca e estrutura hexagonal, além de apresentar baixa toxicidade. Ele vem ganhando atenção por propriedades como alta atividade catalítica e fotoquímica. Pode ser encontrado em 3 fases, wurtzita, blenda de zinco e sal de rocha (STAN et al, 2015, p.23).

Por possuir uma superfície com muitos defeitos, impurezas e contaminantes podem facilmente adentrar seu retículo cristalino, e tal característica possibilita uma elevada atividade catalítica (SAKTHIVEL; NEPPOLIAN; SHANKAR, 2003, p.81). O óxido de zinco possui energia de *band gap* de 3,4 eV e uma energia de ligação de 60meV a 25°C (JAGADISH, PEARTON, 2006, p.vii).

2.4.3 Pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5)

Lopes *et al* (2014, p. 107-108) fez um estudo detalhado sobre os compostos de nióbio. O nióbio, metal da família 5A, é o menos eletropositivo de sua família. Este possui estrutura cúbica de corpo centrado, com cor prateada brilhante, quando puro é maleável e dúctil, e possui pontos altos de fusão e ebulição, por possuir um elétron extra na camada d.

Lopes *et al* (2014, p. 107) evidencia o favorecimento de sua utilização na catálise heterogênea, já que apresenta entalpia de atomização superior aos elementos da família 4A. Ele ainda ressalta a potencial aplicação para a fotocatalise heterogênea devido à grande absorção de energia na região do ultravioleta e ao fato de o nióbio possuir variações na estrutura e na ligação com o oxigênio, gerando reações que podem levar à oxidação de compostos orgânicos (oxidação seletiva).

Dentre os compostos de nióbio estão os óxidos. Estes podem ser na forma de monóxido, dióxido ou pentóxido, e também na forma aniônica em óxidos terciários. O pentóxido de nióbio é um sólido branco, possui geralmente octaedros de NbO_6 em sua estrutura cristalina, e possui uma estrutura altamente complexa, consequência de seu polimorfismo característico (LOPES *et al*, 2014, p.108).

Segundo o autor o pentóxido de nióbio é um semicondutor insolúvel em água e estável ao ar com *band gap* entre 3,1 e 4,0 eV. As variações de tempo e temperatura e a natureza dos precursores asseguram uma alta complexidade estrutural a este óxido.

O mesmo autor ainda explana que este óxido possui um elevado potencial para ser utilizado em fotocatalise heterogênea, por uma série de fatores, que quando combinados, o tornam adequado. Dentre estes fatores estão os resultados obtidos quando este é utilizado como fase ativa ou como suporte na catálise.

Para a utilização de Nb_2O_5 na fotocatalise heterogênea, é ideal que ele esteja em escala nanométrica, pois tal procedimento exige propriedades com características específicas como morfologia e área superficial específica, por exemplo. Para a síntese destas nanopartículas, pode-se seguir alguns métodos, como o método sol-gel, de co-precipitação, dos precursores poliméricos e o hidrotérmico (LOPES *et al*, 2014, p.108-109).

3 METODOLOGIA

3.1 LOCAL

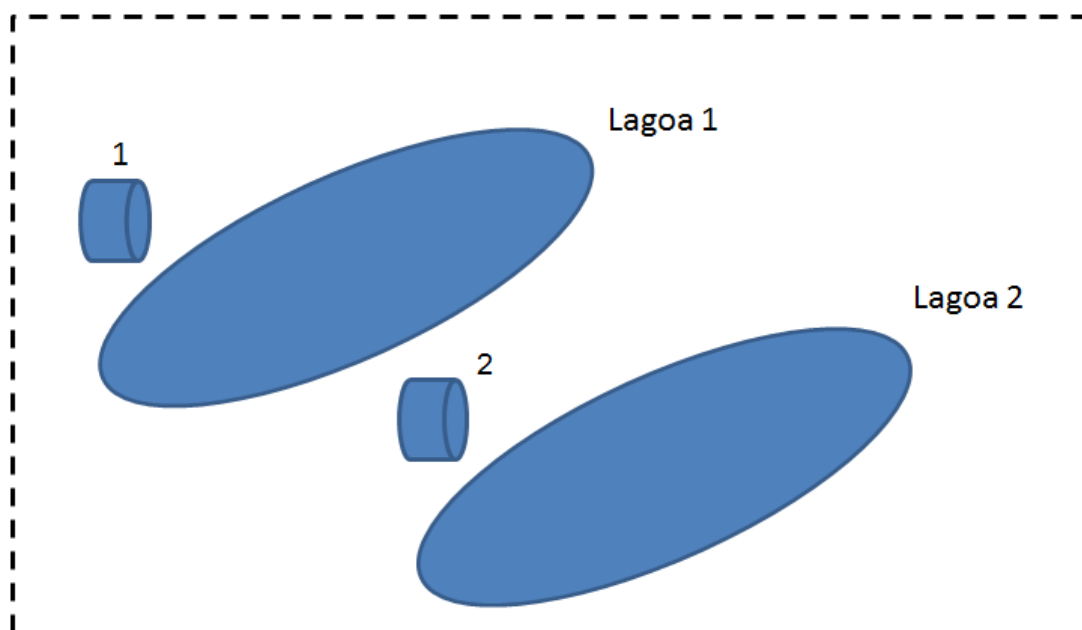
As análises para o desenvolvimento deste projeto foram realizadas nos laboratórios de química instrumental e química analítica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Ponta Grossa, também no laboratório da Estação de Tratamento de Esgoto Congonhas – Ponta Grossa, da SANEPAR – Companhia de Saneamento do Paraná e no Complexo de Laboratórios Multiusuário (C-labmu) da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO

3.2.1 Coleta

A coleta da amostra de chorume ocorreu no dia 30 de março de 2016, às 9h15min, o clima estava seco, com sol e temperatura ambiente de 28 °C. A amostra de chorume foi coletada em 2 pontos das lagoas de sedimentação do Aterro Sanitário estudado representados no esquema da Fig. 2. Um dos pontos de coleta foi na entrada da lagoa primária e o outro no ponto de entrada da lagoa secundária. A temperatura do chorume no ato da coleta era de 22 °C. Após a coleta as amostras foram armazenadas em galões de plástico de 5 litros. Para preservá-las, foram mantidas sob refrigeração a 4 °C.

Figura 2 - Esquema pontos de coleta



Fonte: Autoria própria (2016)

3.2.2 Determinação do pH

A determinação do pH foi efetuada com o processo eletrométrico empregando-se um potenciômetro especialmente adaptado que permite uma determinação direta, simples e precisa do pH.

3.2.3 Demanda Química de Oxigênio, Demanda Bioquímica de Oxigênio, Carbono Orgânico Total

Estes parâmetros foram determinados por meio do espectrofotômetro *Pastel UV – Secomam*, em triplicatas. Uma amostra de 1 mL do chorume coletado, diluída na proporção de 1:100, foi homogeneizada e inserida na célula de quartzo do equipamento e então foi feita a leitura dos parâmetros com a resposta em mg/L.

Ainda para fins de comparação, as amostras foram submetidas a análise pelo *Standard Methods 5220 C*, para verificação da DQO, que compreende na oxidação

do material orgânico em meio ácido, na presença de dicromato de potássio, aquecimento, durante 2 horas.

