

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

NICOLY MILHARDO LOURENÇO NOHARA

Estudo da mistura de TiO_2 e ZnO em matriz polimérica para aplicação em
fotocatálise heterogênea solar de lixiviado de aterro sanitário

Lorena
2022

NICOLY MILHARDO LOURENÇO NOHARA

Estudo da mistura e dispersão de TiO_2 e ZnO em matriz polimérica para aplicação em fotocatalise heterogênea solar de lixiviado de aterro sanitário

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na área de concentração de Novos Produtos e Processos.

Orientador: Prof. Dr. Helcio José Izario Filho

Versão Corrigida

Lorena

2022

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTES
TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA
FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Nohara, Nicolý Milhardo Lourenço

Estudo da mistura de TiO₂ e ZnO em matriz
polimérica para aplicação em fotocatalise heterogênea
solar de lixiviado de aterro sanitário / Nicolý
Milhardo Lourenço Nohara; orientador Helcio José
Izário Filho - Versão Corrigida. - Lorena, 2022.
124 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós
Graduação em Engenharia Química na Área de
Desenvolvimento de Produtos e Processos) - Escola de
Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.
2022

1. Lixiviado. 2. Substâncias húmicas. 3.
Fotocatalise heterogênea. I. Título. II. Izário
Filho, Helcio José, orient.

Dedico este trabalho à minha mãe, Lucymara; e ao meu pai, André (*in memoriam*) por me construírem como ser humano e incentivarem a lutar pelos meus sonhos.

Ao meu marido, Evandro, por ser meu grande amor e me incentivar em tudo o que faço.

Ao meu filho André, minha razão de viver.

AGRADECIMENTOS

Ao meu marido, Evandro, pelo companheirismo, amizade e amor; por acreditar em mim e me incentivar todos os dias a ser alguém melhor.

Ao meu filho André, que é minha maior alegria e razão de viver.

Ao meu enteado, Enrico, por me ensinar o amor mais puro e me preparar para ser mãe; por tornar nossos dias mais coloridos e divertidos.

A minha mãe, Lucymara, pela amizade e amor; por acreditar em mim e tornar a mulher que sou.

Aos demais familiares e amigos, pela amizade, companheirismo e paciência nos dias de luta.

Agradeço especialmente ao meu orientador, Prof. Dr. Helcio José Izário Filho, pela oportunidade de realizar este trabalho; pela paciência, consideração e dedicação e, principalmente, por ser um exemplo de profissional para mim e meus colegas.

Aos meus companheiros de laboratório, Brandão, Gabriel e Mariana, pela convivência, paciência e auxílio.

Aos Profs. Dr. Fernando Vernilli Junior, Dr. Marco Aurélio Kondracki de Alcântara, Dr. Leandro Gonçalves de Aguiar, Dr. Adriano Siqueira, Dra. Daniela Helena Pelegrini Guimarães, pelos ensinamentos e auxílios durante o desenvolvimento da dissertação.

Ao Prof. Dr. Ricardo Vieira, pelas considerações e sugestões na banca do Exame de Qualificação.

Ao Dr. Marcos Fernandes de Oliveira, pela disponibilidade em auxiliar e tirar dúvidas sobre pigmentos e tintas.

Aos estudantes Michel Sarto, Matheus Vernilli, Denis de Barros, pelos auxílios com as análises do material.

À Escola de Engenharia de Lorena, pela grande oportunidade de realização do Mestrado.

À Universidade de Taubaté, pela disponibilização dos laboratórios para realização de parte do trabalho da dissertação.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram com este trabalho e com minha formação acadêmica.

RESUMO

NOHARA, N. M. L. **Estudo da mistura de TiO₂ e ZnO em matriz polimérica para aplicação em fotocatalise heterogênea solar de lixiviado de aterro sanitário**. 2022. 124 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2021.

Processos de tratamento em *scale up* ainda são iminentes e impeditivos em função do custo e da dificuldade de oxidação de compostos de alta toxicidade e recalcitrantes. Uma tecnologia promissora para o tratamento de lixiviados é a fotocatalise heterogênea, um tipo de processo oxidativo avançado (POA) que pode utilizar a luz solar como fonte de irradiação. Dentre os semicondutores mais utilizados nesses processos, destacam-se o TiO₂ e o ZnO que, se utilizados em conjunto, promovem uma taxa de degradação de poluentes superior em relação a utilização em separado; além de atuarem na faixa de absorção de luz solar (UV-Vis). Uma forma de utilizar os semicondutores é fixando-os em um suporte estacionário, como é o caso das tintas que podem ser aplicadas em qualquer superfície (conforme especificações do fabricante). O presente trabalho teve como objetivo avaliar o efeito de três proporções químicas de ZnO-TiO₂ incorporadas a um verniz acrílico na degradação das principais funções orgânicas contidas no lixiviado (ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e huminas). Com o objetivo de avaliar a eficiência do processo fotocatalítico, foram estudados como parâmetros de processo (1) três composições mássicas do sistema binário (ZnO₃₅TiO₂, ZnO₅₆TiO₂ e ZnO₈₀TiO₂); (2) três faixas de pH do lixiviado, (a) ácido (4,5-5,0), (b) neutro (6,5-7,0) e (c) alcalino (7,5-8,0). O percentual de degradação das concentrações do ácido húmico, ácido fúlvico e humina foram avaliados por meio de ferramentas estatísticas. Os resultados apontaram para uma maior facilidade em degradar o ácido húmico pela mistura ZnO₈₀TiO₂ e em meio ácido (níveis -1 e -1), com a máxima em 79%. As amostras de ácido fúlvico e humina, por sua vez, tiveram melhor desempenho com a mistura ZnO₃₅TiO₂ em pH básico (níveis 1 e 1). De maneira geral, os resultados se justificam pelas diferenças estruturais de solubilidade e composição dessas moléculas, bem como da distribuição de cargas superficiais e sua relação com os pontos de carga zero das tintas obtidas, além dos tamanhos de partícula obtidos com o preparo do material. Conclui-se, portanto, que uma solução economicamente viável e única para o tratamento dessas substâncias ainda não é viável, sendo necessários mais estudos para otimização desses experimentos.

Palavras-chave: Lixiviado. Substâncias húmicas. Fotocatalise heterogênea.

ABSTRACT

NOHARA, N. M. L. **Study of the mixture of TiO₂ and ZnO in polymeric matrix for application in heterogeneous solar photocatalysis of landfill leachate.** 2022. 124 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2021.

Scale-up treatment processes are still imminent and preventive due to the cost and difficulty of oxidizing highly toxic and recalcitrant compounds. A promising technology for the treatment of leachate is heterogeneous photocatalysis, a type of advanced oxidative process (POA) that can use sunlight as a source of irradiation. Among the semiconductors most used in these processes, TiO₂ and ZnO stand out, which, if used together, promote a higher pollutant degradation rate compared to separate use; besides acting in the range of absorption of sunlight (UV-Vis). One way to use semiconductors is to fix them on a stationary support, as is the case of paints that can be applied to any surface (according to the manufacturer's specifications). The present work aimed to evaluate the effect of three chemical proportions of ZnO-TiO₂ incorporated into an acrylic varnish on the degradation of the main organic functions contained in the leachate (humic acids, fulvic acids and humines). In order to evaluate the efficiency of the photocatalytic process, three mass compositions of the binary system (ZnO₃₅TiO₂, ZnO₅₆TiO₂ and ZnO₈₀TiO₂) were studied as process parameters (1); (2) three pH ranges of the leachate, (a) acidic (4.5-5.0), (b) neutral (6.5-7.0) and (c) alkaline (7.5-8.0). The percentage of degradation of the concentrations of humic acid, fulvic acid and humine were evaluated using statistical tools. The results pointed to a greater ease in degrading humic acid when there is a predominance of TiO₂ in the composition and in an acid medium (levels -1 and -1), with the maximum in 79%. The samples of fulvic acid and humine, in turn, performed better with mixture 1 at basic pH (levels 1 and 1). In general, the results are justified by the structural differences in the solubility and composition of these molecules, as well as the distribution of surface charges and their relationship with the zero charge points of the paints obtained, in addition to the particle sizes obtained with the preparation of the material. It is concluded, therefore, that an economically viable and unique solution for the treatment of these substances is not yet feasible, and further studies are needed to optimize these experiments.

Keywords: Leachate. Humic substances. Heterogeneous photocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Modelo de estrutura molecular do ácido fúlvico.	26
Figura 2 – Modelo de estrutura molecular do ácido húmico.....	26
Figura 3 – Modelo de estrutura molecular da humina incluindo as ligações mais importantes para (a) uma humina derivada de glicose e (b) uma humina derivada de xilose.	26
Figura 4 – Esquema representativo de um semiconductor.....	31
Figura 5 – Estruturas cristalinas do TiO_2	36
Figura 6 – Estruturas cristalinas do óxido de zinco.	37
Figura 7 – Processo de nucleação, crescimento e coalescência até a formação de filmes finos contínuos.	39
Figura 8 – Diagrama de modelo de estrutura de filmes depositados proposto por Thornton em 1974.	41
Figura 9 – Esquema de um processo de DC magnetron sputtering reativo com $Ar:O_2$ para deposição de filmes finos de óxidos metálicos.	42
Figura 10 – Três estágios de secagem ou cura de uma matriz polimérica com pigmento.	45
Figura 11 – Microscopia Eletrônica de Varredura de uma pequena amostra de tinta acrílica preparada em uma proporção específica entre fotocatalisadores de TiO_2 e ZnO	47
Figura 12 – Reator PTC.	50
Figura 13 – Reator CPC em operação no Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.	50
Figura 14 – Desenho esquemático de um reator de leito fixo de película fina.	51
Figura 15 – Representação das etapas metodológicas do trabalho	53
Figura 16 – (a) Visão geral da câmara de processos assistidos a plasma instalada no Laboratório de Materiais e Ensaio do Departamento de Engenharia Mecânica da UNITAU e (b) dimensões da câmara em milímetros.	55
Figura 17 – (a) Porta-amostra com a caixa protetora; (b) sistema para produção de filmes finos contínuos, sem a caixa protetora; (c) câmara a plasma com o porta-amostras.....	55
Figura 18 – Processo de pré-sputtering para remoção dos contaminantes.....	57
Figura 20 – Equipamentos utilizados no preparo do material fotocatalítico. (a) moinho IKA a11 Basic; (b) moinho (vista em planta); (c) ultrassom	59
Figura 20 – Esquema sem escala com as dimensões em centímetros das quatro placas metálicas (idênticas).....	60
Figura 21 – Estrutura do Laboratório de Pintura montado para o presente trabalho. (a) Sistema de pintura, A: porta-amostra; B: carro-móvel com a pistola de pintura; C estrutura fixa. (b) Vista frontal do porta-amostras com uma placa de aço galvanizado de 750 x 250 x 0,5 mm, com as seis regulagens de altura. (c) Vista lateral do porta-amostras com as seis regulagens de altura e linha de referência...	61
Figura 22 – Esquema sem escala das passadas com a pistola de pintura sobre a placa de aço galvanizado, nas alturas 1 a 6, para completar uma camada.....	62
Figura 23 – Vista aérea do Aterro Sanitário de Cachoeira Paulista – SP.....	64
Figura 24 – (a) Poço de Captação de Líquidos Percolados (lixiviado). (b) Tanque Reservatório de Líquidos Percolados (lixiviado).	65
Figura 25 – Layout de um procedimento experimental referente à etapa de tratamento do chorume por fotocatalise heterogênea solar.....	66
Figura 26 – Estrutura e componentes de um sistema montado para o tratamento do lixiviado. Legenda: (A) dispersor de fluxo do lixiviado; (B) placa metálica; (C) calha direcionadora do lixiviado; (D) reservatório de lixiviado; (E) bomba centrífuga; (F) suporte de madeira.....	67
Figura 27 – Esquema do reator solar com $TiO_2 + ZnO$ fixados em placa.....	68
Figura 28 – Tubo de centrífuga evidenciando a separação de fases do ácido húmico (precipitado) e ácido fúlvico (sobrenadante) após a primeira centrifugação do preparo das amostras.	70
Figura 29 – Etapa 8 de preparação das amostras nos béqueres.....	71

Figura 30 – Etapa de digestão das amostras por aquecimento em uma chapa aquecedora. (a) início do processo. (b) final do processo.	71
Figura 31 – Gráfico de voltagem x corrente x taxa de deposição referente ao Teste 1 envolvendo o alvo de titânio e o gás argônio.	72
Figura 32 – (a) Gráfico de voltagem x corrente x taxa de deposição referente ao Teste 2 envolvendo o alvo de zinco e o gás argônio. (b) Gráfico de voltagem x corrente x temperatura referente ao Teste 2 envolvendo o alvo de zinco e o gás argônio.	73
Figura 33 – Gráfico de voltagem x corrente x taxa de deposição referente ao Teste 3 envolvendo o alvo de titânio e o gás argônio. (b) Gráfico de voltagem x corrente x temperatura referente ao Teste 3 envolvendo o alvo de titânio e o gás argônio.	74
Figura 34 – (a) Gráfico de voltagem x corrente x taxa de deposição referente ao Teste 4 (valores para o titânio). (b) Gráfico de voltagem x corrente x taxa de deposição referente ao Teste 4 (valores para o zinco).	74
Figura 35 – Gráfico de dispersão do percentual em massa dos semicondutores em função da corrente de entrada.	75
Figura 36 – Alvo metálico de zinco após o processo de envenenamento.	75
Figura 37 – Alvo metálico de zinco após processo de concentração de tensão e derretimento. (a) dentro da câmara de plasma. (b) evidenciando o ponto de concentração de tensão e as marcas esbranquiçadas que erodiram o alvo.	76
Figura 38 – Alvo de zinco após processo de solda e usinagem.	76
Figura 39 – Gráfico da correlação entre a taxa de deposição e o fluxo de gás oxigênio (%) referentes ao Teste 5.	77
Figura 40 – Gráfico de distribuição granulométrica das Misturas (pó) 1, 2 e 3 utilizadas no preparo das tintas.	78
Figura 41 – Micrografias obtidas via secção transversal por MEV das amostras de (a) tinta 1, (b) tinta 2, (c) tinta 3 e (d) tinta 4 das placas.	79
Figura 42 – Análise reológica (a) tinta 1, (b) tinta 2, (c) tinta 3 e (d) tinta 4.	81
Figura 43 – Resultados das análises de Espectroscopia de Emissão Atômica (EAA) por plasma indutivamente acoplado (ICP).	82
Figura 44 – Micrografia da tinta 1 com ampliação de (a) 40x, (b) 250x e (c) 100x.	83
Figura 45 – Micrografias da tinta 2 com ampliações de (a) 40x, (b) 180x e (c) 180 x.	84
Figura 46 – Micrografias da tinta 3 com ampliações de (a) 50x, (b) 100x e (c) 60x.	84
Figura 47 – Morfologia superficial do filme da tinta 4.	85
Figura 48 – MEV-EDS das amostras da tinta 1.	86
Figura 49 – MEV-EDS das amostras da tinta 2.	87
Figura 50 – MEV-EDS das amostras da tinta 3.	88
Figura 51 – MEV-EDS das amostras da tinta 4.	89
Figura 52 – Concentração média de fenóis nos ácidos húmicos para os experimentos 1 a 10 (medida indireta).	90
Figura 53 – Formação de subprodutos surfactantes durante a fotocatalise heterogênea solar no (a) experimento 5 e no (b) experimento 9.	91
Figura 54 – Parcelas residuais de ácido húmico.	95
Figura 55 – Plotagem de contorno do ácido húmico versus pH versus concentração de ZnO-TiO ₂	95
Figura 56 – Amostra de chorume após processos fotocatalíticos: (a) experimento 1 e (b) experimento 3.	96
Figura 57 – Concentração média dos experimentos 1 e 5 (duplicata) para ácido fúlvico e huminas (medida indireta).	97
Figura 58 – Gráfico de parcelas residuais (ANOVA) para o ácido fúlvico e huminas.	100
Figura 59 – Gráfico de efeitos principais para o ácido fúlvico e huminas.	100
Figura 60 – Gráfico de efeitos principais para o AF e huminas.	102

Figura 61 – Plotagem de contorno para o ácido fúlvico e huminas versus pH versus concentração de ZnO-TiO ₂	102
Figura 62 – Adsorção de contaminantes pelas Placas durante os experimentos fotocatalíticos.	103

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Possíveis origens dos íons comumente encontrados em lixiviado de aterros sanitários. .. 24

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação do lixiviado de aterros sanitários de acordo com as mudanças de composição em função.	24
Tabela 2 – Fatores e níveis (pontos mínimo, central e médio) (teóricos) do presente trabalho.	52
Tabela 3 – Planejamento de experimentos: variáveis do processo e respectivos níveis codificados. ...	52
Tabela 4 – Insumos utilizados na confecção do material fotocatalítico	58
Tabela 5 – Composições dos sólidos estudadas	59
Tabela 7 – Experimentos e respectivos agrupamentos (em dias) conforme composição da placa e pH.	67
Tabela 7 – Resultados obtidos para a análise reológica das tintas e ajustados pelo modelo de Herschel-Bulkley.	80
Tabela 8 – Concentração média de fenóis (mg C L ⁻¹) e desvios dos experimentos nos respectivos intervalos de tempo (min) de amostragem para o ácido húmico.	92
Tabela 9 – Percentuais de redução de AH na planilha de experimentos 2 ² na sequência das duplicatas e dos 2 pontos centrais, no tratamento de lixiviado por fotocatalise heterogênea em processo de batelada com reciclo.	93
Tabela 10 – Análise de variância a partir dos valores médios de redução percentual de AH da matriz 2 ² para o tratamento do lixiviado por processo fotocatalítico	93
Tabela 11 – Análise de variância dos resultados do planejamento fatorial 2 ² para AH.	94
Tabela 12 – Concentração média de fenóis e desvios dos experimentos nos respectivos intervalos de tempo de amostragem para o ácido fúlvico e huminas.	97
Tabela 13 – Percentuais de redução de AF e huminas na planilha de experimentos 2 ² na sequência das duplicatas e dos 2 pontos centrais, no tratamento de lixiviado por fotocatalise heterogênea em processo de batelada com reciclo.	99
Tabela 14 – Análise de variância a partir dos valores médios de redução percentual de AF e huminas da matriz 2 ² para o tratamento do lixiviado por processo fotocatalítico	101
Tabela 15 – Análise de variância dos resultados do planejamento fatorial 2 ² para AF e huminas. ...	101

