

Fotocatálise heterogênea com TiO_2 na presença de biossorvente (pó de casca de banana) em lixiviado de aterro sanitário

Rafael Faria Carard (UTFPR campus Campo Mourão) carard_173@hotmail.com
Eudes José Arantes (UTFPR campus Campo Mourão) eudesarantes@utfpr.edu.br
Tanatiana Ferreira Guelbert (UTFPR campus Campo Mourão) guelbert@utfpr.edu.br

Resumo:

O objetivo deste artigo é o estudo da degradação de lixiviado do aterro sanitário de Campo Mourão, Paraná, promovida por fotocatalise heterogênea com TiO_2 aplicado em suspensão e imobilizado com pó de cascas de banana maça, buscando identificar as alterações promovidas no tratamento e para com as características do lixiviado. Para tal foram estimados parâmetros do lixiviado bruto e pós-tratamento com TiO_2 puro e na presença do biossorvente. Foram aplicados testes estatísticos para comparação das amostras brutas e após tratamento, e comparação dos tratamentos. A presença do biossorvente apresentou aumento significativo sobre parâmetros de cor, turbidez e DQO.

Palavras chave: Fotocatálise, Catalisador, Biossorventes, Lixiviado.

Heterogeneous photocatalysis with TiO_2 in the presence of biosorbent (banana peel powder) in landfill leachate

Abstract

The goal of this article is the study of the leachate degradation of the landfill from Campo Mourão, Paraná, promoted by heterogeneous photocatalysis with TiO_2 applied in suspension and immobilized with powder of banana apple peel, in order to identify the changes on treatment and in the characteristics of the leachate. For such, it were estimated parameters on brute leachate and post-treatment with pure TiO_2 and in the presence of the biosorbent. Statistical tests were applied to compare samples and treatments. The presence of the biosorbent showed a significant increase on the parameter of color, turbidity and COD.

Key-words: Photocatalysis, Catalyst, Biosorbent, Leachate.

1. Introdução

Os aterros sanitários são uma das diversas opções disponíveis para o manejo e disposição dos resíduos sólidos. Além das vantagens econômicas que esta técnica apresenta, a mesma possibilita minimizar impactos sobre o meio ambiente e a saúde humana, por permitir que os resíduos se decomponham de forma controlada até se transformarem em materiais estabilizados e inertes (RENOU *et al.*, 2008).

Os tratamentos convencionais existentes muitas vezes não são capazes de minimizar o potencial poluidor do lixiviado de modo aceitável (biológico) para o descarte no meio ambiente ou são inviáveis economicamente (físico-químico) (HASSAN; ZHAO; XIE, 2015).

Em vista desta necessidade, propõem-se a utilização de processos oxidativos avançados (POAs). O atrativo destes é apelativo por garantir, segundo a literatura, a completa mineralização dos contaminantes existentes na composição do efluente, convertendo-os em água (H_2O) e dióxido de carbono (CO_2) por meio de radicais livres de hidroxila, o princípio ativo por trás de sua eficiência. Dentre as técnicas existentes, a fotocatalise heterogênea com um catalisador (metal semiconductor) que na presença de luz é capaz de ocasionar a degradação dos efluentes, é amplamente estudada. Sua aplicação ocorre principalmente com a utilização do dióxido de titânio (TiO_2) como catalisador (BORA; MEWADA, 2017; FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008; MA *et al.*, 2016; HEGEDUS *et al.*, 2016).

Na literatura são encontrados estudos de diversos materiais como carvão ativado, zeólito e cerâmica, vidro, sílica fundida, polímeros, em sua maioria inertes, aplicados na fotocatalise como meio suporte para o TiO_2 , para evitar a perda do catalisador, contudo, poucos são aqueles que apresentam a utilização de materiais de origem natural, como os bio sorventes (Borges *et al.*, 2016; SHAN; GHAZI; RASHID, 2010; KANAKARAJU *et al.*, 2015).

É neste contexto que se propõe a utilização de cascas de banana como bio sorvente para imobilizar o TiO_2 . A banana pode ser considerada uma das frutas mais populares no Brasil, com alta produção e que muitas vezes apresenta um grande desperdício, com a utilização somente da polpa e descarte das cascas. Isto gera toneladas de resíduos que não são reaproveitados e são descartados no meio ambiente. Por conta de suas características, as cascas podem reter espécies químicas por diferentes meios, podendo ser considerado um bio sorvente eficiente (BONIOLO; YAMAURA, 2008; ANWAR *et al.*, 2010; VAGHETTI; LIMA, 2009).

Contudo é necessário avaliar se sua aplicação não afeta a eficiência do processo de fotocatalise que geralmente é realizado com o catalisador em forma suspensa, adicionado diretamente a solução. Portanto, o objetivo deste artigo é o estudo da degradação de lixiviado do aterro sanitário de Campo Mourão, Paraná, promovida por fotocatalise heterogênea com TiO_2 aplicado em suspensão e imobilizado com pó de cascas de banana maçã, buscando identificar as alterações promovidas no tratamento e para com as características do lixiviado.

2. Revisão Teórica

No sistema fotocatalítico heterogêneo aplicado no tratamento de poluentes utilizam-se semicondutores como Fe_2O_3 (Óxido de Ferro) ou TiO_2 (Dióxido de Titânio), que nas condições certas (pH, concentração, etc.) e exposição a luz produzem radicais hidroxila livres. O catalisador mais empregado para este processo é o TiO_2 por conta de seu comportamento e propriedades (KIM; KWAK, 2007; CHEN *et al.*, 2013). Em alguns trabalhos como de Moraes e Azevedo (2010), é observada remoção de até 80% de valores de DQO e cor em fotocatalise com TiO_2 em efluente sintético de indústria de cosméticos. Batista *et al.* (2014) ao aplicar o processo para lixiviado de aterro obteve remoção de quase 90% em cor e cerca de 47% de DQO.