A determinação de Carbono Orgânico Total (COT) foi por meio de um Analisador de Carbono Orgânico Total (TOC) da *Shimadzu* TOC-L CSH. Com curva analítica na faixa de 0 a 200 mg/L e $R^2 = 0,999$.

3.3 PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS

Para a utilização dos fotocatalisadores, previamente foi realizado um tratamento térmico (calcinação) em diferentes temperaturas. Este teve a finalidade da eliminação de resíduos adsorvidos na superfície catalítica e a mudança de estrutura dos óxidos. A calcinação foi realizada, em mufla com controlador, com aquecimento gradual de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$, a cada 100°C a temperatura era mantida por 30 min, e ao atingir a temperatura desejada, esta era mantida por 4 horas. Estas condições baseiam-se em estudos realizados previamente por esse grupo de pesquisa.

As temperaturas de calcinação foram: 300°C e 400°C .

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES

3.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)

As análises das amostras por Microscopia Eletrônica de Varredura são dadas a partir da interação entre o feixe de elétrons e a amostra. Nessa interação são produzidas partículas e radiação que podem ser usadas para formar uma imagem ampliada da amostra. As interações mais importantes entre o feixe de elétrons primário e a espécie sólida para a investigação de catalisadores são aquelas que produzem informações sobre a topografia da superfície. Essas informações são obtidas por meio dos elétrons de baixa energia (elétrons secundários ou retro

espalhados), que proporcionam o contraste fotográfico, permitindo, desse modo, estudar os baixos relevos da superfície

O sistema de EDS (Energy Dispersive System) pode ser acoplado à Microscopia Eletrônica de Varredura e este é capaz de determinar a composição qualitativa por meio de emissão de raios-X, sendo que o limite de detecção é na ordem de 1% (Duarte et al, 2003. p.3).

Para as análises foi utilizado o equipamento VEGA3 LM da Tescan para a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e o EDS Software – AztecEnergy da Oxford Instruments para o Sistema de Energia Dispersiva (EDS).

3.4.2 Espectroscopia Fotoacústica

A espectroscopia fotoacústica é uma técnica não destrutiva, utilizada para obtenção de espectros de absorção ótica de uma amostra sólida, semissólida, líquida ou gasosa, podendo ser opaca ou transparente. Nesta técnica, apenas a luz absorvida pela amostra é convertida em sinal, diferentemente das outras técnicas de espectroscopia ótica. Os espectros auxiliam no estudo das bandas de energia da amostra, pois permite a atribuição das transições óticas envolvidas. O equipamento a ser utilizado é um Oriel, modelo 77250.

O procedimento para análise consiste em inserir a amostra no espectrofotômetro em uma célula, sendo a mesma isolada do ambiente por meio de uma janela (usualmente feita de KBr) transparente à radiação infravermelho, este passo tem como propósito estabilizar a atmosfera presente no interior do equipamento, sendo esta composta principalmente de ar ou hélio. Quando a radiação atinge a amostra a mesma é aquecida, e a onda de calor proveniente desta também aquece o ar expandindo-o. A vibração mecânica ocasionada devido à expansão e contração da amostra e da camada de gás provoca um ruído, o qual é detectado por um microfone, transformando o som em um sinal elétrico que é enviado a um amplificador e enviado ao computador para ser processado e analisado. A partir do espectro obtido obtém-se a energia de *band gap* do material (SMITH, 2011, p.15).

O comprimento de onda correspondente à energia de *band gap* dos catalisadores foi determinado por meio da seguinte equação:

$$(I) \quad \lambda = \frac{hc}{E}$$

em que

λ é o comprimento de onda em nm; c é a velocidade da luz no vácuo ($2,998 \times 10^{17}$ nm/s); h é a constante de Planck ($4,136 \times 10^{-15}$ eV.s); E é a energia em eV.

3.5 TESTES CATALÍTICOS

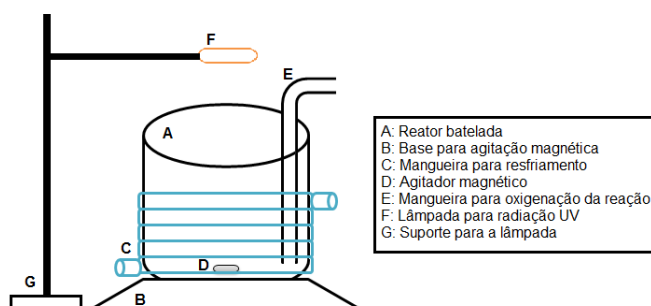
3.5.1 Reação de Fotodegradação – Reator Batelada

Os testes fotocatalíticos foram realizados na presença de catalisador, suspenso no lixiviado, na presença de luz artificial, por 2 horas.

O Reator com capacidade para 1000 cm^3 é equipado com uma jaqueta de resfriamento para manter a temperatura do meio constante (25°C), conforme apresentado na Fig. 3. O meio reacional foi mantido sob agitação magnética e oxigenação, em equilíbrio com a suspensão, a $5 \text{ cm}^3/\text{min}$ por até 120 min. A radiação foi fornecida por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W. A reação ocorreu dentro de um compartimento fechado, ou seja, sem a influência de radiação externa.

As alíquotas foram retiradas em intervalos regulares de tempo.

Figura 3 - Reator batelada



Fonte: Autoria Própria (2016)

3.6 PLANEJAMENTO FATORIAL

O planejamento fatorial consiste em um método para determinar a influência de alguns parâmetros, ou fatores, em uma dada resposta. No caso desta pesquisa, foi realizada uma pré-análise para otimização do processo, para posteriormente ser utilizado o planejamento fatorial 2^3 , que consiste em 3 parâmetros com 2 níveis [(+) e (-)].

Os parâmetros avaliados foram o tipo de catalisador, a concentração do catalisador e o ponto de coleta do lixiviado, tendo como resposta a redução da DQO, em porcentagem, como mostra a tabela 1:

Tabela 1- Planejamento Fatorial 2^3

Parâmetros	Nível (-)	Nível (+)	Resposta
Catalisador	ZnO	TiO ₂	Redução da DQO (%)
Concentração do catalisador (gL ⁻¹)	0,5	1,0	
Ponto de coleta	1	2	

Fonte: Autoria Própria (2016)

O número de experimentos é determinado pela combinação do número de níveis elevado ao número de parâmetros, neste caso, 2^3 . Assim, após a pré-análise, foram realizados 8 experimentos, sendo cada um uma combinação dos fatores e seus níveis.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO

Para verificar os parâmetros na degradação, as amostras coletadas foram analisadas previamente. O valor inicial dos parâmetros de cada ponto de coleta é indicado na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades do lixiviado bruto*

Local da Coleta	DQO	DBO	DBO/DQO	COT	pH
1	6733,3	3666,7	0,6	2800,0	8,5
2	3820,0	817,5	0,4	587,5	

Fonte: Autoria Própria (2016).

*Valores obtidos via equipamento Secomam.