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	OBJETIVOS	21
3	REVISÃO DA LITERATURA	22
3.1	RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS E OS ATERROS SANITÁRIOS	22
3.2	LIXIVIADO	23
3.2.1	Substâncias húmicas	25
3.3	LEGISLAÇÃO AMBIENTAL.....	28
3.4	TRATAMENTO DE LIXIVIADO.....	29
3.4.1	Processos Oxidativos Avançados	30
3.4.2	Fotocatálise Heterogênea.....	31
3.5	SEMICONDUCTORES APLICADOS A FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA ..	35
3.6	MATERIAIS FOTOCATALÍTICOS	38
3.6.1	Filmes Finos Nanoestruturados	39
3.6.1.1	Evaporação catódica reativa operando em corrente contínua.....	41
3.6.1.1.1	Filmes finos nanoestruturados obtidos pela técnica DC magnetron sputtering reativo com aplicação em fotocatalise heterogênea.....	44
3.6.2	Tintas acrílicas como suporte fotocatalítico	44
3.7	REATORES FOTOCATALÍTICOS	49
4	MATERIAIS E MÉTODOS	52
4.1	MATERIAIS FOTOCATALÍTICOS DE COMPOSIÇÃO MISTA DE TiO ₂ E ZnO	54
4.1.1	Determinação das condições operacionais do plasma e deposição dos filmes finos de TiO ₂ e ZnO no substrato polimérico	54
4.1.2	Análise dos filmes finos.....	58
4.1.3	Preparo do material fotocatalítico	58
4.1.4	Caracterização dos materiais obtidos.....	62
4.2	AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE DEGRADAÇÃO DO LIXIVIADO PELO MATERIAL FOTOCATALÍTICO OBTIDO	64
4.2.1	Coleta do lixiviado.....	64
4.2.2	Montagem e operação do reator fotocatalítico para tratamento do lixiviado	65
4.2.3	Caracterizações analíticas do lixiviado	68
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	72
5.1	MATERIAIS FOTOCATALÍTICOS DE COMPOSIÇÃO MISTA DE TiO ₂ E ZnO	72
5.1.1	Determinação das condições operacionais do plasma e deposição dos filmes finos de TiO ₂ e ZnO no substrato polimérico	72

5.1.2	Preparo do material fotocatalítico e aplicação da tinta por pistola de ar comprimido	78
5.1.2.1	Reologia.....	80
5.1.2.2	Espectrometria de emissão atômica utilizando plasma indutivamente acoplado..	81
5.1.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	82
5.2	AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE DEGRADAÇÃO DO LIXIVIADO PELO MATERIAL FOTOCATALÍTICO OBTIDO.....	89
5.2.1	Ácido húmico	90
5.2.2	Ácido fúlvico e huminas	96
6	CONCLUSÕES.....	104
	REFERÊNCIAS.....	106

1 INTRODUÇÃO

No Brasil, desde a publicação da Lei Federal 12.305/2010 (Política Nacional de Resíduos Sólidos), os resíduos sólidos urbanos (RSU) deveriam ter disposição final em aterros sanitários. Segundo os dados publicados pela ABRELPE (2020), em 2019 o índice per capita de geração de RSU nesse país foi de 379 kg hab⁻¹. No entanto, apenas 59,5% foram destinados aos aterros sanitários. Os aterros requerem a utilização de grandes espaços urbanos. Além disso, ocorre a geração de lixiviado; um líquido composto predominantemente por matéria orgânica natural (NOM) que, sem o devido tratamento e destino corretos, trazem inúmeros impactos ao meio ambiente (COSTA *et al.*, 2019). A toxicidade dos lixiviados de aterros é caracterizada pela sinergia entre diferentes poluentes orgânicos, além de terem alta alcalinidade, elevada concentração amoniacal e presença de substâncias húmicas (SHs), que são recalcitrantes e de difícil remoção por tratamentos convencionais (biológico) (MORAIS; SITORI; ZAMORA, 2004). As SHs correspondem a maior parcela presente na MON (50-90%) e são o resultado das interações entre pequenas moléculas e polímeros (ligações de van der Waals e pontes de hidrogênio) (GUO; LIU; WU, 2019), sendo classificadas em ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e huminas.

Os fenóis encontrados em substâncias húmicas de lixiviados de aterro podem ter origem em derivados de produtos têxteis ou petroquímicos e funcionam como disruptores endócrinos (SAID *et al.*, 2021). Além disto, processos convencionais de tratamento biológico não são suficientes para a remoção desses compostos, devido a recalcitrância e toxicidade (HAYATI *et al.*, 2018; SILVA *et al.*, 2017). Uma alternativa promissora é a utilização de processos oxidativos avançados (POA), sobretudo a fotocatalise heterogênea (SAID *et al.*, 2021), que tem se mostrado eficientes quando aplicados ao tratamento de lixiviados para remoção dessas substâncias consideradas recalcitrantes (LIU *et al.*, 2008; OMAR; AZIZ; STOLL, 2014; TURKTEN; BEKBOLET, 2021).

Atualmente, os principais esforços na área da fotocatalise estão sendo dedicados no desenvolvimento e formulação de novos materiais e o desenvolvimento de sistemas fotorreativos, tendo como objetivo final a utilização de luz solar como fonte de energia (MENG *et al.*, 2020). Um dos fatores que contribuem com um aumento da eficiência em processos fotocatalíticos é a combinação ou mistura de diferentes semicondutores aplicados em um determinado material (MUNGUTI; DEJENE, 2021; SUN *et al.*, 2018; TURKTEN; BEKBOLET, 2021; UPADHAYA; KUMAR; PURKAYASTHA, 2019; ZHA; NADIMICHERLA; GUO, 2015).

Os semicondutores, utilizados no processo fotocatalítico, podem estar em suspensão ou fixos sobre um suporte estacionário, sendo a última opção mais prática e econômica, eliminando a necessidade de filtração após a reação (CERVANTES; SANTANA; ZAIA, 2009; SÉRIO *et al.*, 2011; ZANROSSO; ROUSSOS; LANSARIN, 2018). A utilização de semicondutores especificamente na forma de filmes finos nanoestruturados é promissora, pois esses materiais apresentam alta estabilidade mecânica e potencial fotocatalítico (MOURÃO *et al.*, 2009; SINGH *et al.*, 2017). Quanto à técnica de deposição, a pulverização catódica reativa apresenta melhor eficiência aplicada à fotocatalise heterogênea quando comparada a outros processos de deposição física (LIAO *et al.*, 2006). Por outro lado, uma forma mais simples e promissora de obter esses materiais é pela incorporação dos semicondutores em tintas acrílicas (BATTISTI *et al.*, 2016; SAPATIERI; BALDISSARELLI; MOREIRA, 2017; SALVADORES; ALFANO; BALLARI, 2020).

Neste sentido, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o efeito de diferentes proporções químicas de ZnO-TiO₂ incorporadas e dispersas a um verniz acrílico na degradação das principais funções orgânicas contidas no chorume (ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e huminas).

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como principal objetivo avaliar a degradação das principais funções orgânicas contidas no chorume (ácido húmicos, ácido fúlvicos e huminas) por processo de fotocatalise heterogênea solar utilizando misturas binárias de ZnO e TiO₂. Como objetivos específicos, elenca-se:

- Confeccionar materiais de combinações binárias entre ZnO e TiO₂ diferentes (ZnO35TiO₂, ZnO56TiO₂ e ZnO80TiO₂);
- Analisar as características do material obtido em termos do potencial de aplicação em processos fotocatalíticos;
- Analisar a % de fenóis pela técnica de Folin Ciocalteu para quantificação indireta de ácido húmico, ácido fúlvico e huminas após o tratamento fotocatalítico heterogêneo;
- Estudar os efeitos principais e as interações entre as combinações binárias e faixas de pH (4,5-5,0; 6,0-6,5; 7,5-8,0) por meio de um planejamento de experimentos de 2² com réplicas em cada corrida e duplicata no ponto central.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS E OS ATERROS SANITÁRIOS

O conceito de resíduos sólidos é definido pela Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT na Norma Brasileira Regulamentadora (NBR) 10.004/2004:

Resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.

Seis anos depois, a Lei Federal 12305/2010, mais conhecida como a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), trouxe de maneira similar a definição sobre resíduos sólidos (art. 3º, XVI) substituindo o termo resíduos (início do parágrafo) por “material, substância, objeto ou bem descartado”. No art. 13, apresenta-se a classificação conforme a respectiva origem, sendo acrescentados os resíduos de construção civil, agrossilvopastoris, de transporte e de mineração. Os resíduos sólidos urbanos (RSU), objeto de interesse deste trabalho, por sua vez, referem-se aos domiciliares e de limpeza urbana (art. 13, alíneas “a” e “b”). O gerenciamento ou gestão destes RSU devem seguir a seguinte ordem de prioridade: não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento e disposição final ambientalmente adequada (art. 9º). Uma das formas de disposição final ambientalmente adequadas de RSU indicada pela ABNT NBR 8419/1992 é o depósito em aterros sanitários, que devem compactar esses resíduos em menor área e volume possíveis com o objetivo de mitigar os impactos ao meio ambiente e à saúde pública (MACHADO, 2015).

Os países da União Europeia produzem, em média, cerca de 482 kg hab⁻¹ de RSU anualmente, sendo que, entre 2012 e 2014, a destinação final mais utilizada foi a incineração (MINELGAITÊA; LIOSKIENË, 2019; SCARLAT; FAHL; DALLEMAND, 2019). Desde 2016, grandes investimentos têm sido direcionados para a construção de plantas de reaproveitamento energético dos gases de efeito estufa (GEE) gerados pela incineração dos RSU na Europa. Os mesmos autores apontam ainda que é previsto até 2030 um aumento de 27% no investimento em energias renováveis, de acordo com o Quadro de Políticas Climáticas e Energéticas de 2030. Comparando o cenário europeu como brasileiro, há muito ainda o que ser feito. Segundo o Panorama apresentado pela Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE, 2019), o Brasil gerou 79 milhões de toneladas de RSU em 2018, representando uma geração de 380 kg por habitante ao ano, o que representa um

índice de 1,041 per capita; e, desses, apenas 59,5% foram destinados aos aterros sanitários que, não necessariamente, fizeram reaproveitamento energético (ABRELPE, 2019). Desta maneira, os 40,5% restantes foram destinados incorretamente em lixões ou aterros controlados por 3.001 municípios (ABRELPE, 2019). A ABRELPE (2019) explica ainda que a região sudeste concentra 1.668 municípios e é a maior em número de habitantes do país e, por consequência, a que mais gera resíduos e a que mais coleta. Em 2018, o Sudeste brasileiro gerou cerca de 108.063 ton dia⁻¹ de RSU, das quais 98,1% foram coletadas; e, dessas, apenas 27% tiveram destinação ambientalmente incorreta (aterros controlados ou lixões) (ABRELPE, 2019).

Neste mesmo raciocínio, o Estado São Paulo é o mais populoso estado brasileiro e o detentor do maior produto interno bruto (PIB) do país, e, paralelamente, o maior gerador de RSU no Brasil (SPINOLA; ANDRADE; NASCIMENTO, 2017). Segundo o Plano de Resíduos Sólidos do Estado de São Paulo da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2014), os índices de geração per capita em função das faixas populacionais comprovam que o número de habitantes em cada região interfere diretamente na quantidade de RSU gerada: municípios com até 25.000 habitantes tem um índice de 0,7; municípios com 25.001 até 100.000 habitantes tem um índice de 0,8; municípios com 100.001 até 500.000 tem um índice de 0,9; e municípios com mais de 500.000 possuem um índice de geração per capita de 1,1. A região do Vale do Paraíba no Estado de São Paulo concentra 2,5 milhões de habitantes, segundo estimativa do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) para 2017. Adotando-se o índice de 1,1 para toda a região do Vale do Paraíba, é possível estimar em 2,75 milhões de kg per capita.

3.2 LIXIVIADO

A decomposição dos resíduos sólidos urbanos somada à percolação das águas pluviais em aterros sanitários leva à geração de um líquido altamente contaminado denominado lixiviado ou chorume (HASSAN; ZHAO; XIE, 2016; YAO, 2017). Esse líquido fétido de cor escura, contém matéria orgânica dissolvida (ácido graxo volátil e matéria orgânica mais refratária, como ácidos húmicos e fúlvicos), compostos inorgânicos (Quadro 1), metais pesados, compostos orgânicos xenobióticos (hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, pesticidas, etc.) e microorganismos indicadores de coliformes totais e termotolerantes (YAO, 2017). Um destaque maior deve ser dado aos ácidos húmicos e fúlvicos, pois representam a maior parcela da matéria orgânica contidas nos lixiviado, são os responsáveis pela sua coloração marrom e capazes de absorver outros poluentes orgânicos (ELMOUGI *et al.*, 2019). Cabe ressaltar que é o efeito

sinérgico entre essas substâncias que caracterizam sua toxicidade (MORAIS; SITORI; ZAMORA, 2004).

Quadro 1 – Possíveis origens dos íons comumente encontrados em lixiviado de aterros sanitários.

Íons	Origem
Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺	Material orgânico, entulhos de construção, cascas de ovos
PO ₄ ³⁻ , NO ₄ ³⁻ , CO ₃ ²⁻	Material orgânico
Hg ²⁺ , Mn ²⁺	Pilhas comuns e alcalinas, lâmpadas fluorescentes.
Cu ²⁺ , Fe ²⁺ , Sn ²⁺	Material eletrônico, latas, tampas de garrafas.
Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺	Baterias recarregáveis
Al ³⁺	Latas descartáveis, utensílios domésticos, cosméticos, embalagens laminadas em geral
Cl ⁻ , Br ⁻ , Ag ⁺	Tubos de PVC, negativos de filmes de raio x.
As ³⁺ , S ²⁻ , Cr ³⁺	Embalagens de tintas, vernizes, solventes orgânicos

Fonte: SEGATO; SILVA¹ (2000) apud ALVES; TEIXEIRA (2004)

A composição físico-química varia conforme as condições ambientais locais, o tempo de disposição, a forma de operação do aterro e a forma de despejo (MORAIS; SITORI; ZAMORA, 2004; SERAFIM *et al.*, 2003; HASSAN; ZHAO; XIE, 2016). O Quadro 1 informa os principais íons encontrados em lixiviados de aterro e suas possíveis origens (YAO, 2017).

Tabela 1 – Classificação do lixiviado de aterros sanitários de acordo com as mudanças de composição em função.

Parâmetro	Idade	Intermediário	Estável
Idade (anos)	< 5	5-10	> 10
pH	< 6,5	6,5 - 7,5	> 7,5
Biodegradabilidade	Importante	Médio	Baixo
Nitrogênio	0,1 - 0,2	-	-
Nitrogênio amoniacal	< 400	-	> 400
COT:DQO	< 0,3	0,3 - 0,5	> 0,5
Metais pesados	Baixo a médio	Baixo	Baixo
DBO ₅ :DQO	0,5 - 1,0	0,1 - 0,5	< 0,1
DQO	>10.000	4.000 - 10.000	< 4.000

Fonte: YAO, 2017.

Rocca² (2010) apud Sousa *et al.* (2015) compararam a DBO do lixiviado, que pode variar de 3 a 17 kg m⁻³, com a do esgoto sanitário, geralmente próxima de 0,3 kg m⁻³; ou seja, o nível de passividade do lixiviado pode ser de 10 a 56 vezes maior. Nos aterros ou lixões, deve-se ter atenção com a possibilidade de infiltração ou percolação de lixiviado, contaminando os solos e águas (subterrâneas ou superficiais) que, por consequência, bioacumulam em seres vivos. Segundo Almeida *et al.* (2004):

¹ SEGATO, L. M.; SILVA, C. L. Caracterização do chorume do aterro sanitário de Bauru. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 27., Porto Alegre, 2000. p.1-9.

² ROCCA, A. Parecer Técnico/CETESB/004/11/T sobre a Cava de Carapicuíba, São Paulo – SP, 2010. Disponível em: www.cetesb.sp.gov.br. Acesso em 02 out. 2018.

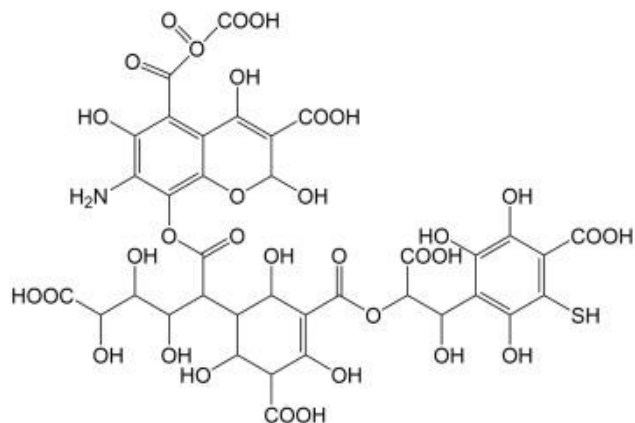
Compostos recalcitrantes ou refratários não são biodegradados pelos organismos normalmente presentes em sistemas biológicos de tratamento, nos usuais tempos de retenção hidráulica aplicados sendo, então, lançados nos corpos aquáticos receptores. Devido ao efeito de acumulação, podem atingir concentrações superiores à dose letal de alguns organismos, como invertebrados e peixes, levando à ocorrência de morte. Além disso, os efeitos cancerígenos e mutagênicos eventualmente podem ser observados em humanos como resultado da bioacumulação ao longo da cadeia alimentar.

Da mesma maneira, a destinação incorreta dos lixiviados às estações por tratamentos convencionais é preocupante, uma vez que sua composição é recalcitrante para esses tipos de processos (BRITO *et al.*, 2011; MORAIS; SITORI; ZAMORA, 2004) que podem ocasionar dentre vários problemas, a eutrofização; processo ocasionado pelo aumento de nutrientes (fósforo e nitrogênio) nos cursos d'água que culminam na mortandade de peixes e desequilibram o ecossistema local (NUVOLARI, 2003, p. 173).