Na fotocatalise heterogênea é mais comum a aplicação de catalisadores de forma suspensa, em pó, que traz melhores resultados e maior eficiência. Contudo, são observados problemas como a dificuldade de separação do catalisador da solução, o que cria um obstáculo em suas aplicações, por sua perda e introdução como um novo poluente no efluente tratado. Dependendo do tratamento empregado na recuperação do catalisador como filtração, re-suspensão ou reciclagem, o processo pode encarecer e se tornar inviável, devendo-se evitar esta questão (YANG; LI, 2008; KANAKARAJU *et al.*, 2015; SHAN *et al.*, 2010; SHEN *et al.*, 2016).

Em resposta a este problema estudos são desenvolvidos, sendo diversos materiais estudados para imobilização do catalisador, como substratos transparentes, vidro e sílica fundida, substratos opacos, carvão ativado e metais, dentre outros. Destaca-se também aplicação de zeólitos e polímeros (SHAN; GHAZI; RASHID, 2010; KANAKARAJU *et al.*, 2015).

Apesar da aplicação destes materiais ser interessante, são reportados casos em que a utilização de técnicas de imobilização levaram ao decréscimo da eficiência de oxidação pelos catalisadores, em função da diminuição da superfície de contato dos mesmos com os poluentes. Assim, o interesse está voltado para o estudo de adsorventes que possibilitem uma fotocatalise em elevada eficiência e com boa performance de separação do catalisador (XIONG *et al.*, 2010; NAWI; ZAIN, 2012).

Diante deste cenário, é interessante a busca por adsorventes alternativos como os bioadsorventes, de baixo custo, biodegradáveis e com boas propriedades de adsorção. Dentre as alternativas existentes, a casca de banana apresenta estudos relativamente novos com sua aplicação na remoção de compostos fenólicos, descoloração e tratamento em efluentes usina de azeite, além da remoção de íons metálicos tais como Cádmio (Cd), Cromo (Cr³⁺) e Zinco (Zn²⁺) e até metais radioativos como Urânio (U) e Urânio (UO₂²⁺) (ACHAK *et al.*, 2008; PILLAI *et al.*, 2013; MOHAMMED; CHONG, 2013; LIU *et al.*, 2012; OYEWO; ONYANGO; WOLKERSDORFER, 2016; BONIOLO; YAMAURA; MONTEIRO, 2010).

As cascas da fruta apresentam grupos capazes de realizar adsorção, por ser rica em celulose, hemicelulose e pectina, com as estruturas primordiais dos bioadsorventes que favorece a fixação de íons metálicos. A aplicação para adsorção em fluidos é feita com uma farinha preparada com as cascas (VAGHETTI; LIMA, 2009; BONIOLO; YAMAURA, 2008; PANIGUA; COELHO, 2015). Apesar de suas propriedades e aplicação no tratamento de água e efluentes, não são observados estudos da utilização deste como bioadsorvente em fotocatalise.

3. Metodologia

Considerando o proposto por Silva e Menezes (2005) esta pesquisa pode ser classificada como de natureza básica, com abordagem quantitativa, com objetivo explicativo e com procedimento técnico bibliográfico e experimental. O procedimento técnico aplicado no experimento foi adaptado e baseado no de Schneider *et al.* (2014) para fotocatalise heterogênea e uma revisão geral no preparo do bioadsorvente seguindo metodologias como a de Franco, Castro e Walter (2015), Boniolo e Yamaura (2008) e Vagheti e Lima (2009).

Para realizar a fotocatalise heterogênea foi utilizada uma câmara de irradiação feita em madeira em cor preta, com dimensões de 50x33x32 cm (altura, largura e profundidade). No interior da câmara, na parte superior, foi instalada uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão com 250 W de potência e na parte inferior, sob a lâmpada, foi colocado um agitador magnético, conforme ilustra a Figura 1. O bulbo externo da lâmpada foi removido para não causar interferências do vidro com efeito de filtro UV sobre o efluente exposto a luminosidade.

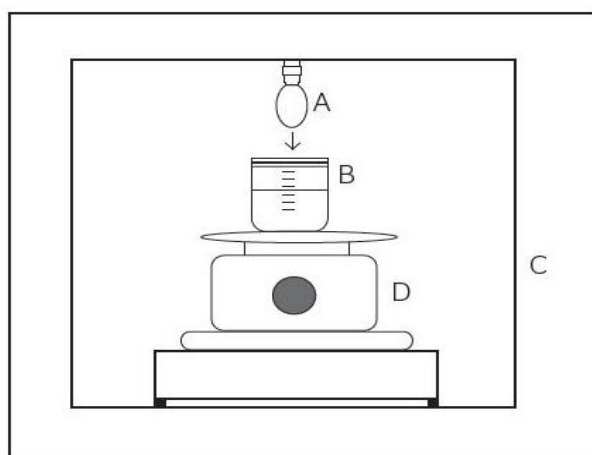


Figura 1 - esquema dos equipamentos para o processo de fotocatalise heterogenea. (A) lâmpada, (B) béquer; (C)

Foi selecionado como matéria prima para o preparo do bioissorvente, a casca do fruto da variedade banana maçã. As cascas de banana maçã foram deixadas em estufa eletrônica a 50° por 48 horas. Após secas, as mesmas foram trituradas por meio de um mini processador comum da marca *Black & Decker*. O pó resultante deste processo foi peneirado em peneira granulométrica de tamanho 48 mesh, com agitador eletrônico para padronização do diâmetro das partículas, por cerca de 3 minutos e deixado em dessecador por 24 horas para remoção de umidade. Todos estes processos foram realizados nas dependências de uma Universidade Federal localizada no Paraná.