*DQO – Demanda Química de Oxigênio;

*COT – Carbono Orgânico Total;

*DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

Os valores apresentados na Tabela 2 podem ser utilizados para classificação do chorume baseada no seu estado de degradação (idade do aterro). Porém, esta classificação segundo Morais (2006, p.20) não é tão simples, pois os aterros recebem resíduos diariamente que vão sendo sobrepostos aos resíduos já lá depositados. Assim, esses, descartados mais recentemente e que estão mais acima, estão em um grau de degradação diferente das camadas mais profundas. Segundo Kjeldsen (2002) *apud* Morais (2006, p.23) uma média de 0,58 para DBO/DQO indica que o aterro está em fase anaeróbia, mas valores de pH em torno de 8,0 já indicam fase metanogênica.

Os resultados indicaram altos valores de DQO, comparando com os valores permitidos pela resolução CONAMA nº 430/2011, para despejo em corpos hídricos,

estas altas taxas demonstram a baixa eficiência do tratamento nas lagoas. As faixas de valores de algumas propriedades estão de acordo com os encontrados na literatura (Fei-Fei Cai *et al.* 2014, p.64), para o DQO (6400-7800 mg/L) e DBO₅ (685-810 mg/L) e pH (7,8-8,3).

Contudo, comparando os valores obtidos para o ponto de entrada do lixiviado (lagoa 1) e o ponto de saída (lagoa 2), podemos observar que de um ponto para o outro houve uma redução significativa de DQO e COT. Isto possivelmente é devido à capacidade de tratamento da lagoa, mesmo que com baixa eficiência.

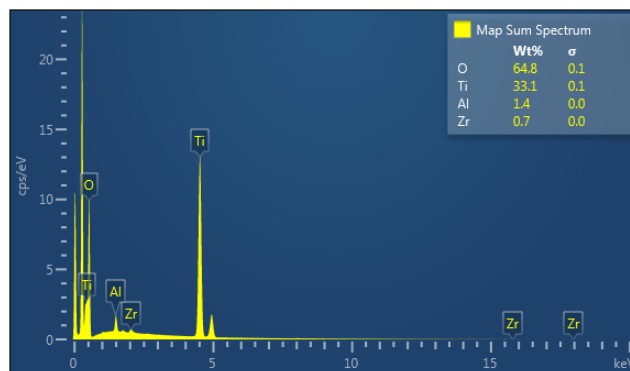
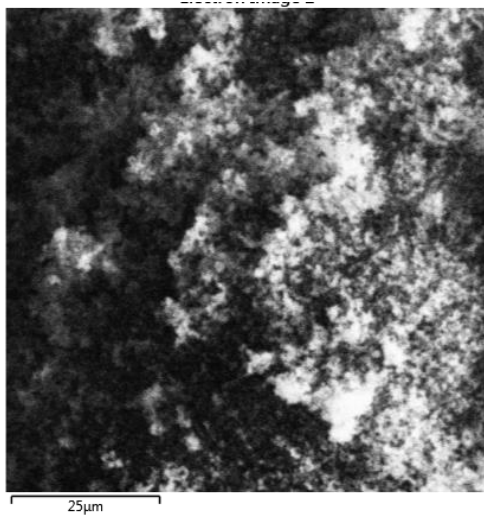
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES

Os resultados da microscopia eletrônica de varredura MEV/EDS do TiO₂, ZNO e do Nb₂O₅ estão indicados na Fig.4 (a), (b) e (c), respectivamente.

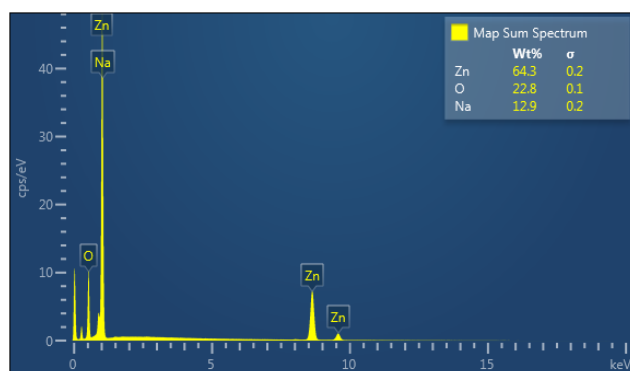
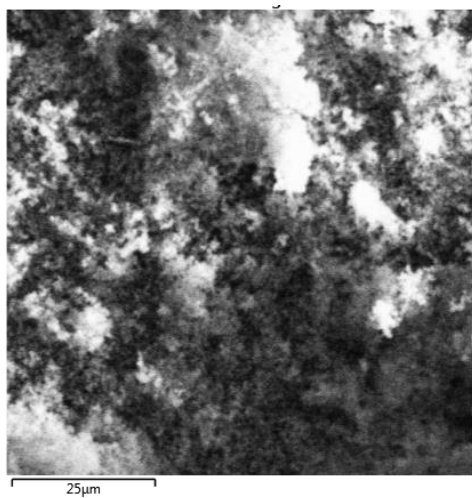
Estas análises indicaram uma morfologia superficial semelhante, para os óxidos estudados. A estrutura se apresenta rugosa e porosa. A análise de EDS, como esperado indicou para o catalisador TiO₂ uma composição predominante de Oxigênio (64,8%) e Titânio (33,1%); para o catalisador ZnO a composição de Zinco (64,3%) e Oxigênio (22,8%); para o catalisador Nb₂O₅ uma composição predominante de Nióbio (65,6%) e Oxigênio (34,4%).

Figura 4 - MEV/EDS das amostras a) TiO_2 ; b) ZnO ; c) Nb_2O_5 , calcinados a temperatura de 400°C

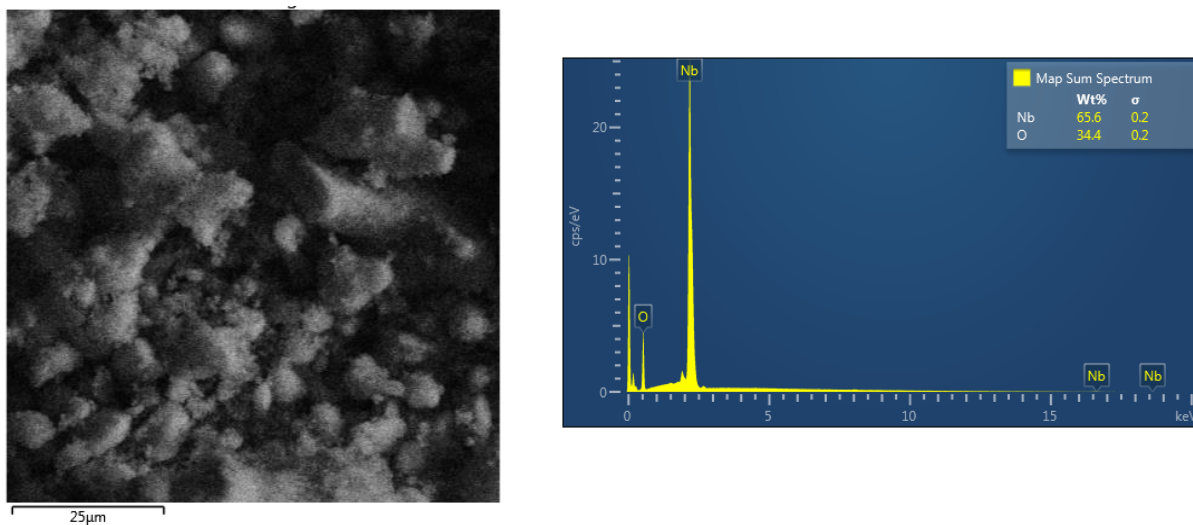
a)



b)



c)