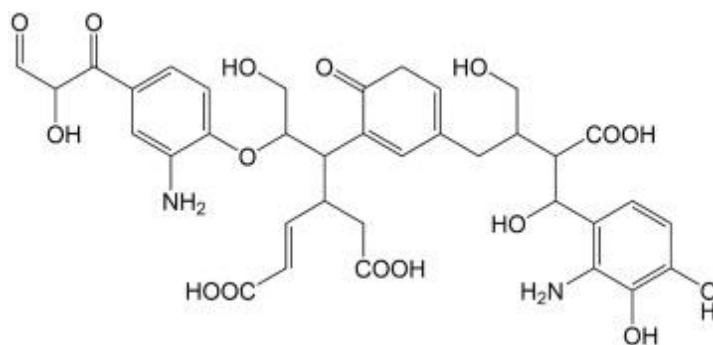
3.2.1 Substâncias húmicas

A degradação da matéria orgânica ou humificação é o processo no qual são originadas as substâncias húmicas (MCDONALD *et al.*, 2004). Essas, por sua vez, são constituídas por uma mistura de compostos de alta massa molecular com uma grande variedade de grupos funcionais que atuam sinergicamente com poluentes e variam conforme idade ou origem do material (KANG; SHIN; PARK, 2002; RAUEN; DEBACHER; SIERRA, 2002).

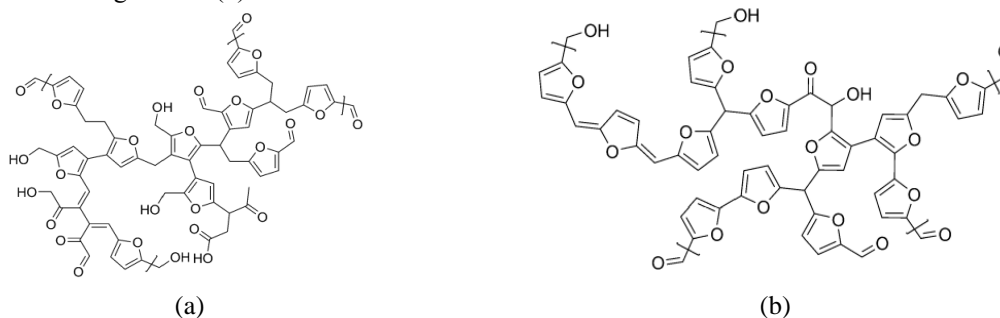
As substâncias húmicas são compostas por carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O), nitrogênio (N) e enxofre (S) e podem ser classificadas, conforme o nível de solubilidade, em: (a) ácidos fúlvicos, solúveis em água em qualquer pH; (b) ácidos húmicos, solúveis em água em pH alcalino; e (c) humina, insolúvel em meio aquoso (MCDONALD *et al.*, 2004; RAUEN; DEBACHER; SIERRA, 2002). Segundo Alvarez-Puebla, Valenzuela-Calahorro e Garrido (2006), diferentes modelos estruturais das substâncias húmicas têm sido publicadas nas últimas duas décadas para tentarem explicar as interações com outros poluentes. Os mesmos autores propuseram um modelo para o ácido fúlvico baseado no modelo do monômero de Temple-Northeastern-Birmingham (TNB) (Figura 1). Pope *et al.* (2010), por sua vez, apresentaram vários modelos para o ácido húmico, sendo apresentado apenas o TNB no presente trabalho (Figura 2). Para a humina, Zandvoort *et al.* (2013) apresentaram um modelo baseado em múltiplas técnicas de formação a partir de biomassa, uma delas derivada de glicose (Figura 3(a)) e outra de xilose (Figura 3(b)).

Figura 1 – Modelo de estrutura molecular do ácido fúlvico.

Fonte: Alvarez-Puebla *et al.* (2006).

Figura 2 – Modelo de estrutura molecular do ácido húmico.

Fonte: Pope *et al.* (2010).

Figura 3 – Modelo de estrutura molecular da humina incluindo as ligações mais importantes para (a) uma humina derivada de glicose e (b) uma humina derivada de xilose.

Fonte: Zandvoort *et al.* (2013).

Conforme observado nas Figuras 1 e 2 há uma predominância de ácidos carboxílicos, fenóis e aminas. A Figura 3, apesar de semelhante à 1 e 2, não possui grupo amina em sua composição. Os ácidos carboxílicos e os fenóis conferem a acidez desses compostos que interfere na solubilidade dessas substâncias em meio aquoso que, conseqüentemente, mudam suas estruturas (conformação e agregação) em função das condições da solução, sobretudo, em relação ao pH da solução (GUO; LIU; WU, 2019; XUE *et al.*, 2011; KLUČÁKOVÁ, 2018). Os

ácidos carboxílicos têm papel fundamental na especiação, transporte e deposição de íons metálicos e se dissociam em $\text{pH} > 4$ em soluções aquosas (IBRAHIM; EL-AAL, 2008; KLUČÁKOVÁ, 2018). Já os grupos fenólicos se dissociam em $\text{pH} > 8$ (KLUČÁKOVÁ, 2018).

Vithanage, Wijsekara e Mayakaduwa (2016) fizeram um estudo de isolamento, purificação e análise de carbono orgânico dissolvido (COD) de um lixiviado de um lixão a céu aberto de Gohagoda, no Sri Lanka. Destaca-se neste trabalho a distribuição das frações húmicas analisadas: 61% correspondeu às frações hidrofílicas e 39% às hidrofóbicas, sendo 22% de ácidos húmicos e 17% de ácidos fúlvicos. Não foi explicitada a porcentagem de humina na concentração. Segundo Cordeiro e Silva (2018), o COD corresponde a maior parcela de carbono orgânico total (COT) contido nesses meios que, por sua vez, é composta por substâncias hidrofílicas e hidrofóbicas (substâncias húmicas). As primeiras contêm carbonos alifáticos, ácidos carboxílicos, aminoácidos, açúcares, proteínas e carboidratos. Já as segundas são predominantemente compostas por anéis aromáticos, fenóis e ligações duplas conjugadas (CORDEIRO; SILVA, 2018).

No estudo publicado por Kang, Shin e Park (2002), foram comparados valores médios apresentados na literatura para o peso (%) dos AH e AF em amostras de água e solo com amostras de chorume de três aterros sanitários, com três idades diferentes: menor que 5 anos, entre 5 e 10 anos e maior que 10 anos. Os autores disseram ser difícil a previsão de uma tendência na composição de ácido húmico e ácido fúlvico em amostras de chorume; mas, por outro lado, puderam constatar que as amostras de chorume continham teores de carbono e hidrogênio maiores do que os encontrados na literatura. Além disto, apresentou-se que os ácidos húmicos tinham um conteúdo relativamente maior de compostos aromáticos do que os ácidos fúlvicos obtidos das mesmas fontes, assim como o observado pelo trabalho de Vithanage, Wijsekara e Mayakaduwa (2016).

A interação entre metais pesados e substâncias húmicas podem ser avaliadas por diferentes técnicas analíticas, dentre as quais a espectrometria de absorção atômica (EAA) e a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (*Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR*) são as mais utilizadas (BRYAN *et al.*, 2012; IBRAHIM; EL-AAL, 2008). Outras técnicas podem ser utilizadas de maneira complementar para confirmação de grupamento orgânicos presentes nas substâncias húmicas, como a ressonância magnética nuclear (RMN) e a espectroscopia de massas.

3.3 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

A primeira legislação brasileira a defender o meio ambiente sem citá-lo foi o Código das Águas, Decreto 24643/1934, no qual foi definido o direito de propriedade das águas pelo Estado, regulamentando o aproveitamento dos recursos hídricos, estabelecendo como prioritário o abastecimento público e reforçando a necessidade de se manter a sua qualidade (BRASIL, 1934). Seis anos depois, através do Decreto-lei 2848/1940, antigo Código Penal Brasileiro, estabeleceu-se no art. 271 a penalização de dois a cinco anos de prisão quem “corromper ou poluir água potável, de uso comum ou particular, tornando-a imprópria para consumo ou nociva à saúde” (BRASIL, 1940). Complementarmente, em 1960, através do Decreto 49974-A (Código Nacional da Saúde), foram apresentadas as regras para controle do lançamento de efluentes líquidos pelas indústrias e controle de qualidade do respectivo corpo receptor; e, ainda, os serviços de saneamento estariam sujeitos a orientação e fiscalização das autoridades sanitárias competentes.

A primeira legislação brasileira que conceituou o termo Meio Ambiente foi publicada em 1981, por meio da Lei Federal 6938 – a Política Nacional de Meio Ambiente (PNMA). No entanto, sua definição foi apresentada somente pela Constituição Federal de 1988, em seu artigo 5º, inciso LXXII. No art. 225, dispõe-se que:

Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao Poder Público e à coletividade o dever de defendê-lo e de preservá-lo para as presentes e futuras gerações.

Anos após o estabelecimento da Constituição, através da Lei Federal 9605/98, ficou caracterizado e regulamentado as sanções penais e administrativas para atividades e condutas lesivas ao meio ambiente. Destaca-se nesta lei, o art. 54: “causar poluição de qualquer natureza em níveis tais que resultem ou possam resultar em danos à saúde humana, ou que provoquem a mortandade de animais ou a destruição significativa da flora” gera punições nas esferas administrativa e penal.

Tratando-se especificamente da temática resíduos sólidos e em complementação à Constituição Federal, promulgou-se em 2010 a Lei Federal 12305 – Política Nacional de Resíduos Sólidos –, regulamentada pelo Decreto Federal 7404/10 e inspirada pela Lei Estadual 12300/06, da Política Estadual de Resíduos Sólidos (Estado de São Paulo). Foi nesta legislação brasileira em que se abordou diversos princípios do Direito Ambiental (art. 6º), importantes no

auxílio da interpretação da mesma, em conjunto com as definições (art. 3º), objetivos (art. 7º), disposições gerais (art. 4º) e os instrumentos (art. 8º).

Em relação à poluição pelo descarte incorreto de efluente e chorume (fora dos padrões estabelecidos em Lei após o tratamento), a Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) nº 430 de 2011, parágrafo único, traz que:

O lançamento indireto de efluentes no corpo receptor deverá observar o disposto nesta Resolução quando verificada a inexistência de legislação ou normas específicas, disposições do órgão ambiental competente, bem como diretrizes da operadora dos sistemas de coleta e tratamento de esgoto sanitário.

Sendo assim, após o tratamento e desde que obedeçam às condições e aos parâmetros da mesma lei, o chorume pode ser descartado em cursos d'água. Em relação a não obrigatoriedade de tratamento de algumas substâncias orgânicas persistentes (ex.: antibióticos e hormônios), aponta-se no art. 3º, II, que se deve “exigir tecnologia ambientalmente adequada e economicamente viável para o tratamento dos efluentes, compatível com as condições do respectivo corpo receptor”. Cabe ressaltar que, apesar das poucas ações políticas no espectro federal, estadual e municipal, ainda boa parte do lixiviado produzido no Estado de São Paulo é destinada à Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP) para o tratamento do chorume em estações de tratamento de efluentes, que utilizam predominantemente processos biológicos.

3.4 TRATAMENTO DE LIXIVIADO

O tratamento do lixiviado, necessário e preconizado em lei, pode ser do tipo biológico (aeróbio ou anaeróbio), físico ou químico. Atualmente, o biológico é o mais utilizado devido aos baixos custos de implantação e operação e a possibilidade de tratar grandes volumes; porém, possui algumas desvantagens, como a dificuldade de decompor ou destruir compostos recalcitrantes de alto peso molecular que podem se associar a outros compostos tóxicos, inibindo o tratamento biológico (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014; HASSAN; ZHAO; XIE, 2016; KLAUCK; BENVENUTI; RODRIGUES, 2014; LANGE *et al.*, 2006). Neste caso, o tratamento químico é indicado. O tratamento químico, por sua vez, possui alto custo – desde a concepção da infraestrutura até a operação – e necessita da aplicação de produtos químicos. Devido a grande variação na composição de lixiviados de aterro, não há uma solução generalizada de tratamento (HASSAN; ZHAO; XIE, 2016).

3.4.1 Processos Oxidativos Avançados

Os processos oxidativos avançados (POA) foram reconhecidos, a partir da década de 1970, como sendo um conjunto de técnicas capazes de promoverem transformações químicas em moléculas orgânicas complexas e recalcitrantes convertendo-as em substâncias mais simples (ex.: CO_2 e H_2O) por meio de reações de oxidação e redução – diferentemente do que ocorre em processos de tratamento biológico ou físico (absorção ou adsorção) – e representam uma das tecnologias mais promissoras para tratamento de águas residuárias (BRITO *et al.*, 2011; PARSONS, 2004; SALAZAR, 2009).

Conforme as fases, os POA podem ser classificados em dois grupos: homogêneos e heterogêneos. O processo homogêneo se apresenta na mesma fase do componente, com ou sem irradiação UV e não necessita do uso de semicondutores sólidos (SILVA; LANSARIN; MORO, 2013). Já o processo heterogêneo ocorre em diferentes fases, ou seja, no meio reacional entre o poluente (fase líquida ou gasosa) e o semicondutor (fase sólida) sem que ocorra a mudança em sua estrutura química (COSTA *et al.*, 2013).

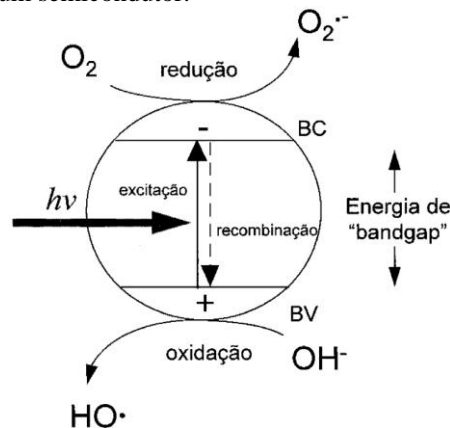
Os POA são classificados, segundo a literatura, por processos químicos, sonoquímicos eletroquímicos e fotoquímicos (ARAÚJO *et al.*, 2016). Os processos químicos utilizam elementos com alto poder oxidativo para destruição dos contaminantes, sem a necessidade de irradiação UV, ao contrário dos fotoquímicos, que a utilizam. Nos processos eletroquímicos, as substâncias são degradadas tanto por processo de oxidação direto, onde a molécula é primeiramente adsorvida na superfície do ânodo e então degradada pela reação de transferência de elétron; quanto por processo indireto, que envolve a utilização dos compostos gerados em reações intermediárias para degradação (CARVALHO *et al.*, 2018). Os processos sonoquímicos, por sua vez, envolvem a combinação da aplicação de ondas ultrassônicas e semicondutores, dispensando condições físicas extremas para operação (JOSEPH *et al.*, 2009). Os processos fotoquímicos fazem a associação entre a irradiação UV e semicondutores, que promovem a degradação de compostos recalcitrantes através de três reações: (a) fotodecomposição (baseada na irradiação UV, excitação e degradação de moléculas de poluentes), (b) oxidação por ação direta (H_2O_2 e O_3), e (c) oxidação por fotocatalise com semicondutores (ARAÚJO *et al.*, 2016). Destaca-se a fotocatalise heterogênea, descoberta em 1972, por Honda e Fujishima (SILVA; LANSARIN; MORO, 2013).

3.4.2 Fotocatálise Heterogênea

A fotocatalise heterogênea, um dos tipos de POA, é um processo baseado na excitação de um semicondutor pela incidência de fótons com energia maior do que a energia de *gap*. No momento em que a energia do fóton incidente ($h\nu$) é igual ou maior que a energia de *bandgap*, os elétrons migram da banda de valência (BV) (região de menor energia) para a banda de condução (BC) (região de maior energia), deixando buracos que originam o chamado par elétron-lacuna (Figura 4) (MARQUES *et al.*, 2015; ARAÚJO *et al.*, 2016). Estes, por sua vez, podem se recombinar diretamente ou migrar para a superfície do semicondutor, levando a reações de oxidação-redução.

As reações de oxidação podem acontecer entre a lacuna da BV e os grupos hidroxila ou a água formando radicais hidroxila; por outro lado, na lacuna da BC há formações de outros radicais superóxidos de menor energia (ARAÚJO *et al.*, 2016). A separação elétron-lacuna, a transferência de cargas pela lacuna e a oxidação de um composto podem ocorrer por 4 vias distintas: (a) transferência direta de elétrons (redução) à substância adsorvida sobre o fotocatalisador; (b) através de espécies intermediárias oxidantes fortes formadas respectivamente por oxidação da água ou redução do oxigênio adsorvido sobre o catalisador; (c) ambos os caminhos de forma simultânea e (d) oxidação pelas lacunas (DOMÈNECH *et al.*, 2001; SALAZAR, 2009).

Figura 4 – Esquema representativo de um semicondutor.



Fonte: NOGUEIRA, JARDIM (1998).

Há vários aspectos que podem influenciar uma reação fotocatalítica heterogênea, tais como a natureza e a respectiva concentração do poluente orgânico persistente, concentração de catalisador no processo, pH, período de irradiação solar e intensidade luminosa, morfologia da superfície do catalisador, área superficial, utilização de materiais dopados ou heteroestruturados (AHMED *et al.*, 2010; AHMED *et al.*, 2011; CHO; HONG, S. C.; HONG, S. 2004; CURCÓ *et*

al., 1996; DURGALAKSHMI *et al.*, 2020; HASSAN; ZHAO; XIE, 2016; LIAO *et al.*, 2004; SILVA; MAGALHÃES; SANSIVIERO, 2010; XUE *et al.*, 2011).

A natureza e respectiva concentração do poluente orgânico persistente influi diretamente na taxa de degradação fotocatalítica. Cho, Hong, S.C. e Hong, S. (2004), inspirados no trabalho publicado por Bekbölet *et al.* (1996), buscaram a degradação de COT, DBO, DQO e compostos nitrogenados contidos no lixiviado. Segundo os resultados apresentados, o processo fotocatalítico não foi satisfatório devido a adsorção de materiais não fotodegradáveis (ciclotetrasiloxano, ciclopentasiloxano e ciclohexasiloxano) pela superfície do fotocatalisador, desativando-o. Em outras situações, espécies não fotodegradáveis poderiam se depositar na superfície do fotocatalisador e bloquear a adsorção de O₂, problema este que também pode ser relacionado à porosidade e área específica (SILVA; MAGALHÃES; SANSIVIERO, 2010), hidrofobicidade (XUE *et al.*, 2011), tamanho de partícula do fotocatalisador e/ou materiais heteroestruturados (LIAO *et al.*, 2004). No trabalho de Xue *et al.* (2011), utilizou-se um compósito de TiO₂ com carvão ativado para degradação de ácido húmico. Como fatores limitantes, identificou-se a combinação desses elementos químicos em forma de compósito e suas respectivas áreas superficiais.