O lixiviado utilizado nos testes foi obtido do aterro sanitário da cidade de Campo Mourão, Paraná. O mesmo foi coletado com um galão de 25 L de polietileno diretamente na saída para a primeira lagoa de estabilização do aterro que recebe o lixiviado de cinco células diferentes abastecidas com os resíduos da cidade.

O catalisador químico comercial testado foi o TiO_2 (Dióxido de Titânio) P-25 da Degussa® composto em: 80% anástase e 20% rutilo, na forma de pó branco, inodoro, com partículas de 21 nm disponibilizado pela universidade e as cascas de banana maçã foram adquiridas comercialmente por meio de cachos da fruta.

As quantidades definidas de catalisador e bioissorvente foram: 0,50 e 1 g de TiO_2 e 0,50 e 1 g de pó de casca de banana para 250 ml de lixiviado a ser tratado. Os ensaios de fotocatalise foram realizados com o lixiviado, aplicando o catalisador em suspensão (TiO_2 S) e o catalisador + bioissorvente (TiO_2 B), em iguais quantidades, para se ter um equilíbrio.

Antes da realização dos ensaios, ligava-se a lâmpada e aguardava cerca de 1 minuto para confirmar seu funcionamento. Para os ensaios de tratamento, foram colocados cerca de 250 ml de lixiviado em béqueres separados junto a uma barra magnética para homogeneização, sob a lâmpada de mercúrio e sobre o agitador magnético. Em seguida, adicionou-se as quantidades do catalisador e do bioissorvente de acordo com a combinação. Após isso, foi fechada a câmara de irradiação e ligada a lâmpada. A execução dos ensaios ocorreu em dois dias, sendo no 1º dia os ensaios de fotocatalise TiO_2 S e no 2º dia ensaios TiO_2 B.

Foram realizados ensaios de fotocatalise com duração de 60 minutos cronometrados. No caso do tratamento TiO_2 B para a adição do bioissorvente, antes da fotocatalise, somente o agitador magnético foi acionado, o que caracteriza o “tempo escuro”, sendo a solução deixada em agitação por 60 minutos para ocorrer adsorção do catalisador com bioissorvente.

Foram mensurados parâmetros de DQO filtrada, pH, condutividade, temperatura, cor e turbidez em relação ao lixiviado bruto e tratado diretamente nos béqueres, em triplicata. Foi adotada metodologia e aparelhagem específica como pHmêtro, condutivímetro, espectrofotômetro (cor) e turbidímetro de diferentes marcas. A DQO foi mensurada por meio do método espectrofotométrico. Inicialmente estes parâmetros foram utilizados para uma caracterização do efluente.

Em relação aos parâmetros de DQO filtrada e cor, foi realizada a filtração por membranas de 50 ml das amostras, utilizando de filtro e bomba a vácuo. Após a filtração, foram retiradas alíquotas para medição de cor no espectrofotômetro e para realização da metodologia de DQO filtrada. Se preciso, as alíquotas foram diluídas com água destilada na proporção de 1/9 ml quantas vezes necessário, até ser possível realizar a leitura no espectrofotômetro dentro do limite de segurança e precisão do parâmetro analisado.

Buscou-se identificar os efeitos da fotocatalise heterogênea por meio da mensuração de parâmetros físico-químicos, em relação ao lixiviado bruto e após os tratamentos. No caso da DQO filtrada, para a amostra bruta, a mensuração não foi feita para cada amostra a passar pela fotocatalise, mas sim em relação a “amostra mãe”, com alíquota retirada diretamente do recipiente de coleta (galão de polietileno), também em triplicata.

Os resultados obtidos foram lançados no *software Bioestat 5.0*, para análise estatística de normalidade para então utilizar um teste estatístico paramétrico ou não paramétrico, buscando aplicar o mais apropriado para a comparação dos dados como realizado por Dias e Lange (2012).

O teste de normalidade adotado foi o de *Kolmogorov-Smirnov (K-S)*. O par de hipóteses neste teste foi estabelecido: H_0 : os dados apresentam distribuição normal; H_1 : os dados não apresentam distribuição normal. Para realização do teste foi necessário realizar a estatística descritiva no *software* para obter a média e o desvio padrão dos dados.

A partir disto, determinou-se o teste para comparação entre os dados do lixiviado bruto e tratado, e entre os tratamentos, para tal foi estabelecido pares de hipóteses gerais, sendo estes: H_0 : Não existe diferença entre o parâmetro “x” do lixiviado bruto e tratado; H_1 : Existe diferença entre o parâmetro “x” do lixiviado bruto e tratado; H_0 : Não existe diferença entre o TiO_2 S e TiO_2 B; H_1 : Existe diferença entre o TiO_2 S e TiO_2 B. A intenção foi identificar quais alterações ocorreram para a fotocatalise com o lixiviado bruto e em relação aos tratamentos propostos.

4. Resultados e discussões

A Tabela 1 retrata os valores obtidos em relação aos parâmetros mensurados para todas as amostras brutas e pós tratamento, bem como os valores de DQO filtrada da “amostra mãe” e das amostras tratadas.