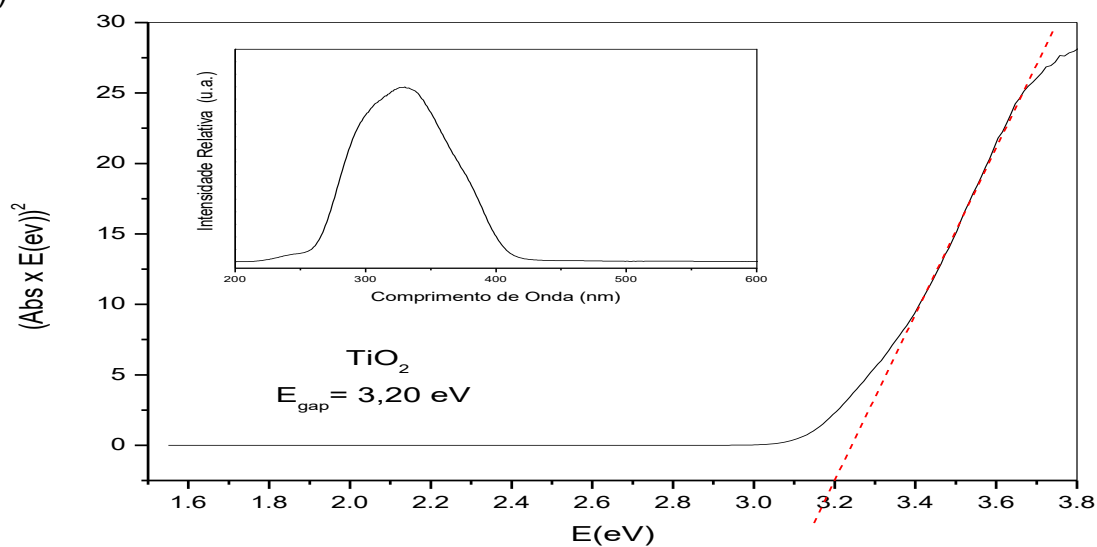


Fonte: Autoria Própria (2016).

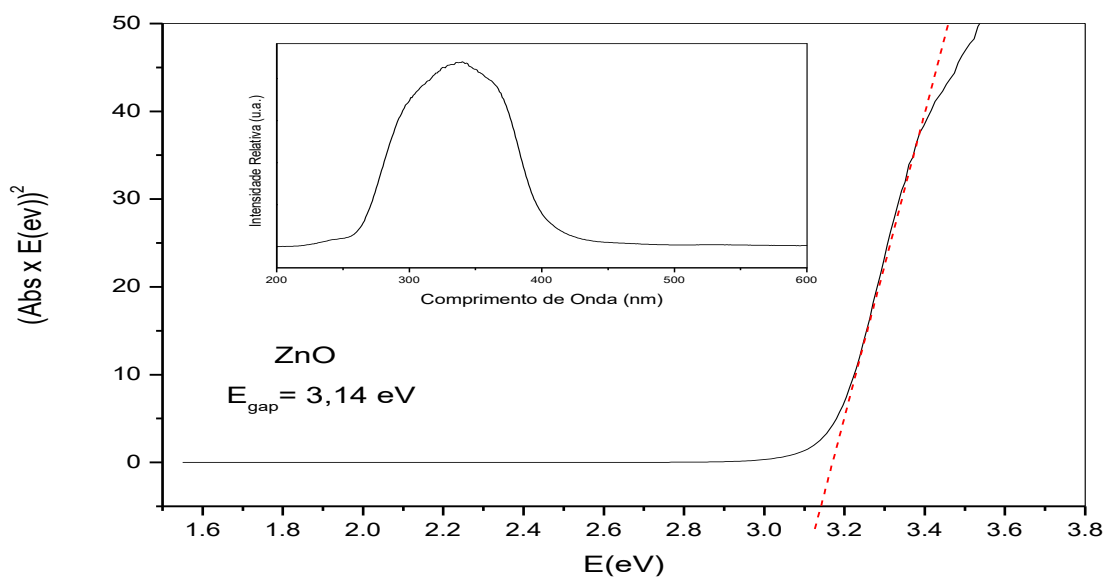
Os resultados do *band gap* foram obtidos de pelo método direto, ou seja, $m=2$. O valor encontrado traçando o gráfico $(Abs \times E(eV))^2$ versus $E(eV)$ e posteriormente inserindo uma linha tangente a curva tocando o eixo x ($E(eV)$) sendo este valor, o valor do *band gap*, conforme pode ser observado na Figura 5.

Figura 5 - Resultados band gap (a) TiO_2 ; (b) ZnO (c) Nb_2O_5 (amostras sem tratamento térmico)

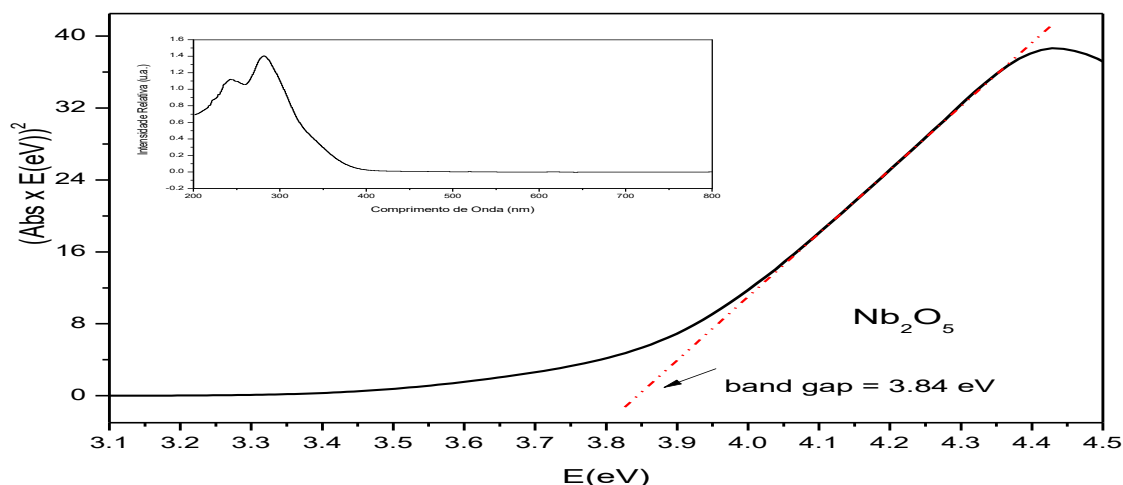
(a)



(b)



(c)



Fonte: Autoria Própria (2016)

Os resultados encontrados indicam um valor de *band gap* menor para o catalisador ZnO (3,14 eV). Para o catalisador TiO₂ o valor obtido foi o reportado na literatura (entre 3,02 a 3,24 eV) (KAFIZAS et al., 2014, p.1760; HANAOR e SORREL, 2011, p.856). Este menor *gap* de energia sugere uma eficiência maior no processo na faixa UV. Já para o pentóxido de nióbio o *band gap* obtido foi de 3,84 eV, ou seja, a lacuna é maior dificultando a promoção do elétron da BC para a BV. Com os valores de *band gap* encontrados, é possível determinar os comprimentos de onda de cada fotocatalisados, a partir da equação (I). Sendo para o TiO₂ $\lambda=387,49$ nm, para o ZnO $\lambda=394,90$ nm e $\lambda=322,91$ nm.