Em relação a concentração do catalisador no processo, Chakrabarti e Dutta (2004) relataram que o aumento da concentração de catalisador no processo aumenta o número de locais ativos na superfície do fotocatalisador que, conseqüentemente, aumenta a geração de radicais hidroxila e superóxido. No caso de fotocatalisadores em suspensão, quando sua concentração ultrapassa o valor ótimo, a taxa de degradação diminui devido ao aumento da turbidez da solução que atenua a permeabilidade de luz no reator solar (CHAKRABARTI; DUTTA, 2004; SPASIANO *et al.*, 2015). Como consequência, a geração de radical hidroxila é reduzida e a eficiência da degradação diminui proporcionalmente. Outro problema associado a meios com catalisadores acima da concentração ótima é a aglomeração dessas partículas, diminuindo a área superficial disponível para reações fotocatalíticas, ou seja, a indisponibilidade da superfície do catalisador impede a absorção de fótons que culminam na redução da taxa de degradação. No caso de reatores fixos em suportes estacionários, um aumento da concentração de catalisadores acima da condição ótima pode não melhorar a eficiência do processo de fotocatalise, além de acarretar um desperdício de material (BATTISTI *et al.*, 2016).

Tratando-se da fonte de radiação, a taxa de degradação tende a aumentar de maneira proporcional ao aumento da irradiação UV e, conseqüentemente, ao número de fótons que incidem na superfície de um catalisador, ocasionando em uma maior produção de radicais

hidroxila (HASSAN; ZHAO; XIE, 2016). O trabalho publicado por Banu *et al.* (2009) combinou um tipo de tratamento biológico associado a fotocatalise heterogênea na degradação de poluentes. Durante o estudo, os autores apontaram a performance dos parâmetros no tratamento, no qual destacam-se a DQO, os sólidos suspensos totais (SST) e o pH. No entanto, fizeram uma correlação direta entre esses parâmetros e o período de exposição à luz solar: a remoção de poluentes orgânicos aumentou com o aumento do tempo de irradiação (BANU *et al.*, 2009). Por outro lado, Hassan, Zhao e Xie (2016) afirmam que apesar da remoção de poluentes ser diretamente proporcional a intensidade e o tempo de irradiação no processo fotocatalítico, após um certo período de operação a eficiência do processo é mantida constante. Um caso indicado pelos mesmos autores para exemplificar essa teoria é o exposto por Cho, Hong, S.C. e Hong, S. (2004), no qual apontaram que as concentrações da carga orgânica representada pela DQO e COT no chorume diminuíram exponencialmente em função do tempo de irradiação. Durante 5 h, foram observadas reduções de 52% de DQO e 79% de COT; e, por 10 h, a eficiência de degradação foi de 56% e 88%, respectivamente.

Em relação à fonte de irradiação, o trabalho publicado por Müller *et al.* (2015) duas fontes luminosas diferentes com uma mesma densidade de corrente igual a $31,5 \text{ m A cm}^{-2}$ para o tratamento de chorume. Como resultados, obtiveram uma diminuição da DQO em 57,3% quando utilizada uma lâmpada de 400 W, enquanto apenas 37,7% de remoção foi alcançada quando a lâmpada UV de 125 W foi empregada. Há também estudos que comparam fontes de irradiação UV com a solar, como é o caso do trabalho publicado por Rodríguez-Chueca *et al.* (2015). Neste trabalho foi estudada a descoloração de soluções aquosas de corante reativo preto 5 (RB5) pela fotocatalise com diferentes concentrações de TiO_2 (0,5 a 1 g L^{-1}) e H_2O_2 (1,76, 4,41, 8,82 e $17,64 \text{ mM}$), expostas a diferentes fontes de radiação: UV- A LEDs e radiação solar. A radiação solar, nas condições experimentais, apresentou taxas de degradação de 4 a 72 vezes maior do que às UV-A LEDs. Os autores apontam que a vantagem da utilização da radiação solar está na diminuição dos custos; em contrapartida, as fontes de iluminação artificial possibilitam um aproveitamento uniforme de energia por tempo ilimitado (24 horas por dia, independentemente de estações do ano ou condições climáticas).

Sabe-se que a intensidade de radiação é importante na geração de pares elétron-lacuna; mas, além disto, o comprimento de onda que incide no bandgap é o fator limitante (MONDAL; SHARMA, 2014). Segundo os autores, cerca de 5% dos trabalhos com radiação solar têm aproveitamento satisfatório com o TiO_2 e o ZnO . O TiO_2 , por exemplo, é fotoativo apenas na região ultravioleta (UV) e, como a região UV da luz solar é apenas 3-4% do espectro total, esse elemento não utiliza luz solar muito eficientemente (SHAHMORADI, NEGAHDARY,

MALEKI, 2012; WEN, *et al.*, 2015). Desta maneira, muitos pesquisadores vêm estudando formas de aprimoramento do fotocatalisador para aproveitar o espectro UV-Vis. Neste caso em específico, uma solução seria a redução ou divisão dos bandgaps em diferentes sub-bandgaps pela incorporação de íons metálicos de transição (heterojunção) ou pela dopagem com nitrogênio ou enxofre (MONDAL; SHARMA, 2014; PÉREZ-LARIOS *et al.*, 2012; SUN *et al.*, 2018; SPEZIALE *et al.*, 2019; UPADHAYA; KUMAR; PURKAYASTHA, 2019). Cheng *et al.* (2016), utilizaram o método de síntese hidrotérmica para obtenção de um compósito de ZnO:TiO₂ em forma de ouriço que foi testado para a degradação de laranja de metila e nitrofenol. A heteroestrutura obtida no trabalho foi o fator mais importante na melhoria da atividade fotocatalítica, quando comparada aos elementos em separado. No trabalho publicado por Turkten and Bekbolet (2020) foram estudadas três composições de misturas binárias em peso de ZnO-TiO₂ (1:1, 3:1 e 1:3), além do TiO₂ e ZnO em separado, obtidas pelo método de simples dispersão em solução para degradação de substâncias húmicas sob irradiação solar. Considerando as relações ZnO-TiO₂: 1:3 > 3:1 > 1:1, os melhores resultados foram obtidos na seguinte ordem 1:3 > 3:1 > 1:1. Existem, ainda, outras possibilidades de modificação superficial do catalisador que podem ser realizadas a fim atender algum objetivo específico, tais como a diminuição do tamanho de partícula (nanoescala), aumento da área superficial e presença de defeitos estruturais (impurezas) (WEN *et al.*, 2015).

Destacam-se outros dois estudos envolvendo processos de adsorção de contaminantes na superfície de fotocatalisadores heteroestruturados para degradação de corantes: o trabalho de Silva, Magalhães e Sansiviero (2010) e Liao *et al.* (2004). No trabalho de Silva, Magalhães e Sansiviero (2010), boa parte da substância poluente (corante Drimaren) foi adsorvida na superfície do compósito ZnO:TiO₂ e, acredita-se que a heteroestrutura desse material desenvolveu um processo de transferências de carga nos pares elétron-lacuna, o que dificultou as reações de oxidação e diminuiu a taxa de degradação na solução. Outra possibilidade apresentada pelos autores foi de que o corante tivesse preferência em se aderir à superfície do material do que ser degradado em solução.

O efeito do tamanho das partículas na fotocatalise pode ser explicado em termos de área de superfície disponível para a reação. Geralmente, partículas menores dispõem de uma área superficial maior, ou seja, maior número de sítios ativos por unidade de área, aumentando a capacidade de adsorção ou de fotocatalise de poluentes na superfície do semiconductor (MONDAL; SHARMA, 2014). Existem vários métodos para sintetizar materiais em nanoescala, (ex.: sol-gel, microemulsões, hidrólise, técnicas hidrotérmicas), nos quais a grande maioria acaba produzindo partículas altamente aglomeradas, requerendo-se tratamento

adicional para modificação da morfologia e tamanho de partícula conforme desejado (SHAHMORADI; NEGAHDARY; MALEKI, 2012). Em processos fotocatalíticos, é preferível a diminuição de defeitos superficiais e o aumento da área superficial para que atuem na melhoria dos transportes de carga para a superfície do catalisador, e na inibição dos processos de recombinação de cargas que comprometem as reações oxidativas (WEN *et al.*, 2015).

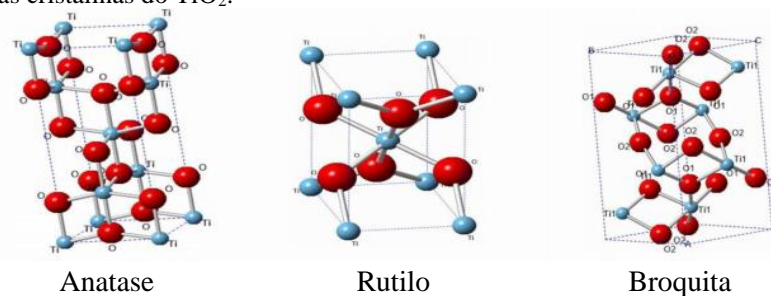
O pH do meio reacional exerce grande influência na superfície do semicondutor durante a geração de radicais hidroxila. Segundo Spasiano *et al.* (2015), “de acordo com a lei de Nerst, mudanças no valor do pH de uma solução durante a fotocatalise promovem alterações de 0,059 por unidade de pH (em temperatura ambiente) no valor correspondente ao bandgap”. Com isso, a distribuição de cargas moleculares do poluente é modificada, possibilitando a ruptura de ligações químicas. Outro fator relacionado ao pH, que é muito importante na compreensão do processo de fotocatalise, é o ponto de carga zero (pcz) definido como o "pH em que a superfície do sólido possui carga neutra" (FREITAS; CÂMARA; MARTINS, 2015). No trabalho de Kosmulski (2006) foram publicados alguns óxido-metálicos e seus respectivos métodos para determinação do pcz: para o TiO₂, encontrou-se valores entre 5,1 a 6,9; enquanto que o ZnO, entre 8,6 a 9,8. As superfícies dos fotocatalisadores se tornam negativamente carregadas sob meio alcalino (pH > pcz), enquanto que é carregado positivamente em meio ácido (pH < pcz). Neste sentido, quando o meio reacional se encontrar próximo do valor de carga zero do semicondutor em questão, maior será a eficiência da fotocatalise (MONDAL; SHARMA, 2014). No caso do TiO₂, por exemplo, a taxa de degradação fotocatalítica em pH ácido é considerada mais favorável do que em neutro ou alcalino (BONA, 2017; HASSAN; ZHAO; XIE, 2016).

3.5 SEMICONDUTORES APLICADOS A FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Uma maneira de se gerar o radical responsável pela fotodegradação está no uso de semicondutores fotoativos (MOURÃO *et al.*, 2009). A maioria destes materiais são excitados pela incidência de radiação em uma determinada faixa do espectro eletromagnético que pode contemplar a faixa de comprimento de onda da luz solar ($\lambda > 310$ nm), o que desperta o interesse para possível aproveitamento da luz solar. Dentre os fotocatalisadores mais utilizados, destacam-se os óxidos metálicos semicondutores de banda larga entre 2,0 e 3,5 eV, especialmente o TiO₂ e o ZnO, muito eficazes sob irradiação ultravioleta (<384 nm) devido ao seu grande tamanho de *gap* (3,2 eV e 3,3 eV para as fases mais ativas de TiO₂ e ZnO, respectivamente) (PANDA; MANICKAM, 2017).

O TiO_2 é o mais estudado para fotocatalise heterogênea solar porque é estável, ambientalmente inerte, abundante, barato, resistente à fotocorrosão, não-tóxico e possui elevada área específica (DOMÈNECH *et al.*, 2001; LI *et al.*, 2015; NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Além disto, possui excelentes propriedades óticas, mecânicas, elétricas e estabilidade química, tornando-o atraente por trabalhar em ampla faixa de pH. Este semicondutor pode se apresentar em três fases cristalinas: anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e broquita (ortorrômbico). A Figura 5, representada por esferas azuis (titânio) e vermelhas (oxigênio), apresenta essas três fases cristalinas. A anatase tem um valor de *bandgap* igual a 3,2 eV e é considerada a mais fotoativa devido ao arranjo triangular dos átomos de oxigênio que ficam mais expostos e susceptíveis à absorção de poluentes orgânicos, apesar de que possibilita a absorção da radiação apenas no intervalo de luz UV-visível ($< 387 \text{ nm}$) (MONDAL; SHARMA, 2014; WEN *et al.*, 2015). Já a fase rutilo, apesar de não possui essa mesma estrutura, é utilizada em processos de fotocatalise por melhorar a distribuição de poros sendo, portanto, recomendada uma utilização mista dessas duas fases para um aumento da eficiência na degradação de poluentes (PÉREZ-GONZÁLEZ *et al.*, 2017; TOMÁS; SANTOYO-SALAZAR; MORALES-LUNA, 2017; TWU *et al.*, 2015). A obtenção da fase anatase é facilmente obtida em processos de deposição com temperaturas de até $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (em média), enquanto para obter a rutilo, faz-se necessária uma etapa adicional de tratamento térmico a altas temperaturas (LEPRINCE-WANG; YU-ZHANG, 2001; SINGH; KAUR, 2010). A fase broquita tem síntese complexa e seu potencial fotocatalítico, até o presente momento, foi pouco estudado (MARCELLO, 2015).

Figura 5 – Estruturas cristalinas do TiO_2 .

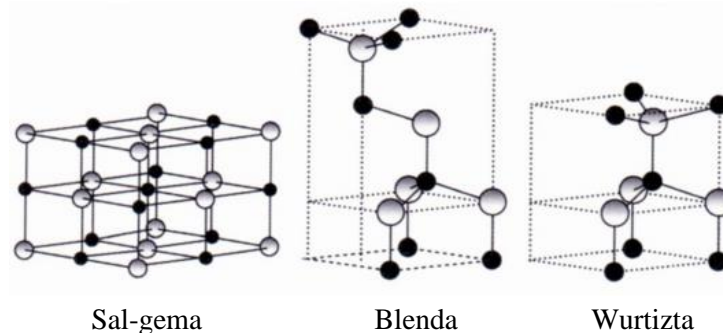


Fonte: SANTOS (2017).

Outro aspecto a ser suscitado se deve ao fato do TiO_2 apresentar grande maturidade tecnológica científica, verificada pelos recentes avanços tecnológicos alcançados, onde se observam por pesquisadores as altas taxas de degradação de vários tipos de compostos e microorganismos patogênicos (ÁGUIA *et al.*, 2011; BATTISTI *et al.*, 2016; SALAZAR, 2009; SAPATIERI; BALDISSARELLI; MOREIRA, 2017; SOUSA *et al.*, 2013; ZACARÍAS *et al.*, 2018).

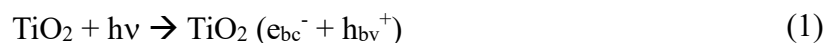
O ZnO, por sua vez, também recebeu atenção crescente devido ao seu alto desempenho oxidativo e a uma condição química reacional (pH) mais abrangente, em comparação com o TiO₂ (REIMER *et al.*, 2016). Quanto às estruturas cristalinas possíveis, pode-se apresentar na forma de sal-gema, blenda e/ou wurzita (hexagonal). A Figura 6 apresenta essas estruturas em forma de esferas coloridas conectadas a arestas, dando a estrutura cristalinas. As esferas brancas representam o elemento zinco e as pretas, oxigênio. De acordo com Licurgo (2018), “os filmes de ZnO são, em geral, policristalinos com orientação preferencial ao longo do eixo c, que é perpendicular à superfície do substrato, e que possuem estrutura hexagonal da wurzita”. Em temperatura ambiente, a fase termodinamicamente estável é a wurzita e, portanto, a melhor indicada para fotocatalise. A estrutura blenda de zinco só pode ser estabilizada através de crescimento em substratos cúbicos e a estrutura sal-gema pode ser obtida em pressões relativamente altas, a partir de 20 GPa (LICURGO, 2018).

Figura 6 – Estruturas cristalinas do óxido de zinco.

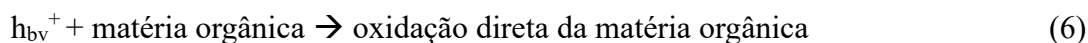


Fonte: BÜRQUER (2011).

O mecanismo reacional fotocatalítico de TiO₂ ocorre conforme o representado no trabalho publicado por Ziolli e Jardim (1998). Primeiramente, há a excitação do semicondutor (1). Em seguida, há uma reação entre a lacuna foto gerada e a água adsorvida (2), levando a uma outra reação entre a lacuna foto gerada e os grupos OH⁻ na superfície da partícula do TiO₂ (3), concomitando na formação de superóxidos (4) ou peróxido de hidrogênio (5). Sendo: $h\nu$ = bangdap, h_{bv}^+ = lacuna gerada na banda de valência, e_{bc}^- = elétron gerado na banda de condução.



O mecanismo reacional de fotocatalise para o ZnO, por sua vez, ocorre de maneira similar ao TiO₂. No entanto, não reações de redução como apresentado nas equações 4 e 5. Assim como descrito por Souza (2014), as reações podem ser representadas pelas seguintes equações (5 a 8):



O ZnO opera com maiores faixas espectrais sob luz visível e UV, em comparação ao TiO₂, porém uma rápida recombinação de espécies ativas fotogeradas (elétrons e lacunas) diminui essa eficiência. Além disso, o efeito da fotocorrosão durante a irradiação da luz UV diminui tanto a atividade fotocatalítica quanto a estabilidade do ZnO. Para resolver esse problema, restringe-se a recombinação do par elétron-buraco utilizando como suporte materiais carbonáceos (por exemplo, os polímeros) (PANDA; MANICKAM, 2017).

3.6 MATERIAIS FOTOCATALÍTICOS

Para um controle adequado de todos os parâmetros discutidos na seção anterior, é necessário planejar e estudar o material a ser confeccionado de acordo com as características preteridas. Basicamente, um projeto de materiais fotocatalíticos envolve a determinação do(s) fotocatalisador(es), da utilização (ou não) de um suporte e do reator. Os fotocatalisadores são os responsáveis pela reação química de formação dos radicais hidroxila ou superóxidos, sendo os óxido-metálicos os mais utilizados e podem estar fixos em suportes ou em suspensão numa solução.