Parâmetros físico-químicos do lixiviado													
Período	Ensaio	pH		Cond. (µS/cm)		Temp (° C)		Cor (mgPt-cor/L)		Turb. (NTU)		DQO (Mg/L O ₂)	
		Bruto	Trat.	Bruto	Trat.	Bruto	Trat.	Bruto	Trat.	Bruto	Trat.	Bruto	Trat.
1º dia	TiO_2 0,5 g S	8,14	8,57	2.754	2.718	20,4	24	188	639(*)	12	889	264,70	336,23
		8,09	8,65	2.803	2.706	19,9	24	193	1.737(*)	12	445		421,01
		8,11	8,57	2.790	2.747	20,1	24	183	2.196(*)	13	363	277,94	383,92
	TiO_2 1 g S	8,14	8,32	2.776	2.740	23,9	24,5	219	1.071(*)	18	458		330,93
		8,09	8,61	2.818	2.737	23,2	27,3	211	1.323(*)	28	378	262,05	320,33
		8,15	8,53	2.811	2.327	23,3	26,8	236	1.116(*)	58	150		299,14
2º dia	TiO_2 0,5 g B	8,11	8,56	3.740	3.722	20,6	22,6	329	1639(*)	100	628		1131,05
		8,16	8,38	3.827	3.889	19,7	22,6	302	2151(*)	42	363	497,84	1133,70
		8,17	8,62	3.703	3.827	20,0	24,3	327	4.050(*)	45	255		1239,67
	TiO_2 1 g B	8,31	8,67	5.066	5.188	21,6	24	873(*)	12.615(***)	347	341	556,13	1014,48
		8,29	8,72	5.122	5.101	21,4	25,5	1.269(*)	6.080(**)	342	350	468,70	1324,45
		8,37	8,37	5.130	4.875	21,4	21,4	909(*)	2.502(*)	295	292		1263,52

(*) Proporção de diluição das amostras para 1/9 ml de água destilada.

Tabela 1 - Parâmetros físico-químicos do lixiviado bruto e tratado por fotocatalise com biossorbente

Com base nos valores da Tabela 1, considerando que, segundo as informações disponíveis no Jornal Tribuna do Interior o tempo de operação do aterro sanitário de Campo Mourão é de cerca de 15 anos até a presente data deste trabalho, e com base na literatura científica, é possível considerar que o lixiviado analisado se apresenta em fase matenogênica, em estado mais avançado de decomposição (RIGUETTI et al., 2015; SANTOS; SOBRINHO, 2012;

KAWAHIGASHI; KURODA, 2012; METCALF; EDDY, 1993; HYPOLITO; EZAKI, 2006; LÔBO; JUCA, 2006; SOUTO; POVINELLI, 2009).

Com os valores apresentados na Tabela 1 foi executada a estatística descritiva e o teste de normalidade K-S apresentados na Tabela 2.

Parâmetros	pH		Cond.		Temp.		Cor		Turb.		DQO	
TiO ₂ S												
Amostras	Bruto	Trat.	Bruto	Trat.	Bruto	Trat.	Bruto	Trat.	Bruto	Trat.	Bruto	Trat.
Tamanho	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	3	6
Média	8,12	8,55	2778,50	2662,50	21,80	25,10	205,00	1354,33	23,50	447,16	267,67	348,17
Desvio	0,026	0,148	41,601	165,063	1,848	1,531	20,542	545,080	17,975	243,111	8,144	45,181
p-valor	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	-	ns
TiO ₂ B												
Média	8,23	8,54	4431,33	4433,67	20,78	23,40	668,167	4839,50	195,17	371,50	507,00	1184,00
Desvio	0,102	0,116	740,485	689,971	0,806	1,474	406,562	4136,561	148,085	132,022	44,844	112,406
p-valor	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	-	ns

ns: Não significativo.

Tabela 2 - Teste de normalidade de Kolmogorov-Smirnov(K-S) para os dados do lixiviado bruto e tratado

Considerando os resultados obtidos no teste de normalidade, aceita-se H_1 , p-valor (bilateral) $< 0,05$, adotando-se então testes estatísticos não-paramétricos para os dados. A normalidade não foi realizada nos dados de DQO das amostras brutas em vista do seu tamanho. Como observa Lange e Dias (2012) como as amostras são pequenas é difícil a identificação do tipo de distribuição que seguem sendo mais interessante adotar nestes casos um teste não-paramétrico

Optou-se pela utilização do teste estatístico de *Wilcoxon (signed-rank-test)* para comparar o lixiviado bruto e pós-tratamento com os parâmetros, exceto DQO pelo tamanho das amostras. Já a comparação entre os tratamentos foi realizada para todos os parâmetros pelo teste de *Kruskal-Wallis* considerado a melhor forma de avaliação, seguindo também o proposto por Ayres *et al.* (2007). Os resultados dos testes, de forma resumida, são apresentados na Tabela 3.

Ensaio	Teste Wilcoxon					
	p-valor					
	pH	Cond.	T.	Cor	Turb.	DQO
TiO ₂ S	0,0277	0,0277	0,0277	0,0277	0,0277	-
TiO ₂ B	0,0431	0,7532	0,0431	0,0277	0,1159	-
Ensaio	Teste de Kruskal Wallis					
	p-valor					
TiO ₂ S X TiO ₂ B	0,6310	0,0039	0,1282	0,0163	0,2298	0,0039

Tabela 3 – Resultados resumidos dos testes estatísticos de comparação dos dados

Com o teste de *Wilcoxon*, ocorreram diferenças significativas em quase todos os parâmetros, p-valor $< 0,05$, aceitando-se H_1 . Somente no tratamento com o biossorvente para condutividade e turbidez, os resultados obtidos não apresentaram diferenças. Em relação a comparação dos tratamentos por meio do teste de *Kruskal Wallis*, não ocorreram diferenças entre os valores de pH, temperatura e turbidez ($p > 0,05$), mas na condutividade, cor e DQO os resultados se diferenciaram.

Os processos de fotocatalise para ambos os tratamentos, de uma maneira geral, não

apresentaram redução significativa nos parâmetros analisados, mas sim um aumento. Ferreira e Daniel (2005) também observaram aumento em parâmetros como pH, cor, turbidez associando este efeito ao aumento da concentração do efluente pela perda de H₂O por evaporação, em vista da elevada temperatura. O mesmo também pode ocorrer para DQO.