4.3 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Os resultados das fotocatálises realizadas como pré-análise seguem na tabela 3.

Tabela 3 - Resultados das fotocatálises pré-análise

Fotocatálise	Ponto de Coleta	Catalisador	Temperatura (°C)	Tempo de Reação (min)	Concentração (gL ⁻¹)	Redução da DQO (%)
1	1	TiO ₂	400	90	1,0	64,41
2	2	TiO ₂	300	120	1,0	16,36
3	1	ZnO	400	60	1,0	59,05
4	2	ZnO	400	60	1,0	08,41
5	1	Nb ₂ O ₅	400	120	1,0	-35,39*
6	2	Nb ₂ O ₅	400	120	1,0	-14,23*

Fonte: Autoria Própria (2016).

*Valores negativos (-) indicam aumento da DQO inicial

Os resultados obtidos nesta pré-análise mostram que o pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) não apresentou não reduziu os valores de DQO, e ao invés disso, aumentou-a. Isto pode se dar ao fato de o catalisador não estar em escala nanométrica, como o indicado na literatura, além da formação de outros componentes que aumentam a demanda química de oxigênio. Outra possível causa é a mudança na estrutura após a calcinação. Marques (2014) evidencia em seu trabalho que o aumento da temperatura de calcinação resulta no aumento das partículas do fotocatalisador, reduzindo sua área superficial e também seu valor de *band gap*, tornando a fotocatálise mais eficiente na faixa visível em relação à UV. O resultado obtido era previsto, uma vez que ao utilizar o pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) a autora também não obteve bons resultados de degradação.

Partindo destes resultados, foram realizados ensaios de fotocatálise heterogênea de acordo com o planejamento fatorial citado anteriormente. Os resultados seguem na tabela 4

Tabela 4 - Resultados das fotocatalise e matriz do planejamento fatorial

<i>Fotocatálise</i>	<i>Ponto de Coleta (A)</i>	<i>Catalisador (B)</i>	<i>Concentração (gL⁻¹) (C)</i>	<i>Tempo de Reação (min)</i>	<i>Rótulo</i>	<i>Redução da DQO (%)</i>
1	1 (-)	ZnO (-)	0,5 (-)	60	1	-26*
2	2 (+)	ZnO (-)	0,5 (-)	60	a	18,32
3	1 (-)	TiO ₂ (+)	0,5 (-)	60	b	-12,22*
4	2 (+)	TiO ₂ (+)	0,5 (-)	90	ab	43,98
5	1 (-)	ZnO (-)	1 (+)	60	c	59,05
6	2 (+)	ZnO (-)	1 (+)	60	ac	8,41
7	1 (-)	TiO ₂ (+)	1 (+)	90	bc	64,41
8	2 (+)	TiO ₂ (+)	1(+)	60	abc	24,08

Fonte: Autoria Própria (2016).

*Valores negativos (-) indicam aumento da DQO inicial

Pode-se observar que no ponto de coleta 1 o dióxido de titânio (TiO₂), calcinado a 400 °C, com concentração de 1,0 gL⁻¹, apresentou a maior redução de Demanda Química de Oxigênio (64,41%); seguido do óxido de zinco (ZnO) (59,05%), calcinado a 400 °C, com concentração de 1,0 gL⁻¹.

Ainda analisando o ponto de coleta 1, pode-se verificar que tanto com o dióxido de titânio quanto com o óxido de zinco, ambos com concentração de 0,5 gL⁻¹, ao invés de ocorrer a redução da DQO, como era esperado, houve um aumento. Este fato pode ser explicado pela formação de outros compostos residuais não sujeitos a degradação durante a fotocatalise (MORAIS, 2006 *apud* CHO et al, 2002 e 2004,p.70).

No ponto de coleta 2 o dióxido de titânio (TiO₂), calcinado a 400 °C, apresentou a maior redução de Demanda Química de Oxigênio (43,98%); seguido do óxido de zinco (ZnO) (18,32%), calcinado a 400°C, ambos com concentração de 0,5 gL⁻¹.

Para melhor análise da influência de cada fator, foram realizados cálculos dos efeitos principais, ou seja, é feita a média das diferenças entre os níveis para cada parâmetro.

Para A (Ponto de Coleta):

$$(II)A = \frac{[a + ab + ac + abc - (1) - b - c - bc]}{4} = \bar{y}_A^+ - \bar{y}_A^-$$

Para B (Catalisador):

$$(III)B = \frac{[b + ab + bc + abc - (1) - a - c - ac]}{4} = \bar{y}_B^+ - \bar{y}_B^-$$

Para C (Concentração do catalisador):

$$(IV)C = \frac{[c + ac + bc + abc - (1) - a - b - ab]}{4} = \bar{y}_C^+ - \bar{y}_C^-$$

Os resultados seguem na tabela 5:

Tabela 5– Resultados da influência dos fatores

Fator A	Fator B	Fator C
2,39	15,12	32,97

Fonte: Aatoria Própria (2016)

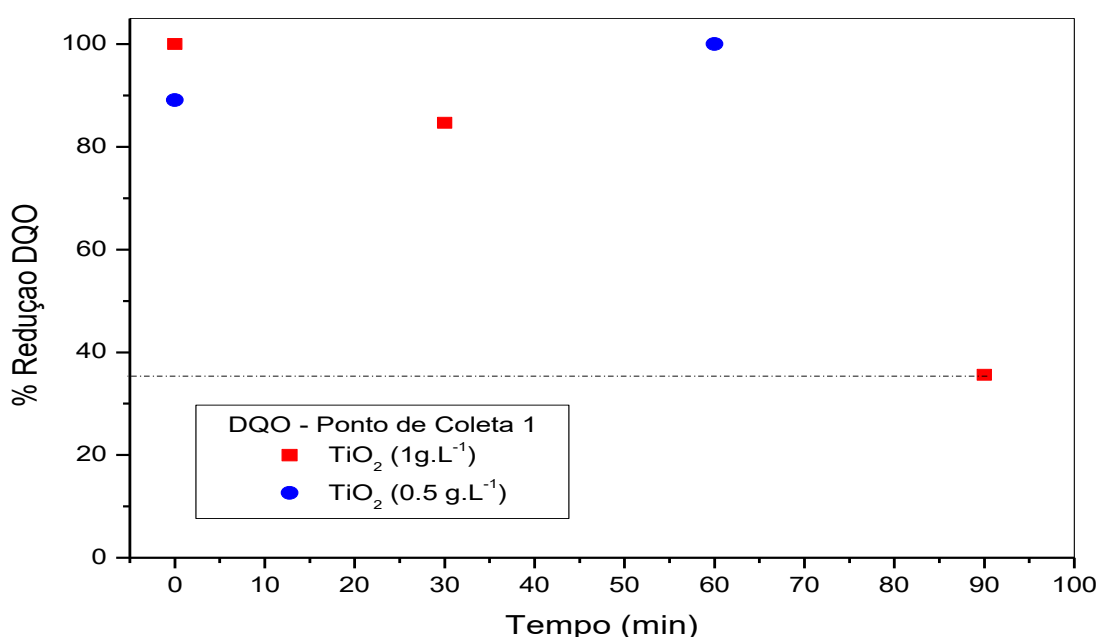
Baseado nos resultados da tabela 6, é possível verificar que alterando do ponto de coleta 1 para o ponto de coleta 2 há um aumento de 2,39% na resposta, ou seja, o tratamento fotocatalítico se mostrou mais eficiente para o ponto 2.