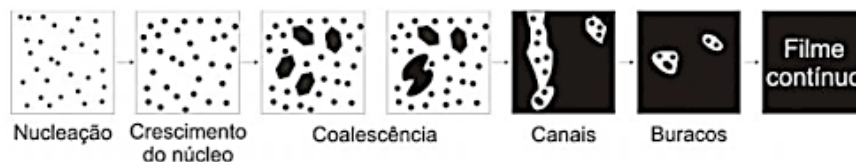
Em geral, os reatores para tratamento de efluentes ou água empregam fotocatalisadores em pó que, frequentemente, possuem maior atividade fotocatalítica devido a uma menor limitação de transferência de massa entre os contaminantes tratados e o fotocatalisador (SÉRIO *et al.*, 2011). No entanto, precisam de processos de filtração e separação após o tratamento oxidativo, o que os tornam mais caros (CERVANTES; SANTANA; ZAIA, 2009; SÉRIO *et al.*, 2011). Sendo assim, os fotocatalisadores fixos sobre suportes estacionários podem ser uma alternativa mais barata, apesar das possíveis limitações por transferência de massa causadas pela imobilização dos mesmos (ZANROSSO; ROUSSOS; LANSARIN, 2018). A utilização de matrizes poliméricas como suporte vêm ganhando espaço no mercado nos últimos anos e

apresentam como vantagens a flexibilidade; a não-toxicidade; o baixo custo; a alta durabilidade; e boas resistências química, térmica e mecânica (SAPATIERI; BALDISSARELLI; MOREIRA, 2017; ZANROSSO; ROUSSOS; LANSARIN, 2018).

3.6.1 Filmes Finos Nanoestruturados

A otimização de filmes finos de semicondutores de alto desempenho representa um campo de pesquisa em franco crescimento com aplicação em inúmeras áreas, tais como: células solares, remediação ambiental, detecção de gás e superfícies autolimpantes (PALMISANO; GARLISI, 2017). A formação de filmes finos é caracterizada por um processo de nucleação, crescimento e coalescência (CARVALHO, 2016). A nucleação tem início na condensação de átomos em forma de vapor sobre um substrato, os quais formam pequenos aglomerados denominados *clusters* espalhados aleatoriamente na superfície do substrato graças às forças de atração eletrostáticas (adsorção física). A coalescência, etapa seguinte, corresponde ao contato desses aglomerados uns com os outros, que geram estruturas cada vez maiores e promovem uma tendência em formar estruturas ainda maiores e, por consequência, buracos no substrato exposto, nos quais devem ser preenchidos com novos núcleos até a formação de um filme contínuo, como esquematizado na Figura 7.

Figura 7 – Processo de nucleação, crescimento e coalescência até a formação de filmes finos contínuos.



Fonte: CARVALHO (2016).

A deposição de filmes finos envolve a cristalização de uma fase sólida em um substrato com estágio adequado de vapor (BARNES *et al.*, 2004), e podem ser basicamente classificados em (a) métodos químicos, nos quais o filme é formado através de reações químicas na superfície do substrato; e (b) métodos físicos, nos quais os átomos são transportados de uma fonte até o substrato, onde são depositados (BONA *et al.*, 2017).

Os processos de deposição química em fase vapor (*chemical vapour deposition*, CVD) são especialmente indicados para aplicações externas (ex.: vidros autolimpantes ou paredes externas de edifícios). Como vantagens, garante boa homogeneidade, adesão e espessura bem controladas sobre uma grande área. Por outro lado, esses métodos geralmente necessitam de etapas secundárias para obter fases cristalinas mais estáveis, passo essencial para um alto

desempenho fotocatalítico. Além disto, operam em temperaturas muito mais altas (400 a 900 °C) quando comparados com os processos físicos de deposição em fase vapor (*physical vapour deposititon*, PVD), o que limita algumas técnicas para utilização de determinados substratos. O método sol-gel, um tipo de CVD, é o mais utilizado devido ao seu baixo custo; porém nesses processos úmidos convencionais, é difícil produzir filmes com grandes áreas superficiais uniformemente distribuídas. Além disso, neste processo, é necessário um tempo prolongado de pós-recozimento para permitir a cristalização dos filmes (SÉRIO *et al.*, 2011). Neste caso, os métodos PVD são mais indicados e possuem custos mais baixos em comparação aos CVD (VAHL *et al.*, 2019).

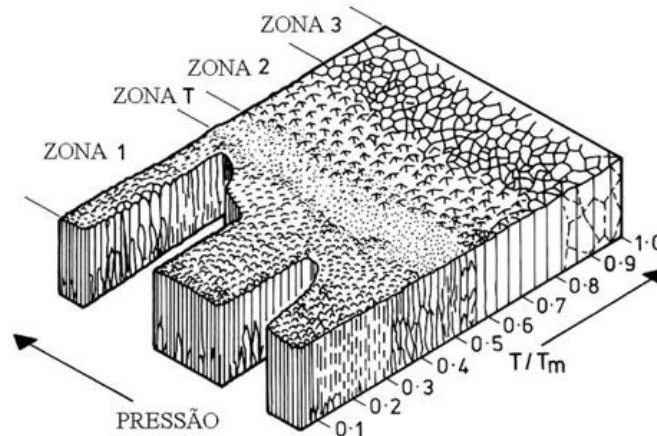
Os métodos PVD têm sido largamente explorados na deposição de filmes finos fotocatalíticos, incluindo evaporação por feixe de elétrons, oxidação, evaporação catódica (*magnetron sputtering*), deposição por laser pulsado (*pulsed laser deposition*) e evaporação térmica. Geralmente, filmes de alta densidade e homogeneidade são obtidos por todos os métodos de PVD, em que o filme em crescimento é bombardeado com partículas energéticas, como é o caso da pulverização. O processo de evaporação catódica reativa operando com corrente contínua têm se destacado em relação aos demais devido a: (a) aplicação em larga escala (processo industrial) aplicável à deposição em grandes áreas; (b) obtenção de filmes a baixas temperaturas do substrato (< 100 °C); (c) processo ininterrupto, ou seja, é possível depositar n metros de óxidos metálicos em substratos orgânico-flexíveis (ex.: polímeros). Além disto, com a correta determinação dos parâmetros para deposição é possível obter filmes com alto potencial fotocatalítico (HENKEL, 2016; PASCOALI, 2007; SÉRIO, 2011; VAHL, 2019).

O diagrama de Thornton (Figura 8) representa a relação entre o espalhamento dos átomos ejetados do alvo e a morfologia do filme obtida, em função da temperatura e pressão da câmara. Na Figura 8, T é a temperatura do substrato e T_m a temperatura de fusão do material do alvo metálico (PASCOALI, 2007; TVAROZEK *et al.*, 2007). Cada uma das morfologias de filmes produzidas pela técnica DC *magnetron sputtering* são descritas a seguir:

- zona 1 – em pressão alta e temperatura baixa, o filme apresenta uma estrutura porosa e colunar;
- zona T (zona de transição) – em temperatura maior do substrato ou pressão menor de *sputtering* o filme apresenta estrutura granular fina, densamente empacotada e alto grau de discordância;
- zona 2 – em temperaturas ainda maiores, apresenta-se com menor densidade e em estruturas colunares;

- zona 3 – em maiores temperaturas, o filme recristaliza tridimensionalmente formando grãos equiaxiais.

Figura 8 – Diagrama de modelo de estrutura de filmes depositados proposto por Thornton em 1974.



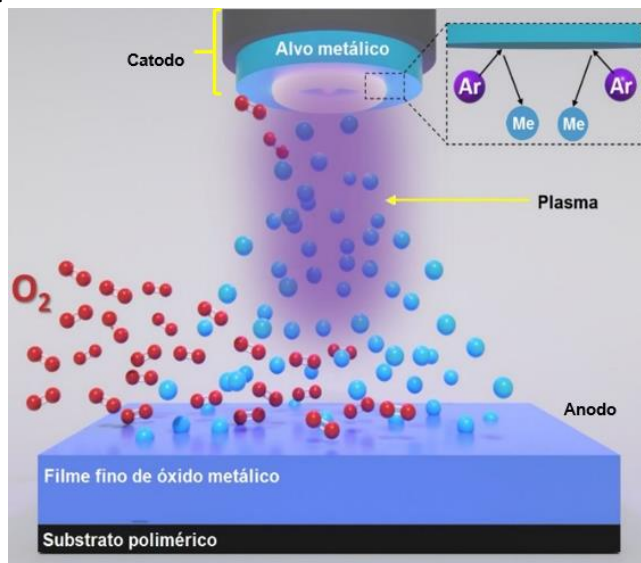
Fonte: PASCOALI (2007).

3.6.1.1 Evaporação catódica reativa operando em corrente contínua

A deposição de filmes finos pela técnica de evaporação catódica reativa operando em corrente contínua (em inglês, *reactive DC magnetron sputtering*) corresponde a um método físico que depende do fluxo de energia para o substrato, ou seja, da geração de plasma. Segundo Wilson *et al.* (2004), p. 58, “o plasma ou o quarto estado da matéria pode ser obtido a partir de uma diferença de potencial entre dois eletrodos de modo que um gás condutor (o gás inerte) produz seus elétrons e, assim, é ionizado”.

A Figura 9 ilustra um sistema de sputtering reativo composto basicamente pelo conjunto catodo e anodo. O catodo corresponde ao alvo metálico, ímãs e corpo do magnetron. Já o anodo se refere a todo o sistema que rodeia o catodo, ou seja, a superfície da câmara, a cobertura do alvo (entorno), ao substrato e a outros elementos que podem estar dentro da câmara (ex.: termopar, cristal piezoelétrico, etc.). Em um processo de evaporação catódica com corrente direta (*DC magnetron sputtering*), durante a liberação de energia, os elementos não-condutores são vaporizados e ionizados (círculos azuis da figura), tornando-se parte do arco de plasma (nuvem roxa da figura) e, desta maneira, são transportados e depositados no anodo em forma de filmes finos metálicos (WILSON *et al.*, 2004, p. 58). Em um processo de evaporação catódica reativa com corrente direta, os elementos vaporizados e ionizados reagem quimicamente com um gás (ex.: oxigênio), representados na figura pelos círculos em vermelho, formando filmes finos óxidos (VAHL *et al.*, 2019).

Figura 9 – Esquema de um processo de DC magnetron sputtering reativo com Ar:O₂ para deposição de filmes finos de óxidos metálicos.



Fonte: Adaptado de Vahl *et al.* (2019).

Deste modo, a estrutura e as propriedades de diferentes materiais podem ser alteradas (VIEIRA; FONTANA; SAGÁS, 2016) por meio de ajustes de vários parâmetros, tais como energia fornecida, taxa de deposição, pressão do gás, distância entre o substrato e o alvo, temperatura do substrato e pressão parcial dos gases reativos (COSTA; NOHARA; REZENDE, 2017; PALMISANO; GARLISI, 2017). Em relação aos citados, a corrente elétrica, a pressão parcial dos gases e a pressão na câmara têm papel fundamental no controle e estabilização do plasma.

Na reação de ionização, um elétron ejetado pelo alvo metálico percorre um livre caminho médio e sofre colisão com um átomo desse gás, gerando como produtos um íon e um novo elétron. A partir de um determinado campo elétrico gerado pela corrente de entrada do equipamento, esse íon é direcionado ao alvo e os dois elétrons em direção ao substrato, e assim sucessivamente (PASCOALI, 2007). Desta maneira, em maiores valores de corrente de entrada, maior o número de reações de ionização e taxa de deposição e menor pressão de trabalho na câmara (COSTA; NOHARA; REZENDE, 2017). Essa combinação de parâmetros resulta em uma confecção de filmes mais puros, densos (PASCOALI, 2007) e estruturalmente desordenados (COSTA; NOHARA; REZENDE, 2017). Consequentemente, variando-se a taxa de deposição é possível alterar a eficiência da atividade fotocatalítica.

A técnica tem despertado grande atenção, pois, além de ser aplicável à grande área de deposição em escala industrial, é capaz de atender a todos os requisitos mencionados, com possibilidade de ajuste fino (PALMISANO; GARLISI, 2017). Além disso, opera à baixas temperaturas, o que é importante especialmente para o revestimento de filmes poliméricos que

não toleram altas temperaturas; como, por exemplo, o poli(etileno tereftalato) (PET) (AWITOR, 2008). No caso do PET utilizado como substrato para filmes fotocatalíticos, há muitas vantagens dentre as quais, citam-se: flexibilidade, resistência ao impacto, baixo peso e baixo custo de fabricação (TWU *et al.*, 2015).

O processo é teoricamente simples, mas devido ao grande número de parâmetros (variáveis de controle) que o afetam diretamente se torna complexo, principalmente quando se deseja um filme com dois óxidos (ZnO-TiO₂) com pressões de vapor diferentes. Um dos problemas mais frequentes que ocorrem neste tipo de processo é o chamado “envenenamento de alvos”, causado pela utilização de pressão parcial de gás oxigênio acima do valor ótimo, sendo relatado e discutido por diversos autores (BAROCH *et al.*, 2005; PASCOALI, 2007; SAFI, 2000). Segundo Pascoali (2007) a situação desejada ocorre quando a pressão parcial ótima do gás reativo é menor que a taxa de deposição para um alvo metálico específico, fazendo com que as reações ocorram diretamente no substrato. Caso as condições sejam invertidas, a autora explica que as reações podem acontecer além do substrato, na própria superfície do alvo metálico.

Dentre os vários métodos de remoção da camada óxida formada na superfície do alvo, Safi (2000) e Pascoali (2007) recomendam a diminuição e controle de fluxo do gás reativo até que seja provocada uma histerese. No trabalho publicado por Baroch *et al.* (2005) foi relatado um envenenamento do alvo de magnetron durante a evaporação reativa dos filmes de TiO_x, gerando um efeito de histerese nas curvas a pressão parcial do oxigênio (pO₂) em função do fluxo de oxigênio (φO₂). Como solução, apontaram que apenas o controle do fluxo de argônio (φAr) foi suficiente na diminuição da pO₂, atenuando a possibilidade de envenenamento do alvo.

Além de evitar o processo de envenenamento de alvos, o controle e variação do fluxo e pressão dos gases permite a obtenção de filmes finos, com estequiometria e propriedades diferentes entre dois ou mais elementos químicos diferentes. Safi (2000) explica que a partir de um determinado valor de fluxo de gás reativo (φ_r) (antes de atingir o valor crítico), é possível obter filmes compostos com diferentes proporções químicas e propriedades físicas. Corroborando esta mesma afirmação, Baroch *et al.* (2005) afirmam que se houver um controle da pO₂, é possível a obtenção de uma taxa de deposição mais alta que, conseqüentemente, influencia na estequiometria dos filmes quando há alvos de diferentes elementos químicos.

3.6.1.1.1 Filmes finos nanoestruturados obtidos pela técnica DC magnetron sputtering reativo com aplicação em fotocatalise heterogênea

Para garantirem um bom desempenho em processos fotocatalíticos são necessárias algumas adaptações de propriedades: o filme deve garantir atividade fotocatalítica superior e molhabilidade induzida por UV, bem como, maior transparência e desempenho mecânico em termos de dureza e adesão ao substrato (PALMISANO; GARLISI, 2017). A técnica de evaporação catódica reativa tem sido importante na formação de filmes finos nanoestruturados aplicados à fotocatalise heterogênea (LIAO *et al.*, 2006; SINGH *et al.*, 2010; PÉREZ-GONZALÉZ *et al.*, 2017). Materiais sólidos compostos nanoestruturados podem ser confeccionados a partir da técnica *magnetron sputtering* reativo e melhoram o processo de recombinação de carga. Ressalta-se que um material só é classificado como um nanomaterial se ao menos uma dimensão da partícula superficial esteja em escala nanométrica (WILSON *et al.*, 2004, p. 58).

No que diz respeito aos tipos de preparo de filmes de TiO₂ em escala nanométrica, Liao *et al.* (2006) estudaram três métodos de deposição do óxido, e consequente efeito sobre o poder catalítico deste material. Os três métodos utilizados foram: *Magnetron Sputtering Deposition* (MSD); *Plasma Ion Implantation* (PIII) e o *Metal Vapor Vacuum Arc* (MeVVA). Dos três métodos empregados, os autores verificaram sensível melhora do efeito fotocatalítico ao empregar a técnica MSD, podendo-se observar a predominância de TiO₂ na forma anatase e a redução das dimensões das partículas de TiO₂. Quanto às técnicas PIII e MeVVA, não foram observadas mudanças sobre o efeito fotocatalítico do filme e nem sobre as dimensões do material particulado.

Tratando-se da combinação de semicondutores em filmes finos utilizando a mesma técnica, Pérez-Gonzalez *et al.* (2017) estudaram o efeito das variações dos parâmetros de deposição na eficiência fotocatalítica de filmes de TiO₂-ZnO. A eficiência ótima foi obtida utilizando uma composição de (Ti)₉₀:(Zn)₁₀ dos alvos, 3,0 mTorr de pressão e proporção de O₂:Ar de 10:90 (PÉREZ-GONZALÉZ *et al.*, 2017). Neste trabalho, em relação à característica microestrutural dos elementos, predominou a anatase para TiO₂ e wurtzita para ZnO.

3.6.2 Tintas acrílicas como suporte fotocatalítico

As tintas (líquidas, pastosas ou em pó) são compostas por uma mistura de resinas, aditivos, pigmentos, cargas e solventes; capazes de formarem película após secagem ou cura

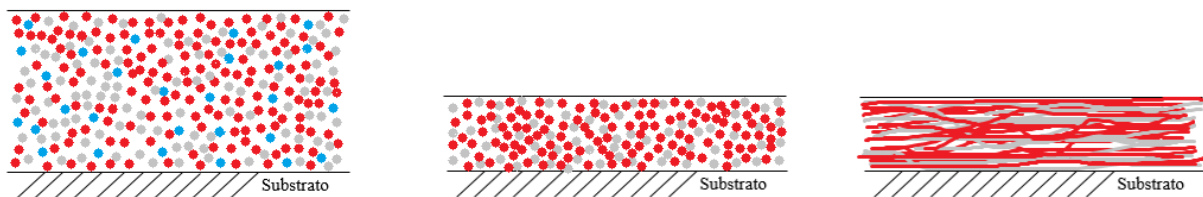
(ABNT NBR 15156, 2015). Essa definição quando comparada à livros-texto de Engenharia de Materiais parece um pouco defasada e merece um melhor detalhamento de cada um desses componentes.