Em relação a temperatura, em ambos os tratamentos, não ocorrem diferenças, a variação dos valores apresentados ocorreu simplesmente pela medição dos parâmetros em diferentes períodos, antes de alcançar a temperatura ambiente.

Somente a condutividade, no caso da fotocatalise com TiO₂ em suspensão, apresentou uma redução mínima. Ribeiro *et al.* (2014) associa que a redução de condutividade na solução pode estar associada a combinação de íons presentes em seu meio, resultando na formação de substâncias voláteis, fato este que pode também ter sido favorecido pelo aumento da temperatura.

Maus, Costa e Righes (2009) afirmam que na fotocatalise, o aumento de condutividade no efluente é indicativo de mineralização de parte da matéria orgânica, convertida em inorgânica, aumentando a quantidade de íons na solução e por consequência a condutividade. O fato deste efeito não ter ocorrido pode ser associado aos elevados valores de pH.

Na verdade, o pH pode ter sido o principal fator pelo qual não ocorreu a obtenção dos resultados comumente positivos encontrados na literatura, com alta remoção em aspectos de cor e DQO, por exemplo. Oliveira e Silveira (2011) explicam que o catalisador apresenta um valor de pH ótimo para ocorrer a remoção por fotocatalise, que no caso do TiO₂ seria um valor entre 5,6 e 6,4. Os autores afirmam que em pH mais ácido, o impacto no processo de adsorção/dessorção do catalisador é mais positivo e eficiente para degradação.

Buth, Moro e Lansarin (2009) explicam que para o TiO₂ em solução com pH superior a 6,8 a superfície do catalisador fica carregada negativamente e a interação junto a molécula do poluente pode ser comprometida, caso apresentar a mesma carga negativa de forma que ocorre repulsão das moléculas orgânicas e para com os sítios ativos do adsorvente, diminuindo seu rendimento. Lima *et al.* (2014) afirma o mesmo princípio e observa uma maior remoção de características como cor em função de um pH mais ácido como 4,0.

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 H₂SO₄ (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.

No caso deste parâmetro, em relação aos tratamentos, não ocorreram diferenças significativas e por conta de serem valores elevados, próximos a 8,0 o processo de degradação pode ter sido comprometido, não resultando na remoção de valores de DQO e cor, por exemplo.

Outros fatores também podem ter afetado a fotocatalise aplicada, como propõe Buth, Moro e Lansarin (2009) e Schneider *et al.* (2014), a concentração do catalisador no efluente também pode ser um problema, pois o excesso do mesmo no meio reacional aumenta a opacidade do fluido e bloqueia a radiação sob as partículas submersas, impedindo sua ativação pela fonte luminosa, no caso, a lâmpada.

Guz e Rodrigues (2016) constataam que o excesso de catalisador não possibilita um processo mais eficiente e ocasiona aumento de turbidez no meio dificultando a penetrabilidade de radiação e diminuindo a foto-ativação do catalisador.

Os autores citados aplicaram valores de 0,03; 0,1 e 0,3 à 0,8 g/L de TiO_2 para os efluentes em seus experimentos, relativamente muito inferiores aos empregados neste artigo. Gonzaga e Coelho (2005) aplicaram concentrações de 1 à 2,5 g/L de TiO_2 em lixiviado “velho” do aterro e obtiveram valores pequenos de remoção de DQO mesmo com a correção do pH, se comparado aos comumente encontrados na literatura.

Foi observado este excesso por um aumento de opacidade visível no efluente tratado e um acúmulo do catalisador no fundo dos béqueres neste experimento. No caso do tratamento com o bioissorvente também foi constatado aumento de todos os parâmetros, mas superior ao tratamento TiO_2 S em relação aos parâmetros de cor, turbidez e DQO, considerando o teste estatístico e os valores das Tabelas 1 e 2. Em relação a turbidez os valores superiores podem ocorrer pela presença não só do catalisador, mas também do bioissorvente em meio a solução com agitação constante.

Além disso, como já abordado uma das questões que pode ter favorecido o aumento de todos os parâmetros foi a evaporação das amostras e aumento da concentração do efluente. Contudo, por ser um adsorvente orgânico o aumento de DQO e cor no tratamento pode ser decorrente da matéria orgânica em sua composição que em contato com o efluente sob agitação constante foi liberada.

Ströher *et al.* (2012) também observou aumento de DQO ao empregar bagaço de laranja como adsorvente em efluente têxtil, justificando este aumento pelo fato do adsorvente ser constituído basicamente de matéria orgânica e, quando em contato com o fluido por um intervalo de tempo, se degradou liberando esta matéria para o meio.

Isto pode ser levado em conta, visto que a farinha de casca de banana também é um adsorvente orgânico, e apesar do tempo de contato ser pequeno (120 minutos), a exposição ao aumento de temperatura também pode ter favorecido esta questão. Martins *et al.* (2015) observa liberação de água e início de decomposição térmica em farinha de casca de banana de 23° à 50° C, temperatura esta que pode ser alcançada na câmara de fotocatalise.

Em relação a estes e outros parâmetros, alguns autores empregam e até sugerem a sucessiva lavagem dos bioissorventes com água destilada ou deionizada, antes de sua aplicação e até mesmo ácidos, como pré-tratamento para remoção de impurezas nos sítios ativos e compostos destes bioissorventes que podem ocasionar as alterações negativas observadas neste experimento.

Silva *et al.* (2013) e Santos, Pires e Frankenberg (2013) observaram a redução de parâmetros de DQO e cor, além de outros parâmetros após sucessivas lavagens com água deionizada em diferentes bioissorventes para adsorção de íons metálicos em diferentes efluentes. Estes processos não foram realizados neste estudo buscando a viabilidade da aplicação do bioissorvente sem tratamento químico prévio.