Verifica-se ainda que a mudança do catalisador ZnO para TiO₂ gera um aumento de 15,12% na resposta, isto é, o dióxido de titânio reduziu mais a DQO.

Analisando a influência da concentração, quando esta passa de $0,5 \text{ gL}^{-1}$ para $1,0 \text{ gL}^{-1}$ há um aumento de 32,97% na resposta, o que significa que usando a concentração de $1,0 \text{ gL}^{-1}$ houve uma maior redução de DQO.

Os resultados da redução de DQO via processo fotocatalítico para o ponto de coleta 1, para os dois catalisadores utilizados TiO_2 e ZnO ($0,5$ e 1 g.L^{-1}), calcinados a $400 \text{ }^\circ\text{C}$, são apresentados nas figuras 6 e 7, respectivamente.

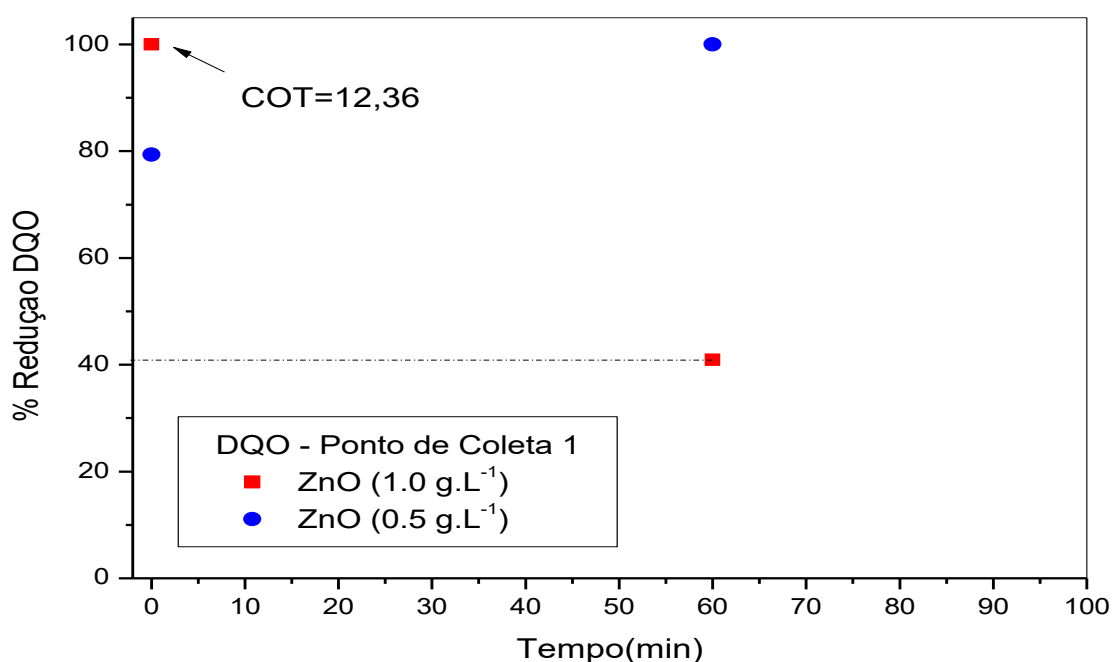
Figura 6 - Resultados da % DQO em função do tempo de atuação do processo fotocatalítico (catalisador TiO_2 0,5 e 1 g.L^{-1}).



Fonte: autoria própria (2016)

Os resultados indicaram na degradação, um decréscimo da %DQO em função do tempo quando utilizamos uma concentração de catalisador por litro de efluente de 1 gL^{-1} , esta diminuição foi de 65% em 90 minutos de reação. Por outro lado, quando utilizamos uma concentração de catalisador menor $0,5 \text{ g}$ na mesma quantidade de efluente, ocorreu um aumento na % de DQO. Isto possivelmente ocorre pela formação de outros compostos resistentes a degradação no decorrer da reação.

Figura 7 - Resultados da % DQO em função do tempo de atuação do processo fotocatalítico (catalisador ZnO 0,5 e 1 gL⁻¹).

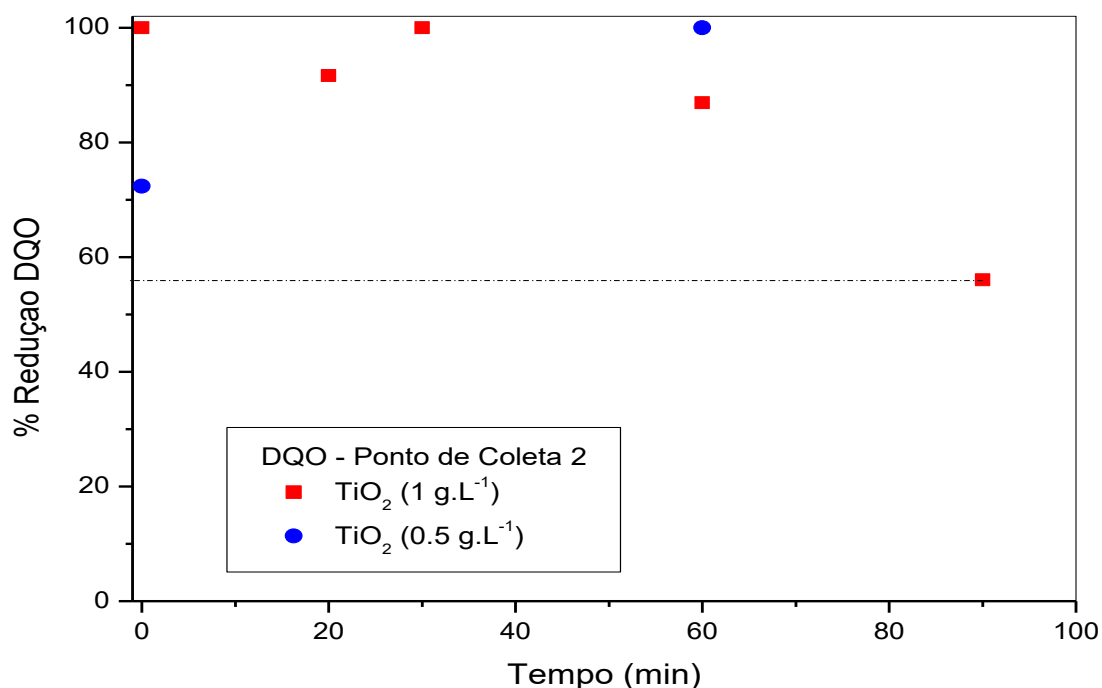


Fonte: autoria própria (2016)

O mesmo comportamento, ou seja, um decréscimo na concentração 1 gL⁻¹ e um aumento na concentração 0,5 gL⁻¹ foi encontrado para o catalisador ZnO. Entretanto, os resultados de redução de %DQO para este catalisador foi de 59,05%. Este resultado não era esperado, sendo que o catalisador ZnO tem um *band gap* menor, além disso tem um melhor comportamento em meios básicos que a titânia, pois apresenta maior solubilidade em soluções ácidas (Parra, 2001 *apud* MORAIS, 2006, p.68). Isto sugere que após a calcinação a estrutura do ZnO foi modificada tendo redução dos poros e da área superficial.