O conjunto de elementos que compõe as tintas é denominado “material compósito polimérico” (MARINUCCI, 2011). As resinas ou matrizes poliméricas se apresentam na forma de diferentes polímeros e são responsáveis por conferirem coesão e adesão aos demais elementos, podendo se subdividir em categorias de acordo com determinadas características físico-química preteridas. Essas duas terminologias, comumente confundidas, possuem diferenças como explicado por MARINUCCI (2011, p. 36):

A denominação de matriz polimérica vem do material formado pela mistura em proporções adequadas de resinas e agentes de cura (iniciadores de cura/endurecedores e promotores de cura/aceleradores) que, quando convenientemente curados (polimerizado), forma um material sólido que apresenta boas propriedades mecânicas e excelente resistência química. No entanto, muitas vezes, a expressão matriz polimérica se confunde com o termo resina. Da forma que é comumente empregado, resina pode definir tanto o polímero em si, quanto a matriz polimérica, sendo necessária atenção para distinguir o que o termo se refere.

Os solventes são líquidos voláteis de baixa viscosidade usados em revestimentos para melhorar as propriedades da aplicação (WEISMANTEL, 1981, p. 15). O processo de evaporação de solventes ou de cura da matriz polimérica pigmentada ocorre em três estágios e é esquematizado na Figura 10. Os círculos em vermelho representam o filme formado ou a própria resina; em cinza, o pigmento; e, em azul, o solvente. O primeiro estágio apresenta a tinta recém depositada no substrato, com a presença de solvente ainda. O segundo estágio indica a fase em que o solvente é evaporado, iniciando a “ligação” entre o pigmento e a matriz. Por fim, o terceiro estágio aponta o processo de cura completo e o substrato completamente seco.

Figura 10 – Três estágios de secagem ou cura de uma matriz polimérica com pigmento.



Fonte: Adaptado de WEISMANTEL (1981, p. 9).

Os aditivos, por sua vez, são adicionados às matrizes poliméricas em quantidade suficiente para conferir determinadas características e diferentes aplicações. Quanto menor a quantidade necessária para que o aditivo confira às propriedades exigidas ao produto, melhor. Assim, exercerá menor influência em outras propriedades ou em outros aditivos. Além disso, devem ser estáveis nas condições de processamento e operacionais; de fácil dispersão, não migrarem (de acordo com a aplicação); atóxicos; baixo custo e não deteriorarem o polímero-

matriz (RABELLO, 2000, p. 18). Uma classificação dada por RABELLO (2000, p. 19), divide os aditivos em quatro grandes grupos: auxiliares de polimerização, auxiliares de processamento, estabilizantes e aditivos modificadores de propriedades. Dentre esses, destaca-se o último citado por compreender os materiais utilizados neste trabalho, tais como pigmentos, promotores de viscosidade e anti-sedimentantes.

Os pigmentos são os aditivos mais conhecidos e utilizados em praticamente todas as tintas disponíveis no mercado, sendo classificados em orgânicos, que são solúveis no polímero; ou inorgânicos, insolúveis (RABELLO, 2000, p. 144). Tanto o TiO_2 quanto o ZnO são classificados como pigmentos inorgânicos de coloração branca. O mesmo autor ressalta ainda que é importante conhecer a matriz polimérica que receberá o pigmento, bem como, as condições de processamento e utilização do material composto. No caso de resinas acrílicas, são recomendados os pigmentos com boa estabilidade térmica e resistência a oxidação durante a polimerização (RABELLO, 2000, p. 149); características essas que são conferidas ao TiO_2 e ZnO , por exemplo.

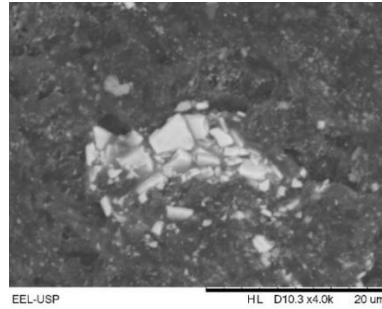
A quantidade de pigmentos utilizados em processos de pintura afetam o preço final do produto, além de influenciarem na durabilidade e qualidade geral da tinta. Segundo Caballero *et al.* (2010), a concentração máxima de pigmentos deve ser de até 20%. Caso esse valor seja ultrapassado, a tinta sofrerá uma fotodegradação do próprio polímero, tornando-a menos durável. Somado à isto, há o surgimento de rachaduras na superfície, diminuindo a qualidade do material.

Um problema bastante comum em formulações de tintas pigmentadas é a dispersão. Isto acontece porque as partículas de pigmento são coloidais (próximas a $1 \mu\text{m}$) e possuem grande tendência a aglomeração devido a forças eletrostáticas, fato este que é acentuado quando essas partículas são colocadas em meio líquido (matriz polimérica) (PAPINI, 2003; RABELLO, 2000). A facilidade de dispersão pode ser definida por Rabello (2000) como:

A medida do tempo para o pigmento alcançar o máximo poder de recobrimento sob determinadas condições de mistura, de modo que um pigmento mais fraco com excelente dispersão pode oferecer melhores resultados que um pigmento mais forte com dispersão difícil.

Quando essas partículas não ficam homoganeamente distribuídas na matriz polimérica, nota-se grandes alterações em suas propriedades mecânicas devido à concentração de tensão, o que leva a falha do material (RABELLO, 2000, p. 154). A Figura 11, traz um exemplo desse processo de aglomeração de partículas de ZnO-TiO_2 em uma matriz polimérica acrílica.

Figura 11 – Microscopia Eletrônica de Varredura de uma pequena amostra de tinta acrílica preparada em uma proporção específica entre fotocatalisadores de TiO_2 e ZnO .



Fonte: Acervo pessoal (2020).

Problemas de dispersão podem se atenuar com a utilização de dispersantes (ex.: poliacrilato de amônia ou poliacrilato de sódio) na composição da tinta acrílica. Vicent *et al.* (2011) estudaram a dispersão de TiO_2 em solução aquosa (água deionizada) contendo como dispersante o poliacrilato de amônia (PAA-NH_4), por meio de um agitador mecânico e um ultrassom. Para desassociar os aglomerados, foram separadas alíquotas de 20 mL e submetidas à agitação pelo ultrassom, com sucesso. Este método permitiu uma concentração máxima de carga sólida de 30% na solução, valor próximo utilizado em tintas para aplicação fotocatalítica (SALAZAR, 2009).

Karakas e Çelik (2018) estudaram a dispersão do poliacrilato de sódio (NaPAA) nos compostos dióxido de titânio (TiO_2), caulino calcinado (C.Kaolin), calcita moída (GCC) e em suas misturas ($\text{TiO}_2 + \text{GCC}$, $\text{TiO}_2 + \text{C.Kaolin}$ e $\text{TiO}_2 + \text{GCC} + \text{C}$). O composto mais atraente para o NaPAA foi o TiO_2 , seguido pelo GCC e C.Kaolin, sendo que a mistura de minerais se comportou de maneira diferente na mesma dosagem de NaPAA em comparação com os minerais únicos. Portanto, é importante ajustar as misturas de minerais, além do tipo e da dosagem do dispersante para conferir diferentes propriedades de uma tinta.

3.6.2.1 Tintas acrílicas com aplicação em fotocatalise heterogênea

Há muitos estudos que relacionam a utilização de tintas com a fotocatalise em diversas aplicações, como purificação de ar (ÁGUIA *et al.*, 2011; BATTISTI *et al.*, 2016), inativação de fungos (SAPATIERI; BALDISSARELLI; MOREIRA, 2017; ZACARÍAS *et al.*, 2018) e bactérias (SOUSA *et al.*, 2013), tratamento de efluentes e lixiviados de aterro (SALAZAR, 2009; SOUZA, 2014).

Águia *et al.* (2011) testaram a fotoatividade de 10 amostras comerciais de TiO_2 utilizando a norma ISO 22197-1: 2007 como base. Os fotocatalisadores foram testados como

filmes prensados a pó e incorporados em uma tinta PVC à base de água (uso externo), com 9% em peso (base úmida). O estudo apontou que a matriz polimérica exerceu papel fundamental na fotoatividade dos materiais para degradação de óxidos de nitrogênio (NO_x), e que a dispersão dos pigmentos pode interferir proporcionalmente na eficiência de degradação desses poluentes, necessitando de maior energia de ativação.

Battisti *et al.* (2016) avaliaram, dentre outras coisas, o efeito de diferentes concentrações de TiO_2 (0, 10, 15, 20, 50 %) incorporadas a uma tinta acrílica para a degradação de tolueno gasoso, utilizando como suporte um reator anular de fluxo contínuo, e como fonte de radiação UV, uma lâmpada UV-A (365 nm) do tipo fluorescente Black Light Blue de 8 W. Como resultados, apontaram que a tinta fotocatalítica feita com 20% de TiO_2 foi a mais eficiente. Os autores explicaram ainda que uma tinta fotocatalítica ótima é aquela que exhibe o “máximo de degradação do composto químico em questão e que sofre o mínimo de perda dos compostos orgânicos presentes em sua matriz”.

No trabalho de Sapatieri, Baldissarelli e Moreira (2017) foram preparadas três tintas com a adição de 5% e 10% de TiO_2 (P25, Evonik) (TS5, TS10 e TA10), em massa, utilizando como base duas tintas acrílicas, uma semibrilho (S) e outra acetinada (A). As autoras observaram que todas as tintas apresentaram atividade fotocatalítica e antifúngica; entretanto, comparando as amostras TS10 e TA10, a primeira teve maior eficiência devido ao fato das partículas de TiO_2 estarem mais expostas à luz, possivelmente pela maior degradação da resina polimérica.

Zacarías *et al.* (2018) comparam uma tinta à base de látex com TiO_2 (anatase) dopado de carbono e outra de mesma base somente com TiO_2 (rutilo) para avaliar possíveis efeitos antifúngica, empregando mais especificamente o *Aspergillus niger*, em diferentes condições experimentais de umidade, intensidade de irradiação, etc. A primeira apresentou uma capacidade de controle do crescimento dos fungos e pode ser aplicada para descontaminação de ar interno. Uma comparação interessante neste trabalho foi entre o desempenho da radiação UV e a luz visível. Todas as tintas testadas sob radiação UV apresentaram melhor desempenho que sob a luz visível, e em particular a tinta de TiO_2 anatase foi mais eficiente que a tinta TiO_2 rutilo. Nesse caso, processos fotocatalíticos e fotoquímicos estavam ocorrendo concomitantemente. Esses resultados também foram confirmados com Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia Ótica.

Sousa *et al.* (2013) apresentaram resultados satisfatórios quanto à ação antibacteriana com cepas de *Escherichia coli* suscetíveis e multirresistentes a antibióticos diferentes de dois materiais fotocatalíticos, uma tinta à base de água e uma solução contendo TiO_2 , sobretudo em

relação à tinta. Ambos os materiais foram irradiados com UV-A durante 40 minutos e tiveram resultados próximos de perda de viabilidade (o quão eficiente foi a ação antibactericida), tendo a tinta apresentado > 98,7%, enquanto que a suspensão > 99,5%.

Salazar (2009) estudou a redução de demanda química de oxigênio (DQO) e do carbono orgânico total (COT) de efluentes laticínicos de duas empresas distintas pela aplicação de tinta poliuretânica contendo TiO_2 em diferentes condições experimentais de pH (5 e 7), fases cristalinas (anatase e rutilo), concentração do efluente (1:1 v/v e *in natura*) e tempo de reação (2 e 3 h). A máxima redução dos parâmetros de controle foi obtida com pH igual a 5, fase anatase, efluente *in natura* e 3 horas de reação.

Souza (2014) avaliou a eficiência da degradação de COT contido no lixiviado pela aplicação de tinta poliuretânica contendo ZnO , em diferentes condições experimentais de pH (8, 9 e 10), tempo de reação (60, 90 e 120 min), espessura do filme de tinta (0, 50 e 100 μm) e a concentração de chorume (1:1 v/v diluído, 3:4 e *in natura*). A máxima obtida foi com o pH igual a 8, 120 min de reação, 100 μm de espessura e 1:1 v/v diluído. Neste trabalho, teve-se uma taxa de degradação de 28% para o COT, o que foi avaliado como bom devido as condições físico-químicas do lixiviado antes do tratamento. Os resultados apresentados pelos trabalhos de Souza(2014) e Salazar (2009) em relação aos valores de pH, confirma o apresentado por Mondal e Sharma (2014) em relação a maior eficiência de fotodegradação em valores de pH próximos aos respectivos pcz.

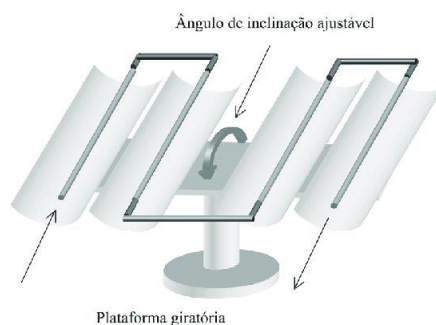
3.7 REATORES FOTOCATALÍTICOS

Um dos grandes desafios encontrados em processos fotocatalíticos heterogêneos é encontrar maneiras de se obter uma distribuição mais uniforme possível da luz (solar ou artificial) no reator (BANDALA *et al.*, 2004). Segundo Spasiano *et al.* (2015), os motivos pelos quais se torna difícil a distribuição homogênea da luz são os efeitos de absorção, reflexão e dispersão do catalisador ou do suporte. Além disto, uma má distribuição da radiação solar que entra no reator ocasiona a uma redução na eficiência do processo fotoquímico. Os tipos reatores fotocatalíticos que preconizam a luz solar mais comuns são o reator parabólico concentrador (*parabolic trough collectors*, PTC), reator solar de calha parabólica (*compound parabolic concentrator*, CPC) e o reator de leito fixo de película fina (*thin film fixed bed reactor*, TFFBR) (MALATO *et al.*, 2002; ZHANG *et al.*, 2019).

Um reator PTC é constituído de parábolas refletoras transparentes, que concentram a radiação ultravioleta direta através de um motor acoplado que mantém os coletores

perpendiculares aos raios solares (Figura 12) (BAHNEMANN, 2004; NOGUEIRA *et al.*, 2007). No entanto, não são capazes de absorver a radiação difusa e possuem um alto custo geral, o que dificulta a aplicação em larga escala (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

Figura 12 – Reator PTC.



Fonte: Nogueira *et al.* (2007).

O reator CPC pode ser considerado um modelo completamente oposto ao explicitado anteriormente: não concentra luz solar e aproveita todas as direções da radiação UV (direta e difusa) (BANDALA *et al.*, 2004; DUARTE *et al.*, 2005; NOGUEIRA *et al.*, 2007). Outra diferença entre eles é a continuidade das calhas parabólicas em ambos os lados externos (Figura 13) (BAHNEMANN, 2004). Dentre as vantagens deste modelo, cita-se a simplicidade de construção, operação e manutenção, traduzindo em baixo custo de aquisição; regime de fluxo turbulento (que melhora a transferência de massa) e alta redução da vaporização de poluentes voláteis (BANDALA *et al.*, 2004; NOGUEIRA *et al.*, 2007).

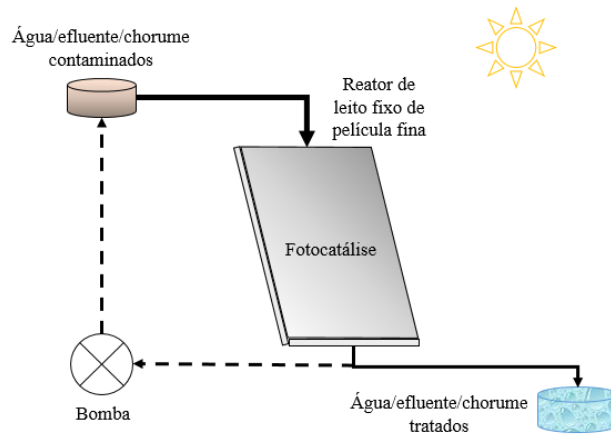
Figura 13 – Reator CPC em operação no Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.



Fonte: Duarte *et al.* (2005).

O reator TFFBR esquematizado na Figura 14, também utiliza a irradiação solar direta e difusa para processos fotocatalíticos (BAHNEMANN, 2004). As principais vantagens em relação aos demais tipos são o baixo custo, simples operação e alta taxa de utilização da luz (ZHANG *et al.*, 2019).

Figura 14 – Desenho esquemático de um reator de leito fixo de película fina.



Fonte: Acervo pessoal (2020).

As substâncias húmicas compõem a maior fração de lixiviados característicos de aterros sanitários e, por possuírem coloração escura, funcionam como um filtro para a chegada de fótons na superfície do fotocatalisador, atenuando os processos de transmitância, dispersão e reflexão da luz, evitando a fotólise direta (MELO *et al.*, 2009; IERVOLINO *et al.*, 2020). Uma maneira de se contornar esse problema é projetar reatores fixos onde se possibilite o escoamento de uma fina lâmina de chorume, possibilitando uma maior permeabilidade de luz e aumentando a eficiência da fotocatalise heterogênea, como os reatores de leito fixo de película fina. Além disto, o tempo de permanência ou operação pode ser ajustado conforme a necessidade (IERVOLINO *et al.*, 2020).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O primeiro passo para se estabelecerem e descreverem os procedimentos metodológicos é o planejamento experimental. O principal problema que se quis solucionar no presente trabalho foi a quantificação da degradação de ácido húmico, ácido fúlvico e huminas (variáveis-resposta) a partir da técnica de fotocatalise heterogênea solar utilizando semicondutores heteroestruturados. Como fatores e níveis, foram estudadas três proporções entre ZnO:TiO₂ e três ranges de pH. A Tabela 2 apresenta os pontos mínimo, central e máximo para os fatores em questão.

Tabela 2 – Fatores e níveis (pontos mínimo, central e médio) (teóricos) do presente trabalho.