5. Conclusões

Os parâmetros físico-químicos analisados possibilitaram inferir que o lixiviado coletado do aterro de Campo Mourão encontra-se em fase metanogênica.

O aumento da concentração dos parâmetros do lixiviado após o tratamento com a fotocatalise heterogênea pode ter ocorrido em função da perda de H_2O por evaporação das amostras. A redução de condutividade no tratamento com TiO_2 S pode estar relacionada a volatilização de alguns compostos do lixiviado.

Foi constatado que a ineficiência da fotocatalise aplicada e a não redução dos parâmetros, principalmente cor e DQO, pode ter ocorrido principalmente em função dos valores elevados

de pH e a quantidade do catalisador utilizada. Para resolução desta questão considera-se necessário o ajustamento do pH para valores inferiores e a utilização de uma menor quantidade de catalisador para tratar o lixiviado.

O tratamento TiO₂ B apresentou um aumento superior dos parâmetros de DQO, cor e turbidez em relação ao tratamento com TiO₂ S, pelo fato do adsorvente ser constituído de grande quantidade de matéria orgânica e não ter passado por pré-tratamento para redução.

O estudo realizado neste artigo serviu como base para entender a importância de determinadas condições para obter resultados satisfatórios em processos com fotocatalise heterogênea. Foi possível observar também que a aplicação do biossorvente proposto no tratamento do efluente é passível de pré-tratamento para se tornar viável.

Vale destacar que o volume de dados e as condições do experimento não possibilitam inferir que o biossorvente proposto apresenta efeitos negativos em relação a fotocatalise e ao catalisador utilizado, sendo necessários estudos posteriores com o pH controlado, a lavagem do pó biossorvente e um maior numero de amostras para tal.

Referências

ACHAK, M.; HAFIDI, A.; OUZZANI, N.; SAYADI, S.; MANDI, L. Low cost biosorbent “banana peel” for the removal of phenolic 574 compounds from olive mill wastewater: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 166, 2009, p. 117 – 575 125.

AL-QAHTANI, K. M. Water purification using different waste fruit cortexes for the removal of heavy metals. *Journal of Taibah 582 University for Science*. v. 10, p. 700 – 708, 2016.

ANWAR, J.; SHAFIQUE, U.; UZ-ZAMAN, W.; SALMAN, M.; DAR, A.; ANWAR, S. Removal of Pb(II) and Cd(II) from water by adsorption on peels of banana. *Bioresource Technology*. vol. 101, p. 1752–1755, 2010.

AYRES, M.; AYRES JR., M. PH. D.; AYRES, D. L.; SANTOS, A. A. S. Bioestat: Aplicações estatísticas nas áreas das ciências bio-médicas. 5 ed. Pará, 2007.

BASSANI, F.; TAVARES, C. R. G. Monitoramento do lixiviado do aterro controlado de Maringá, Paraná, e avaliação de tratabilidade com coagulantes naturais, radiação ultravioleta (UV) e ozônio. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Urbana, Universidade Estadual de Maringá, 2010. Disponível em: < <http://livros01.livrosgratis.com.br/cp147241.pdf> > Acesso em: 10 jul. 2017.

BATISTA, G.; CERVANTES, T. N. M.; MOORE, G. J.; SANTANA, H. Fotocatalise aplicada no estudo da descoloração e remoção da DQO dos percolados de aterro sanitário. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, vol. 35, n. 2, p. 121–130, 2014.

BONIOLO, M. R.; YAMAURA, M. Biossorção de Urânio nas cascas de banana. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) - Autarquia associada a Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, 2008. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-19082009-155206/pt-br.php>> Acesso em: 22 jun. 2017.

BONIOLO, M. R.; YAMAURA, M.; MONTEIRO, R. A. Biomassa residual para remoção de íons urânio. *Química Nova*, vol. 33, n. 3, p. 547–551, 2010.

BORA, L. VOL.; MEWADA, R. K. Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment Fundamentals, mechanisms and parametric review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. vol. 76, p. 1393–1421, 2017.

BORGES, S. S.; XAVIER, L. P. S.; SILVA, A. C.; AQUINO, S. F. Imobilização de dióxido de titânio em diferentes materiais suporte para o emprego em fotocatalise heterogênea. *Química Nova*, vol. 39, n. 7, 2016.

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 jul. 2017.

CHEN, J.; QIU, F.; XU, W.; CAO, S.; ZHU, H. Recent progress in enhancing photocatalytic efficiency of TiO₂-based materials. 616 *Applied Catalysis A: General*, v. 495, p. 131–140, 2015.