Para o segundo ponto de coleta (ponto 2) os resultados da redução de DQO via processo fotocatalítico, para os dois catalisadores TiO₂ e ZnO (0,5 e 1 gL⁻¹), calcinados a 400 °C, são indicados nas figuras 8 e 9, respectivamente:

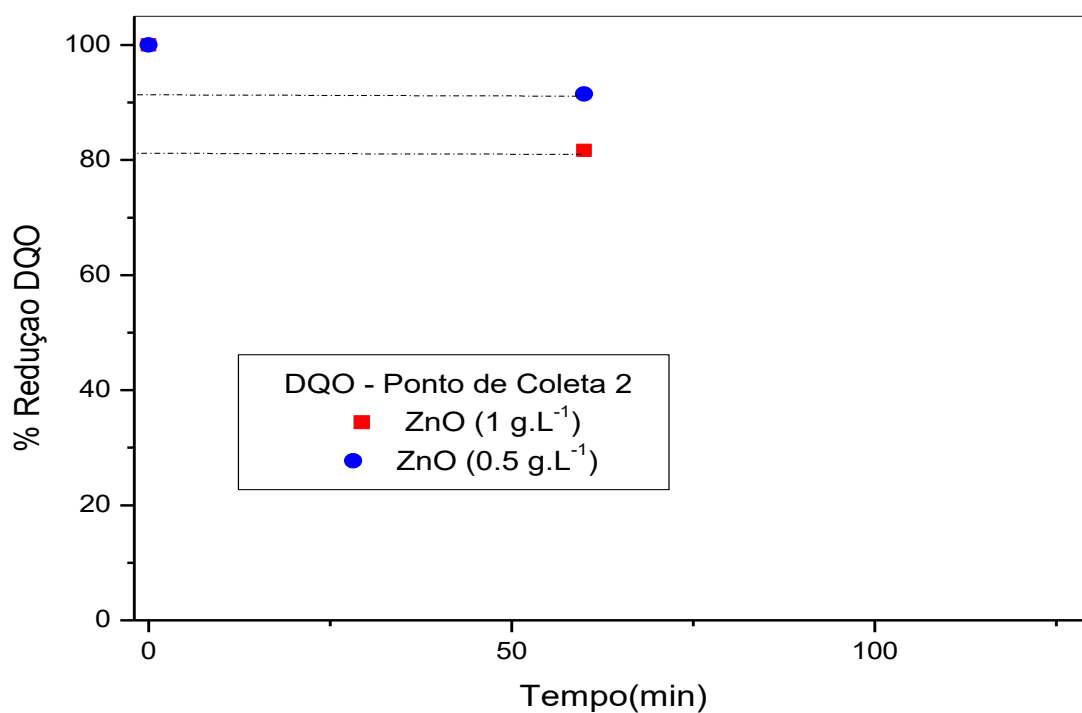
Figura 8 - Resultados da % DQO em função do tempo de atuação do processo fotocatalítico (catalisador TiO_2 0,5 e 1 g.L^{-1})



Fonte: autoria própria (2016)

O ponto 2, que previamente no lixiviado bruto apresentava uma DQO menor, também visualmente apresentava uma cor mais clara. Esperava-se que, por apresentar uma coloração mais adequada a fotocatalise (ocorreria uma absorção de radiação maior na solução e a superfície do catalisador estaria ativada continuamente) consequentemente a degradação seria mais eficaz. Percebeu-se que, de fato houve melhora na redução em relação ao ponto 1, que como visto anteriormente teve aumento na DQO, sendo a degradação em torno de 45% ($t=90$ min) para a concentração de 0,5 g.L^{-1} . Porém houve uma redução de apenas 24% para a concentração de 1,0 g.L^{-1} , um fato que possa explicar essa menor redução é o tempo de reação ser inferior em 30 min com relação a degradação feita no ponto 1. O tempo de reação não é um fator a ser estudado neste trabalho, porém estudos mostram que a degradação aumenta com o tempo de reação até atingir a estabilidade. Outro fator é o aumento da DQO no tempo de 30 min, indicando uma instabilidade no processo.

Figura 9 - Resultados da % DQO em função do tempo de atuação do processo fotocatalítico (catalisador ZnO 0,5 e 1 g.L⁻¹)



Fonte: autoria própria (2016)

Para o catalisador ZnO (60 minutos de reação) a taxa de degradação foi menor em relação ao ponto 1 para ambas as concentrações. Sendo de 18,32% para 0,5 g.L⁻¹ e apenas 8,41% para 1 g.L⁻¹.

5 CONCLUSÃO

Em função dos resultados apresentados, é possível concluir que os tratamentos fotocatalíticos (UV/TiO₂) e (UV/ZnO) induzem importantes modificações na matriz do lixiviado, nos pontos estudados, permitindo um acréscimo e decréscimo na %DQO. Também por meio das análises realizadas, percebeu-se que o processo pode ser aplicado tanto como pré-tratamento, ou seja antes de passar por tratamento biológico convencional, quanto como pós-tratamento, para degradação das substâncias recalcitrantes dos tratamentos convencionais.

O mesmo não se aplica ao do pentóxido de nióbio que apresentou um maior valor de *band gap* e exige um tratamento mais específico. Porém, devido a abundância deste mineral no território brasileiro a utilização dele em novas pesquisas é válida, podendo ser testadas outras formas de tratamento neste fotocatalisador.

A possibilidade de formação de outras espécies no efluente está diretamente ligado à concentração do catalisador utilizado e à matriz inicial do efluente a ser tratado.

Nas condições estudadas o estudo dos fatores individuais mostrou que o catalisador com um melhor comportamento em média no processo foi o TiO₂ na concentração (1 gL⁻¹), para o ponto de coleta 2.

Portanto, a aplicação da fotocatalise heterogênea, utilizando TiO₂ e ZnO como fotocatalisadores, no lixiviado de aterro sanitário da região dos Campos Gerais-PR, mostrou-se eficiente, nas condições estudadas. Porém deve-se levar em consideração que se faz necessário mais estudos, uma vez que há possibilidade de formação de outros compostos de toxicidade e impacto ambiental desconhecidos.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10357**: Determinação da demanda química de oxigênio (DQO) – Métodos de Refluxo Aberto, Refluxo Fechado – Titulométrico e Refluxo Fechado – Colorimétrico. Rio de Janeiro, 1988.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12614**: Determinação da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) – Método de incubação (20°C, cinco dias). Rio de Janeiro, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8419**: Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos. Rio de Janeiro, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9896**: Glossário de poluição das águas - Terminologia. Rio de Janeiro, 1993.