Níveis	Fatores	
	Semicondutores heteroestruturados	pH
Mínimo	ZnO80TiO ₂	4,5 a 5,0
Central	ZnO56TiO ₂	6,0 a 6,5
Máximo	ZnO35TiO ₂	7,5 a 8,0

Fonte: Arquivo pessoal (2020).

O delineamento dos experimentos foi determinado como sendo do tipo fatorial completo de 2², com réplicas de cada experimento e com duplicata no ponto central, totalizando-se 10 experimentos. Durante o processo fotocatalítico, as coletas do lixiviado tratado foram realizadas a cada 5 min durante os primeiros 20 min e, depois, a cada 10 min, durante 240 min, totalizando 26 amostras por experimento. Na Tabela 3, são elencados os experimentos de forma aleatória de execução com os níveis das variáveis codificadas.

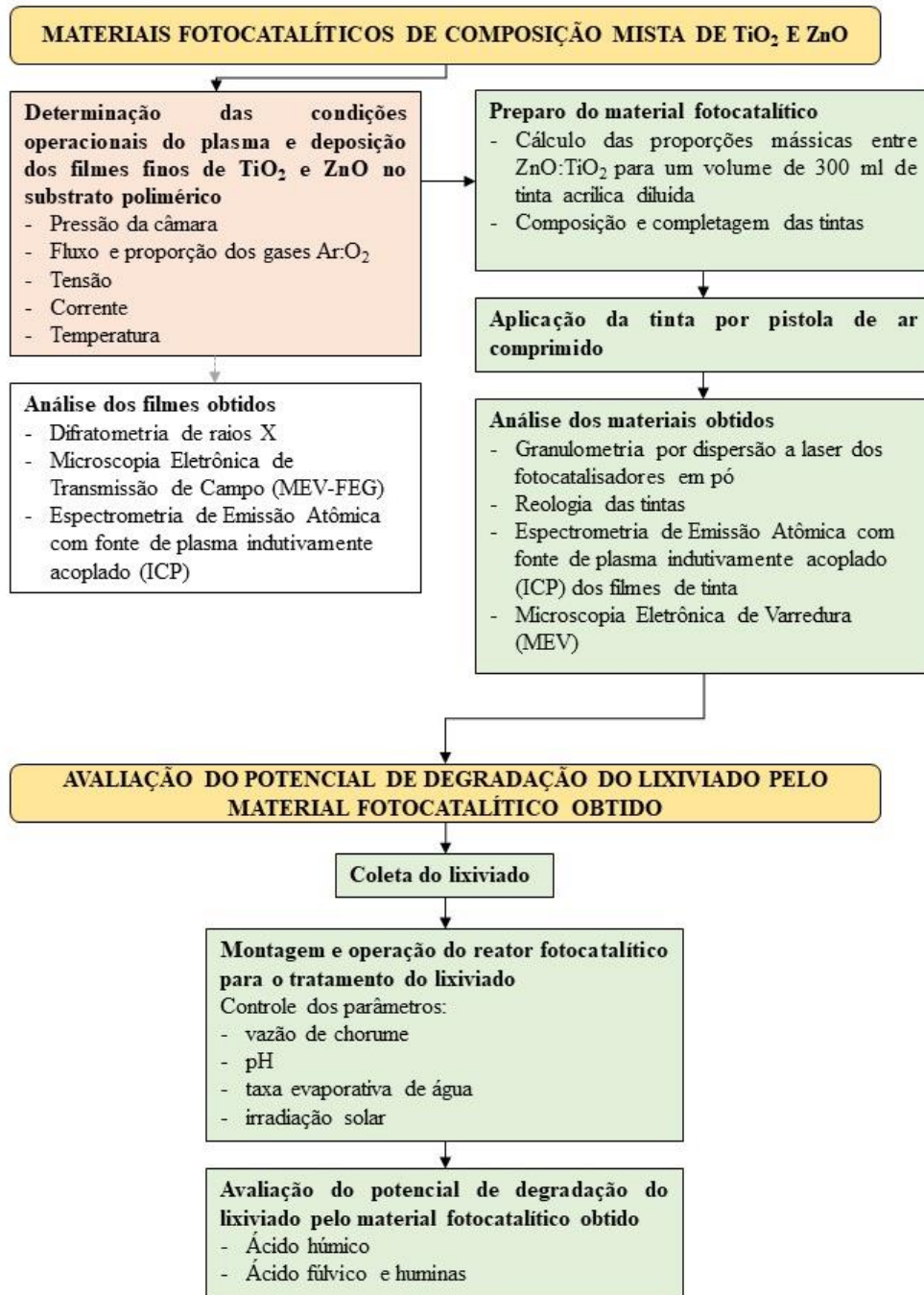
Tabela 3 – Planejamento de experimentos: variáveis do processo e respectivos níveis codificados.

Experimento	pH	Composição
01	-1	-1
02	1	-1
03	-1	1
04	1	1
05	-1	-1
06	1	-1
07	-1	1
08	1	1
09	0	0
10	0	0
11 (teste branco)	0	-

Fonte: Acervo pessoal (2020).

Para facilitar a compreensão de cada etapa metodológica, foi elaborado um fluxograma (Figura 15) com as duas etapas principais deste trabalho destacadas com preenchimento em amarelo, sendo a primeira “Materiais fotocatalíticos de composição mista de TiO₂ e ZnO” e a segunda “Avaliação do potencial de degradação do lixiviado pelo material fotocatalítico obtido”. As sub-etapas que receberam preenchimento em verde, foram concluídas com sucesso. O item preenchido com vermelho teve seu processo interrompido por problemas técnicos.

Figura 15 – Representação das etapas metodológicas do trabalho



4.1 MATERIAIS FOTOCATALÍTICOS DE COMPOSIÇÃO MISTA DE TiO₂ E ZnO

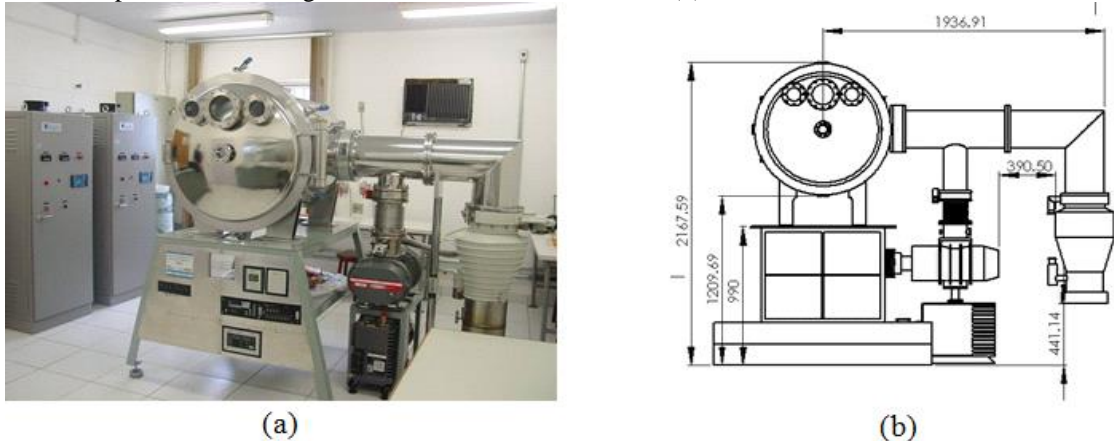
4.1.1 Determinação das condições operacionais do plasma e deposição dos filmes finos de TiO₂ e ZnO no substrato polimérico

A determinação das condições operacionais do plasma para a deposição dos filmes finos de TiO₂ e ZnO foram realizadas no Laboratório de Materiais e Ensaio do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Taubaté, equipado com um equipamento de deposição de filmes pela técnica DC *magnetron sputtering*, onde é possível depositar um filme metálico ou semi-metálico pelo processo PVD com plasma formado por gás inerte (argônio) e/ou gás reativo (oxigênio, nitrogênio, etc.), o que permite a deposição de filmes metálicos ou seus respectivos óxidos. Os filmes podem ser depositados sobre substratos de qualquer material (polímero, metal, cerâmico ou compósito), com controle de espessura do filme depositado entre 0,1 nm até 1,0 μm, em passos de 0,1 nm.

Na Figura 16 é mostrada uma fotografia e esquema da câmara de plasma, constituída de aço inox, com diâmetro interno de 0,9 m e comprimento interno de 1,0 m, onde estão instalados os seguintes equipamentos para controle e geração do plasma:

- 1 Bomba de vácuo tipo Roots, marca Edwards Vacuum, modelo 1200IND
- 1 Bomba de vácuo tipo Mecânica, marca Edwards Vacuum, modelo E2M80
- 1 Bomba de vácuo tipo Difusora, marca Edwards Vacuum, modelo Diffstak 250/2000
- 1 Controlador de Pressão Edwards TIC conectado a 3 medidores de pressão Edwards Pirane
- 1 Controlador de Pressão MKS 600 series conectado a 1 medidor de pressão Edwards Baratron e a 1 Trothle Válvula.
- 1 Controlador de fluxo MKS Type 247 conectado a 4 Controladores de fluxo de massa MKS
- 1 Medidor de Espessura Edwards FTM7
- 1 termopar do tipo cromel-alumel
- 1 Fonte de potência pulsada Plasma Liits PS10 (máximo de 1000V e 10A)
- 2 *Magnetron Sputtering* com diâmetro de 6 polegadas
- Alvos metálicos com diâmetro de 6 polegadas e pureza entre 99,9% a 99,99%, com certificado informando tipo e concentração de impurezas fornecido pela empresa Kurt Lesker: Zn e Ti.
- Gases de alta pureza: argônio (99,999%) e oxigênio (99,97%)

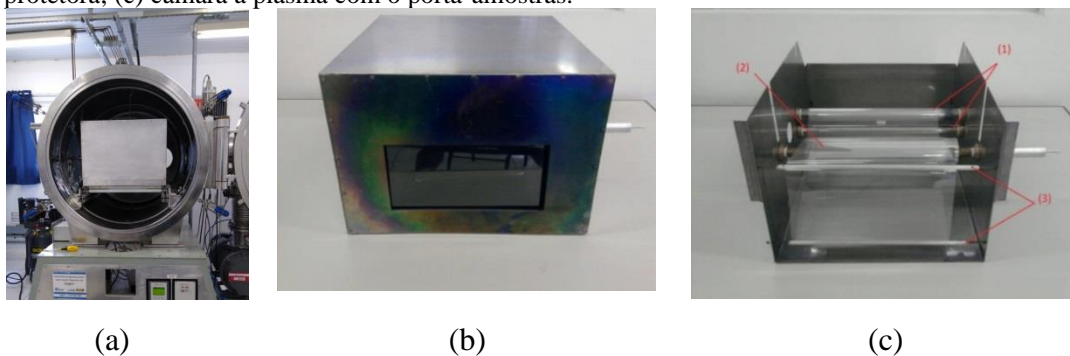
Figura 16 – (a) Visão geral da câmara de processos assistidos a plasma instalada no Laboratório de Materiais e Ensaaios do Departamento de Engenharia Mecânica da UNITAU e (b) dimensões da câmara em milímetros.



Fonte: Acervo pessoal (2018).

A câmara de deposição é equipada com um porta-amostra para deposição de filmes contínuos (filmes poliméricos), com janela de deposição com largura de 30 cm (visível na Figura 17(a)). Com o porta-amostra é possível depositar filmes continuamente sobre um substrato com mais de 100 metros de comprimento (ou o que couber no porta-amostra). O substrato é colocado em um porta-amostra metálico (Figura 17(b)) com 496 mm de largura, 545 mm de comprimento e 340 mm de altura, todo construído em aço inox. Na Figura 17(c) é possível observar um filme flexível polimérico, constituído de PET, enrolado nos cilindros de bobinamento e tensionamento do filme.

Figura 17 – (a) Porta-amostra com a caixa protetora; (b) sistema para produção de filmes finos contínuos, sem a caixa protetora; (c) câmara a plasma com o porta-amostras.



Fonte: Acervo pessoal (2019).

Os cilindros são também constituídos de aço inox, sendo responsáveis pelo desenrolamento e enrolamento do filme e pelo seu tensionamento no sistema – para um melhor aproveitamento na deposição de material, é necessário que o substrato esteja o mais tensionado possível. O sistema é composto por cinco cilindros:

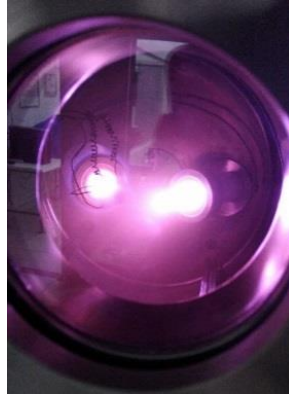
- 2 cilindros de aço inox – 420mm de comprimento e 35mm de diâmetro (seta 1).
- 1 cilindro de aço inox – 300mm de comprimento e 62mm de diâmetro (seta 2).
- 2 cilindros de aço inox – 350mm de comprimento e 18mm de diâmetro (seta 3).

A primeira etapa do trabalho consistiu no estudo dos parâmetros de geração do plasma com os alvos de titânio e zinco metálicos, envolvendo o fluxo e proporção dos gases argônio e oxigênio, pressão no interior da câmara, corrente e voltagem. O estudo desses parâmetros tem como objetivo determinar as condições energéticas do plasma para obtenção de diferentes proporções de TiO₂ e o ZnO.

O Teste 1 envolveu a utilização dos alvos de titânio e zinco com gás argônio, com o objetivo de estudar as condições de *sputtering* do titânio e zinco. A duração do experimento foi de aproximadamente 2 horas. A produção do vácuo se deu inicialmente com a utilização da bomba mecânica, até seu limite de 10⁻² Torr. Em seguida, com o auxílio da bomba tipo roots, pode-se alcançar pressões próximas a 10⁻⁵ Torr e, com a bomba difusora, até 10⁻⁷ Torr. A pressão da câmara foi medida por meio de dois dispositivos, um do tipo Pirani, que é ativado até a pressão da câmara atingir valores de 10⁻³ Torr, e outro do tipo *Penning* para pressões na faixa de 10⁻³ Torr até 10⁻⁷ Torr. Durante o processo, usou-se um manômetro capacitivo tipo Baratron (MKS) para medir a pressão na câmara com resolução de 0,0001 Torr. Em seguida, o gás argônio foi inserido no interior da câmara com fluxo de 20 sccm (*standard cubic centimeter per minute*), com estabilização da pressão no interior da câmara em 5,0 mTorr. Com a introdução de corrente e tensão no Magnetron, foi realizado o processo de pré-sputtering (remoção de contaminantes no interior da câmara) por 20 min. A Figura 18 mostra o plasma obtido nos alvos de titânio (à esquerda) e zinco (à direita). A cor em tom de rosa se deve ao plasma ser constituído de gás argônio.

Em seguida, ajustou-se os parâmetros de densidade e impedância acústica no monitor de espessura para a leitura do alvo de titânio, 4,50 g cm⁻³ e 14,05 rayls, respectivamente; e, o *shutter* no alvo de Zn foi fechado, para que a leitura no monitor de espessura fosse somente do titânio evaporado. Após a remoção dos contaminantes, ligou-se a fonte de potência primeiramente no modo pulsado para a geração de plasma para checar a presença indesejável de arcos elétricos no sistema. Uma vez que não houve a ocorrência de arcos elétricos, a corrente foi mudada para contínua (DC). Neste processo, realizou-se leituras da corrente de entrada, corrente lida na fonte, tensão lida, taxa de deposição e verificação da geração de plasma. Foram utilizados intervalos de 0,1 A entre as leituras até 5,0 A.

Figura 18 – Processo de pré-sputtering para remoção dos contaminantes.



Fonte: Acervo pessoal (2019).

Os Testes 2 e 3 foram realizados com os alvos de zinco e titânio, respectivamente, utilizando o gás argônio. Os parâmetros operacionais obedeceram a mesma sequência do Teste 1, com o acréscimo do sistema de monitoramento de temperatura. A leitura de corrente foi iniciada em 0,1 A, utilizando os mesmos intervalos (0,1 A) até 3,0 A.

O Teste 4 foi realizado com os alvos de zinco e titânio utilizando os gases argônio e oxigênio, objetivando a obtenção da estequiometria entre o TiO_2 e o ZnO para futura deposição dos filmes finos. A pressão de trabalho da câmara ficou constante a 5 mTorr e o fluxo de gases em 20 sccm de argônio e 2 sccm de oxigênio (90:10, Ar: O_2) durante todo o experimento. Quanto aos valores da corrente de entrada, foram determinados a partir da observação dos resultados obtidos nos Testes 2 e 3. O valor inicial de corrente foi igual a 1,0 A devido a emissão do plasma ficar mais estável; já o valor final, igual a 3,0 A (o mesmo utilizado como limite nos anteriores). Os valores intermediários de corrente foram escolhidos de forma crescente: 1,0 A; 1,1 A; 1,3 A; 1,4 A; 1,6 A; 1,8 A; 2,0 A; 2,5 A; 3,0 A. Com um dos *shutters* fechado e para cada valor de corrente de entrada, mediu-se a espessura obtida para o alvo metálico em questão. Conhecendo esses dois últimos, foi possível calcular a taxa de deposição referente ao óxido metálico. Em posse dessas informações, calculou-se a proporção entre os óxidos metálicos para futuras deposições dos filmes.

A segunda parte do trabalho consistiria na deposição de filmes de TiO_2 e ZnO em um substrato polimérico (PET) com as condições obtidas no Teste 4. Outros parâmetros que deveriam ser monitorados na deposição dos filmes finos são o ajuste da distância substrato/alvo e o monitoramento da espessura em função do tempo (nm/s). A distância do alvo-substrato seria de 20 cm. Pelo controle da corrente, espessura e do tempo, poder-se-ia obter três composições químicas diferentes: (a) 25 % TiO_2 :75 % ZnO , (b) 50 % TiO_2 :50 % ZnO , (c) 75 % TiO_2 :25 % ZnO . Os gases utilizados no processo serão o argônio (ultrapuro, 99,999%) e oxigênio

(ultrapuro, 99,97%), em uma proporção de 90:10, respectivamente. Em relação à pressão, pretende-se manter constante a 5,0 mTorr.

4.1.2 Análise dos filmes finos

As análises estruturais físico-químicas dos filmes serão realizadas pelas técnicas de Difração de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Transmissão de Campo (FEG) e Espectroscopia de Emissão Atômica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-AEs) na Escola de Engenharia de Lorena (EEL-USP).