- DIAS, A. L. S.; LANGE, L. C.** Análise de desempenho de lagoas de estabilização empregadas para tratamento de lixiviados de aterros sanitários. 2012. Dissertação (Mestrado em saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos), Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012. Disponível em: <<http://www.smarh.eng.ufmg.br/defesas/998M.PDF>> Acesso em: 11 jul. 2017.
- FERREIRA, I. VOL. L.; DANIEL, L. A.** Fotocatálise heterogênea com TiO_2 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 jul. 2017.
- FOUL, A., AZIZ, HA., ISA, MH.; HUNG, Y-T.** Primary treatment of anaerobic landfill leachate using activated carbon and limestone: batch and column studies. *Waste Management*, vol. 44, n. 3/4, New York, p. 282-298, 2009.
- FRANCO, C. C.; CASTRO, M. M.; WALTER, M. E.** Estudo das cascas de banana das variedades prata, caturra e maçã na biossorção de metais pesados gerados pelos efluentes dos laboratórios do centro universitário de belo horizonte. *e-xacta*, vol. 8, n. 1, Belo Horizonte, p. 99-115, 2015.
- FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. A.** TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*. VOL. 63, p. 515 – 582, 2008.
- GONZAGA, K. A.; COELHO, M. G.** Estudo da eficiência da fotocatálise heterogênea com TiO_2 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: 24 jul. 2017.
- GUZ, R.; RODRIGUES, M. B.** Associação de sistema biológico do tipo lodo ativado com reatores air lift e fotocatálise heterogênea com TiO_2 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: 23 jul. 2017
- HASSAN, M.; ZHAO, Y.; XIE, B.** Employing TiO_2 photocatalysis to deal with landfill leachate: Current status and development. *Chemical Engineering Journal*. vol. 285, p. 264–275, 2016.
- HEGEDUS, P.; SZABÓ-BÁRDOS, E.; HORVÁTH, O.; SZABÓ, P. HORVÁTH, K.** Investigation of a TiO_2 photocatalyst immobilized with poly(vinyl alcohol). *Catalysis Today*. vol. 284, p. 179–186, 2017.
- HYPOLITO, R.; EZAKI, S.** Íons de metais pesados em sistema solo-lixo-chorume-água de aterros sanitários da região metropolitana de São Paulo-SP. *Águas Subterrâneas*, vol. 20, n. 1, 2006.
- JNR, M. H.; SPIFF, A. I.** Effects of temperature on the sorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} from aqueous solution by *Caladium bicolor* (Wild Cocoyam) biomass. *Electronic Journal of Biotechnology*. vol.8, n.2, 2005.
- KANAKARAJU, D.; KOCKLER, J.; MOTTI, C. A.; GLASS, B. D.; OELGEMÖLLER, M.** Titanium dioxide/zeolite integrated photocatalytic adsorbents for the degradation of amoxicillin. *Applied Catalysis B: Environmental*. vol. 166–167, p. 45–55, 2015.
- KAWAHIGASHI, F.; KURODA, E. K.** Aplicabilidade de pós-tratamento de lixiviado de aterro sanitário por adsorção em carvão ativado granular e avaliação ecotoxicológica. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) - Programa de Pós-graduação em engenharia de edificações e saneamento, Centro de tecnologia e Urbanismo, Universidade Estadual de Londrina, 2012. Disponível em: <<http://www.uel.br/pos/engdes/dissertacoes/80.pdf>> Acesso em: 10 jul. 2017.
- KIM, D. S.; KWAK, S-Y.** The hydrothermal synthesis of mesoporous TiO_2 with high crystallinity, thermal stability, large surface 668 area, and enhanced photocatalytic activity. *Applied Catalysis A: General*, v. 323, p. 110–118, 2007.
- LIMA, G. G. C.; LIMA, C. A. P.; VIEIRA, F. F.; SILVA, E. M.** Estudo comparativo da aplicação de nanopartículas de TiO_2 e ZnO na descoloração fotocatalítica de uma solução de corante empregando radiação UV artificial. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, vol.9, n. 1, p. 22–27, 2014.

- LIU, C.; NGO, H. H.; GUP, W.; TUNG, K.** Optimal conditions for preparation of banana peels, sugarcane bagasse and watermelon rind in removing copper from water. *Bioresource Technology*. vol. 119, 2012, p. 349-354, 2012.
- LÔBO, E.; M. P. S.** Estudo comparativo das características dos líquidos percolados gerados no Aterro Metropolitano – PB e Aterro de Muribeca – PE. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco, 2006. Disponível em: <http://repositorio.ufpe.br/bitstream/handle/123456789/5783/arquivo6600_1.pdf?sequence=1&isAllowed=y> Acesso em: 05 jul. 2017
- MA, R.; WANG, X.; HUANG, J.; SONG, J.; ZHANG, J.; WANG, X.** Photocatalytic degradation of salicylic acid with magnetic activated carbon-supported F-N codoped TiO₂ under visible light. *Vacuum*. vol. 141, p. 157–165, 2017.
- MARTINS, W. A.; OLIVEIRA, A. M. B. M.; MORAIS, C. E. P.; COELHO, L. F. O.; MEDEIROS, J. F.** Reaproveitamento de resíduos agroindustriais de casca banana para tratamento de efluentes. *Revista Verde*, vol. 10, n.1, p. 96–102, 2015.
- MAUS, VOL. W.; COSTA, A.B.; RIGUES, A. A.** Tratamento do lixiviado de aterro de resíduos sólidos urbanos por processo fenton. *Tecno-lógica*, vol.13, n.1, p. 52-59, 2009.
- MEHRJOUEI, M.; MÜLLER, S.; MÖLLER, D.** A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and 693 wastewater. *Chemical Engineering Journal*. v. 263, p. 209 – 219, 2014.
- METCALF & EDDY, Inc.** Wastewater Engineering treatment Disposal Reuse. 3. ed. New York, McGraw - Hill Book, 1815 p., 1991.
- MOHAMMED, R. R.; CHONG, M. F.** Treatment and decolorization of biologically treated Palm Oil Mill Effluent (POME) using 699 banana peel as novel biosorbent. *Journal of Environmental Management*. v. 132, p. 237 - 249, 2014.
- MORAES, L. A. R. ; AZEVEDO, E. B.** Aplicação da fotocatalise heterogênea para degradação de corantes de uma indústria de cosméticos. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75132/tde-26072010-133617/pt-br.php>> Acesso em: 21 jul. 2017
- NAWI, M. A.; ZAIN, S. Md.** Enhancing the surface properties of the immobilized Degussa P-25 TiO₂ for the efficient 711 photocatalytic removal of methylene blue from aqueous solution. *Applied Surface Science*. v. 258, p. 6148 – 6157, 2012.
- 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*. vol. 7, n. 12, p. 91 - 104, 2011.
- OYEWO, O. A.; ONYANGO, M. S.; WOLKERSDORFER, C.** Application of banana peels nanosorbent for the removal of 717 radioactive minerals from real mine water. *Journal of Environmental Radioactivity*. v.164, p. 369 – 376, 2016.
- PANIAGUA, C. E. S; COELHO, N. M. M.** O uso da farinha da casca de banana in natura e quimicamente modificada com tiosemicarbazida na adsorção de arsênio, antimônio e selênio. 2015. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, 2015. Disponível em: < <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/17437/1/UsoFarinhaCasca.pdf>> Acesso em: 23 jun. 2017.
- PILLAI, S. S.; DEEPA, B.; ABRAHAM, E.; GIRIJA, N.; GEETHA, P.; JACOB, L.; KOSHY, M.** Biosorption of Cd(II) from aqueous solution using xanthated nano banana cellulose: Equilibrium and kinetic studies *Ecotoxicology and Environmental Safety*. v. 98, p. 352 – 360, 2013.
- RENOU, S.; GIVAUDAN, J. G.; POULAIN, S.; DIRASSOUYAN, F.; MOULIN, P.** Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 150, n. 3, p. 468 - 493, 2008.
- RIBEIRO, J. P.; ARAÚJO, D. S.; SOUSA, F. W.; CORREIA, L. M.; FILHO, N. S. M.; NASCIMENTO, R. F.** Uso do processo H₂O₂/UV - Adsorção no tratamento de efluente têxtil. *Revista DAE*, ed. 183, n. 1410, 2010.
- RIGUETTI, P. F.; CARDOSO, C. A. L.; CAVALHEIRO, A. A.; LENZI, E.; FIORUCCI, A. R.; SILVA, M. S.** Manganese, zinc, cadmium, lead, mercury and chromium in leachate from a landfill in Dourados, MS, Brazil. *Revol. Ambient. Água*, vol.10, n.1, 2015.