BRASIL. Casa Civil. **Política Nacional dos Resíduos Sólidos**. Lei 12.305, de 2 de agosto de 2010. Capítulo II, artigo 3º inciso VIII. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm> Acesso em 25 ago. 2015.

BRILLAS, Enric. **A Review on the Degradation of Organic Pollutants in Wwaters bly UV Photoelectro-Fenton and Solar Photoelectro-Fenton**. J. Braz, Chem. Soc., Vol 25, n.3, p.393-417, 2014. Disponível em:<http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0103-50532014000300002&script=sci_arttext>. Acesso em 25 ago.2015.

BRITO, Renata Alves de. **Ozonização catalítica do chorume proveniente do aterro sanitário de Cachoeira Paulista - SP na presença de ferro em sistema contínuo**. 2014. 221 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena, 2014. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97137/tde-24032015-173324/publico/EQD14008_C.pdf>. Acesso em: 23 ago. 2015.

CETESB. Casa Civil. **Decreto nº 8.468, de 8 de setembro de 1976**. Capítulo II, seção I, art. 16. Disponível em:<<http://www.al.sp.gov.br/repositorio/legislacao/decreto/1976/decreto-8468-08.09.1976.html>> Acesso em 25 ago. 2015.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução 430 de 13 de maio de 2011**. Capítulo II; Seção II. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em 2/11/2016.

DUARTE, L. da C.; JUSCHEM, P. L.; PULZ, M.; BRUM, T. M. M. de; CHODUR, N.; LICCARDO, A.; FISCHER, A. C.; ACUAN, R. B. **Aplicações de Microscopia**

Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. Pesquisas em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 30(2) p.3-15, 2003. Disponível em: < <http://www.ufrgs.br/igeo/pesquisas/Sitenovo/3002/01-3002.pdf>> Acesso em 04 set. 2016.

Fei-Fei Cai, Zhao-Hui Yang, Jing Huang, Guang-Ming Zeng, Li-ke Wang, Jian Yang, **Application of cetyltrimethylammonium bromide bentonite–titanium dioxide photocatalysis technology for pretreatment of aging leachate**, Journal of Hazardous Materials, v.275, p. 63-71. 2014. Disponível em: < https://www.researchgate.net/publication/262579526_Application_of_cetyltrimethylammonium_bromide_bentonite-titanium_dioxide_photocatalysis_technology_for_pretreatment_of_aging_leachate> Acesso em 01 out. 2016.

HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. **Review of the anatase to rutile phase transformation.** Journal of Materials Science, v.46, p. 855-874. 2011. Disponível em:<<http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20130257>>. Acesso em: 23 ago. 2015.

JAGADISH, Chennupati; PEARTON, Stephen (Ed.). Basic Properties and Applications of ZnO. In: JAGADISH, Chennupati; PEARTON, Stephen (Ed.). **Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties and Applications.** Camberra: Elsevier, 2006. p. 1-20. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080447223500014>>. Acesso em: 14 nov. 15.

KAFIZAS, A., NOOR, N., CARMICHAEL, P., SCANLON, D. O., CARMALT, C. J., PARKIN, I. **Combinatorial Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition of F:TiO₂; the Relationship between Photocatalysis and Transparent Conducting Oxide Properties.** Adv. Funct. Mater., v. 24, p. 1758–1771. 2014.

LOPES, Osmando F.; MENDONÇA, Vagner R. de; SILVA, Fernando B.F.; PARIS, Elaine C.; RIBEIRO, Cauê. **Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb₅O₂ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea.** Quím. Nova, São Paulo, v.38, n.1, p.106-117, out. 2015. Disponível em:< http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422015000100106&script=sci_arttext>. Acesso em: 13 set. 2015.

MARQUES, Rubiane Ganascim. **Decomposição Fotocatalítica de Efluente de Celulose e Papel.** 2014. 154 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2014.

MENDES, Gisele; BELLATO, Carlos Roberto; NETO, José de Oliveira Marques. **Fotocatalise heterogênea com TiO₂ para oxidação de arsênio e sua remoção de águas por coprecipitação com sulfato férrico.** Quím. Nova, São Paulo, v. 32, n. 6, p. 1471-1476, mar. 2009. Disponível em: <

http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000600021>. Acesso em: 22 ago. 2015

MORAIS, Josmaria Lopes de; SIRTORI, Carla; PERALTA-ZAMORA, Patricio G.. **Tratamento de chorume de aterro sanitário por fotocatalise heterogênea integrada a processo biológico convencional**. Quím. Nova, São Paulo, v. 29, n. 1, p. 20-23, fev. 2006. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422006000100005&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 23 ago. 2015.

RAMOS, Dayana Doffinger. **Estudo da degradação fotocatalítica do metilviologênio em nanopartículas de TiO₂ e TiO₂/Ag**. 2012. 72f. Dissertação (Pós-Graduação em Química). Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2012. Disponível em: <https://sistemas.ufms.br/sigpos/portal/trabalhos/download/564/cursold:32>. Acesso em 13 set. 2015.

SAKTHIVEL, S.; NEPPOLIAN, B.; SHANKARB, M.V.; ARABINDOO, B.; PALANICHAMY, M.; MURUGESAN, V. **Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂**. Elsevier – Solar Energy Materials & Solar Cells 77, p.65–82, 2003. Disponível em: < http://ac.els-cdn.com/S0927024802002556/1-s2.0-S0927024802002556-main.pdf?_tid=a91f7b0a-8b08-11e5-ab51-00000aab0f6b&acdnat=1447530681_13022833b0364f784f94d0026f075308> Acesso em 14 nov. 2015.

SMITH, W. H. **Quantitative laser photoacoustic detector spectroscopy: HD 5-0 transitions**. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. Vol. 24, July 1980, p. 15-17. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022407380900357>>. Acesso em:03 set. 2016.

SOARES, Luana Góes. **Obtenção por electrospinning e caracterização de fibras nanoestruturadas de TiO₂ e sua aplicação fotocatalítica**. 2013. 70f. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013. Disponível em: < <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/85045/000902988.pdf?sequence=1>>. Acesso em 19 out. 2015.

STAN, M.; POPA, A.; TOLOMAN, D.; DEHELEAN, A.; LUNG, I.; KATONA, G. **Enhanced photocatalytic degradation properties of zinc oxide nanoparticles synthesized by using plant extracts**. Elsevier – Materials Science in Semiconductor Processing 39, p.23-29, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369800115002991>> Acesso em 14 nov. 2015.

YASMINA, Mokhbi; MOURAD, Korichi; MOHAMMED, Sidrouhou Hadj; KHAOULA, Chaouche. **Treatment Heterogeneous Photocatalysis; Factors Influencing the Photocatalytic Degradation by TiO₂**. Elsevier- Technologies and Materials for Renewable Energy, Environment and Sustainability 50. P. 559-566, 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610214008042>>. Acesso em 14 nov. 2015.