SANTOS, A. A.; SOBRINHO, M. A. M. Avaliação de um sistema alternativo utilizando Wetland construído como pós-tratamento de lixiviado de reator UASB. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Programa de pós-graduação em engenharia civil, Universidade Federal de Pernambuco, 2012. Disponível em: <<http://repositorio.ufpe.br:8080/bitstream/handle/123456789/10482/Tese%20Aldecy%20Santos.pdf?sequence=1&isAllowed=y>> Acesso em: 06 jul. 2017.

SANTOS, F. A.; PIRES, M. J. R.; FRANKENBERG, C. L. C. Desempenho e conformidade de biossorventes produzidos a partir de resíduos florestais e sua aplicação no tratamento de cromo de efluente industrial de galvanoplastia. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Programa de pós-graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013. Disponível em: < <http://repositorio.pucrs.br/dspace/bitstream/10923/5496/1/000451351-Texto%2BCompleto-0.pdf> > Acesso em: 21 jul. 2017.

SCHNEIDER, M. VOL.; ROSA, M. F.; LOBO, VOL. S.; BARICCATTI, R. A. Degradação fotocatalítica de bentazona com TiO₂. Engenharia Sanitária e Ambiental. vol. 19, n. 1, 2014.

SHAN, A. Y.; GHAZI, T. I. M.; RASHID, S. A. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. Applied Catalysis A: General, vol. 389, p. 1–8, 2010.

SHEN, Y.; YU, X.; LIN, W.; ZHU, Y.; ZHANG, Y. A facile preparation of immobilized BiOCl nanosheets/TiO₂ arrays on FTO with 766 enhanced photocatalytic activity and reusability. Applied Surface Science. v. 399, p. 67–76, 2017.

SILVA, E. L.; MENEZES, E. M. Metodologia da Pesquisa e Elaboração de Dissertação. 4 ed. Florianópolis, 2005. Disponível em: <https://projetos.inf.ufsc.br/arquivos/Metodologia_de_pesquisa_e_elaboracao_de_teses_e_dissertacoes_4ed.pdf> Acesso em: 29 jul. 2017

SILVA, M. S. P.; RAULINO, G. S. C.; VIDAL, C. B.; LIMA, A. C. A.; NASCIMENTO, R. F. Influência do método de preparo da casca do coco verde como biossorvente para aplicação na remoção de metais em soluções aquosas. Revista DAE. ed. 193, n. 1498, 2013.

SOUTO, G. D. B.; POVINELLI, T. J. Lixiviado de aterros sanitários brasileiros – estudo de remoção de nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2009. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-19022009-121756/pt-br.php>> Acesso em: 04 jul. 2017.

STRÖHER, A. P.; MENEZES, M. L.; FIORENTIN, L. D.; PEREIRA, N. C. Utilização do bagaço de laranja no tratamento de efluente proveniente da lavagem de jeans. e-xacta, vol. 5, n. 1, p. 27 - 37, 2012.

TRIBUNA DO INTERIOR. Aterro Sanitário está “afundado” no lixo. Campo Mourão, 2010. Disponível em: <<https://www.tribunadointerior.com.br/noticia/aterro-sanitario-esta-afundando-no-lixo>> Acesso em: 10 jul. 2017.

VAGHETTI, J. C. P.; LIMA, E. C. Utilização de biossorventes para remoção de efluentes aquosos contaminados com íons metálicos. 2009. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/17482/000709030.pdf?sequence=1>> Acesso em: 22 jun. 2017.

XIONG, L.; SUN, W.; YANG, Y.; CHEN, C.; NI, J. Heterogeneous photocatalysis of methylene blue over titanate nanotubes: 797 Effect of adsorption. Journal of Colloid and Interface Science. v. 356, p. 211–216, 2011.

YANG, G. C. C.; LI, C. J. Tubular TiO₂/Al₂O₃ composite membranes: preparation, characterization, and performance in 800 electrofiltration of oxide-CMP wastewater. Desalination. v. 234, p. 354–361, 2008.