4.1.3 Preparo do material fotocatalítico

As misturas binárias foram preparadas pelo método de simples mistura no Laboratório de Materiais e Ensaio do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Taubaté (UNITAU) e no Laboratório de Absorção Atômica da Escola de Engenharia de Lorena (EEL/USP), ambos no Estado de São Paulo, Brasil. A Tabela 4 indica os materiais utilizados no trabalho e respectiva formulação.

Tabela 4 – Insumos utilizados na confecção do material fotocatalítico

Insumo	Quantidade [m v ⁻¹]
Verniz acrílico	60,0
Sólidos	20,0
Água	15,0
poliacrilato de amônia (PAA(NH ₄))	4,0
carboximetilcelulose (CMC)	1,0

Fonte: A autora (2020).

O verniz acrílico comercial utilizado foi do tipo incolor, semibrilho e solúvel em água. A composição média típica deste verniz é baseada em um copolímero methyl metacrilate (MMA), butyl acrylate (BA), 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) e acrylic acid (AA) com proporção em peso de 60:22,2:10:7,8 preparado normalmente por polimerização iniciada por radical livre usando um iniciador azo. O peso molecular médio deste tipo de material varia de 15.000 a 35.000 (Jones et al., 2017).

O TiO₂ (99,9% m m⁻¹ de pureza) e o ZnO (99,5% m m⁻¹ de pureza), por sua vez, são os fotocatalisadores que funcionaram também como pigmentos para a tinta. Por fim, o PAA(NH₄) e o CMC promovem a alteração das propriedades reológicas da tinta, ou seja, o primeiro tem a

função de dispersar os pigmentos na matriz enquanto o segundo, aumentar a viscosidade para melhor aplicação em pistolas a ar comprimido.

A Tabela 5 apresenta as composições de sólidos obtidas no trabalho. As três primeiras composições correspondem a faixas exploratórias de níveis máximo, mínimo e central para este estudo. Já a composição 4 (teste branco) corresponde apenas à mistura entre o verniz e a água, para avaliar possível fotólise.

Tabela 5 – Composições dos sólidos estudadas

Composição	ZnO [m m ⁻¹]	TiO ₂ [m m ⁻¹]
1	65,0	35,0
2	20,0	80,0
3	44,0	56,0
4	0,0	0,0

Fonte: A Autora (2020).

Os óxidos foram pesados em balança analítica e, em seguida, as misturas foram homogeneizadas em moinho analítico (marca IKA A11 Basic) durante 60 min (Figura 19a e 19b). Paralelamente, o CMC e o PAA(NH₄) foram solubilizados em água deionizada. Na sequência, a solução foi misturada ao verniz utilizando agitador mecânico e simultaneamente com ultrassom (USC700 MaxiClean da Unique) (Figura 19c). Finalmente, a mistura de pós foi adicionada permanecendo em agitação para homogeneização durante 15 min.

Figura 19 – Equipamentos utilizados no preparo do material fotocatalítico. (a) moinho IKA a11 Basic; (b) moinho (vista em planta); (c) ultrassom

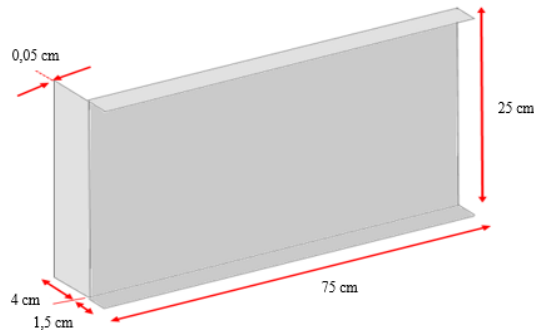


Fonte: Acervo pessoal (2020).

Neste trabalho foi utilizado o Laboratório de Pintura do Laboratório de Materiais e Ensaaios (Departamento de Engenharia Mecânica da UNITAU) apresentado na Figura 21(a) equipado com uma pistola de pintura (marca Devilbiss, modelo JGA-503), um duplo filtro regulador de ar (marca DeVilbiss, modelo FRC-600) e um compressor de ar (SCHULZ modelo Classic – Mobile MSL). As placas metálicas (aço galvanizado) utilizadas no processo de pintura

foram confeccionadas pela empresa SJCalhas e Cia localizada no município de Taubaté (SP). A Figura 20 indica as dimensões em centímetros das placas (sem escala).

Figura 20 – Esquema sem escala com as dimensões em centímetros das quatro placas metálicas (idênticas).

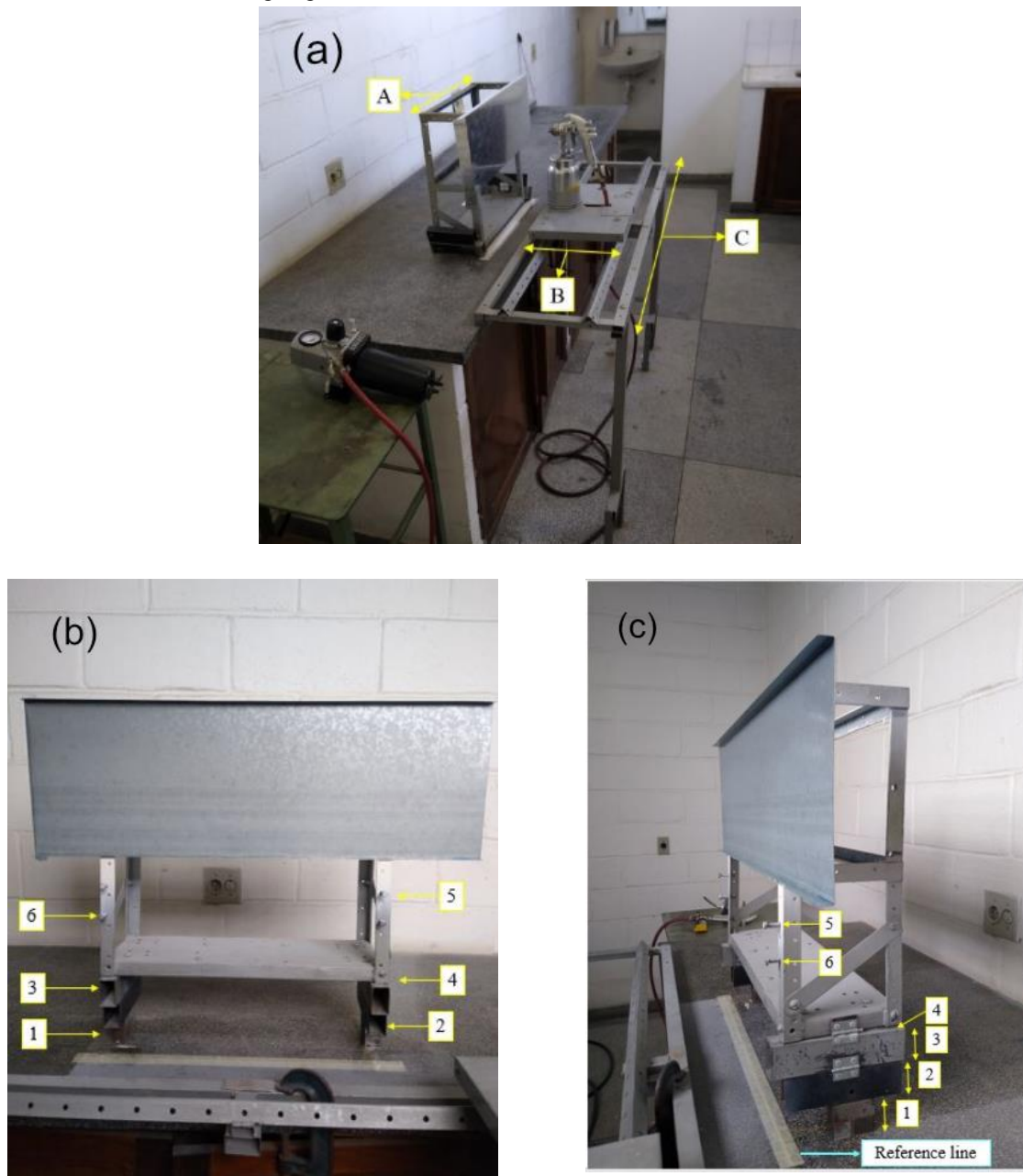


Fonte: Acervo pessoal (2020).

As Figuras 21(b) e 21(c) mostram os seis pontos de ajuste de alturas do porta-amostra, igualmente espaçados em 5 cm para cada ajuste, para aplicação da técnica de pintura de sobreposição. A posição de altura número 1 utiliza um suporte metálico maciço com altura de 2,5 cm e resulta em uma distância total de 25 cm entre a extremidade superior da placa metálica e a linha de referência (marcada em azul na Figura 21(c)). Pela remoção do suporte metálico maciço da altura número 1 é obtida a altura 2. Para obtenção da altura número 3 é sequencialmente removido o suporte número 2, e para obtenção da altura número 4 é removido sequencialmente o suporte número 3. Para obtenção da altura número 5, sequencialmente a extremidade inferior da placa é posicionada na posição 5, e para obtenção da altura número 6, a extremidade inferior da placa é posicionada na posição 6.

A distância adotada entre a linha de referência e o bico da pistola foi de 20 cm. As suspensões foram aplicadas por pulverização horizontal em quatro diferentes placas de aço galvanizado, com dimensões fixas de 750 x 250 x 0,5 mm (Figura 21(b)). O leque vertical da pistola de pintura foi ajustado com altura igual a 5,0 cm. Para a aplicação da primeira passada da primeira camada, foram realizadas as seguintes etapas: (i) posicionou-se a placa de aço galvanizado na altura 1; (ii) encaixou-se firmemente a pistola de pintura no carro-móvel (posicionado a 90° em relação a placa de aço galvanizado); (iii) alinhou-se o carro-móvel à esquerda (início) da estrutura fixa; e, por fim, (iv) percorreu-se a distância de 750 mm pelo trilho com velocidade uniforme por um tempo igual a 4,0 segundos com o gatilho acionado até o limite da pressão utilizada, da esquerda para a direita; (v) o porta-amostra é ajustado para a altura 2, e a passada é realizada no sentido contrário (direita para esquerda), e assim sucessivamente até a altura 6. Após completada as passadas nas 6 diferentes alturas, é completada a primeira camada.

Figura 21 – Estrutura do Laboratório de Pintura montado para o presente trabalho. (a) Sistema de pintura, A: porta-amostra; B: carro-móvel com a pistola de pintura; C estrutura fixa. (b) Vista frontal do porta-amostras com uma placa de aço galvanizado de 750 x 250 x 0,5 mm, com as seis regulagens de altura. (c) Vista lateral do porta-amostras com as seis regulagens de altura e linha de referência.

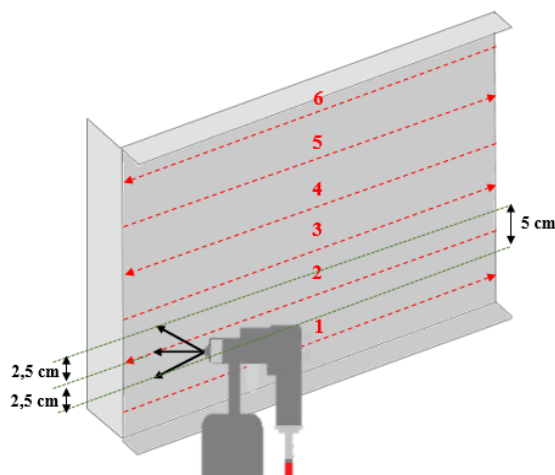


Fonte: Acervo pessoal (2020).

A Figura 22 mostra esquematicamente o posicionamento das alturas 1 a 6 na placa de aço galvanizado, bem como o sentido das passadas. Nessa figura há um destaque para a passada da altura 2, da direita para a esquerda. Com o esquema descrito, cada passada em uma determinada altura possui uma sobreposição do leque de 50% em relação à altura inferior. Foram aplicadas 9 camadas de suspensão pela técnica de sobreposição de camadas, sendo que a primeira camada foi do tipo semiúmida, isto é, deposição de um filme de tinta uniforme onde as gotículas depositadas não coalescem formando um filme contínuo, com pressão na pistola a

40 psi; e, as oito demais, do tipo úmida, isto é, a deposição de um filme de tinta uniforme onde as gotículas depositadas coalescem e formam um filme contínuo, com pressão na pistola a 20 psi. As espessuras ao final das aplicações foram medidas com micrometro digital da marca Mitutoyo, tendo como espessura média obtida de $600 \pm 80 \mu\text{m}$.

Figura 22 – Esquema sem escala das passadas com a pistola de pintura sobre a placa de aço galvanizado, nas alturas 1 a 6, para completar uma camada



Fonte: A autora (2020).

4.1.4 Caracterização dos materiais obtidos

As técnicas de análise do material obtido foram as seguintes: (a) espectroscopia de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-OEs), (b) granulometria por dispersão a laser, (c) reologia das tintas e (d) microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A espectroscopia ICP-OEs no Laboratório de Absorção Atômica do Departamento de Engenharia Química da EEL/USP. O objetivo desta análise foi quantificar, em porcentagem, as massas de zinco, titânio, óxido de zinco e dióxido de titânio nas quatro placas e nas tintas preparadas. A amostragem foi realizada em duplicata em duas regiões diferentes (superfície e lateral) por meio da remoção da tinta em uma área de 1 cm^2 nas 3 placas que continham os aditivos e os óxidos. No teste branco, foi retirada apenas uma amostra. Para efeitos de comparação, coletou-se amostras dos frascos das tintas preparadas.

A granulometria no Laboratório de Cerâmica do Departamento de Engenharia de Materiais da EEL/USP utilizou como equipamento o Mastersizer 2000 da Malvern Panalytical. O método utilizado foi a dispersão via úmida (água) por meio de um ultrassom. A análise foi realizada em duplicata com amostras de 1 g de cada mistura em pó preparada. Essa técnica

analítica utiliza a teoria Mie para calcular a distribuição de tamanho de partículas, com base no modelo esfera de volume equivalente.

As medidas reológicas foram feitas no Laboratório de Engenharia de Microalgas do Departamento de Engenharia Química da EEL/USP pelo reômetro Brookfield modelo LVDV-3T, com temperatura controlada por um banho termostático equipado com cilindros concêntricos. Os ensaios foram realizados em triplicata e, para cada etapa do processo, utilizou-se uma nova amostra para cada repetição. O instrumento dispõe de software, no qual foi possível a programação dos intervalos de tempo entre cada leitura, registrando dados de taxa de deformação, tensão de cisalhamento e temperatura. O software executa continuamente a variação de maneira crescente (ou decrescente) até o valor máximo (ou mínimo) para, em seguida, retornar os valores lidos na forma de uma tabela. Os resultados obtidos foram processados com o software ORIGIN 7.0, e as curvas obtidas ajustadas ao modelo reológico de Herschel-Bulkley (HB). O modelo reológico de Herschel-Bulkey, equacionado a seguir, prevê que o escoamento ocorre após vencida uma tensão inicial.

$$\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n \quad (18)$$

Onde: τ = tensão; τ_0 = tensão inicial; k = índice de consistência, $\dot{\gamma}$ = taxa de cisalhamento e n = índice de comportamento reológico.

A análise de MEV foi realizada no Laboratório de Microscopia do Departamento de Engenharia de Materiais da EEL/USP pelo microscópio da marca HITACHI modelo TM3000, que permite a ampliação de até 2000 vezes. O objetivo desta análise foi analisar a superfície do material obtido. Para tanto, foram geradas imagens com sinais de elétrons retroespalhados (imagens de contraste) e de elétrons secundários (topografia). As micrografias dos elétrons retroespalhados permitem a interpretação da dispersão dos fotocatalisadores na matriz polimérica; enquanto que as de elétrons secundários, à rugosidade, espessura e porosidade. Além disso, utilizou-se a técnica de espectroscopia por energia dispersiva (MEV-EDS) pela microscopia para analisar a presença de carbono, oxigênio, zinco, titânio, cálcio, potássio e magnésio presentes nos filmes de tinta. A amostragem foi realizada em uma área de 1 cm² nas quatro placas, em uma região da superfície que não teve contato com o lixiviado de aterro (lateral). O preparo das amostras envolveu a fixação das mesmas em uma pequena chapa de aço com o auxílio de uma fita de carbono. Em seguida, depositou-se nas respectivas superfícies uma fina camada de prata na metalizadora MED020 BALTEC/MCS NULTICONTROL SYSTEM.

4.2 AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE DEGRADAÇÃO DO LIXIVIADO PELO MATERIAL FOTOCATALÍTICO OBTIDO

4.2.1 Coleta do lixiviado

A coleta do lixiviado foi realizada no aterro sanitário da cidade de Cachoeira Paulista (SP) (22°39'4"S, 45°3'18"W) (Figura 23) em uma caixa de mistura (tipo tanque equalizador) (Figura 24(a)), antes deste entrar na lagoa de estabilização (Figura 24(b)). A escolha da data da coleta levou em consideração o clima, ou seja, foi em um dia seco e ensolarado. A coleta na estação seca tem como objetivo a diminuição do efeito da diluição da água das chuvas na variação da concentração dos constituintes do percolado. Segundo Kjeldsen *et al.*³ (2002) apud Souza (2014) não existem protocolos para amostragem, armazenamento e transporte de amostras de lixiviado. Por este motivo, empregou-se a mesma metodologia utilizada em esgotamento sanitário.

Figura 23 – Vista aérea do Aterro Sanitário de Cachoeira Paulista – SP.



Fonte: Google Earth, 2019.

O volume de 100 L de lixiviado coletado foi homogeneizado através de agitação mecânica e acondicionado em uma câmara fria a 4 °C do LOT (Departamento de Biotecnologia) da EEL-USP, até o momento da sua utilização. Esse procedimento minimiza possíveis alterações das propriedades físico-químicas.

³ KJELDEN, P.; BARLAZ, M. A.; ROOKER, A. P.; BAUN, A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T. H. Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 32, n. 4, p. 297-336. 2002.

Figura 24 – (a) Poço de Captação de Líquidos Percolados (lixiviado). (b) Tanque Reservatório de Líquidos Percolados (lixiviado).



Fonte: Plano Municipal Integrado de Saneamento Básico de Cachoeira Paulista, 2017.

4.2.2 Montagem e operação do reator fotocatalítico para tratamento do lixiviado

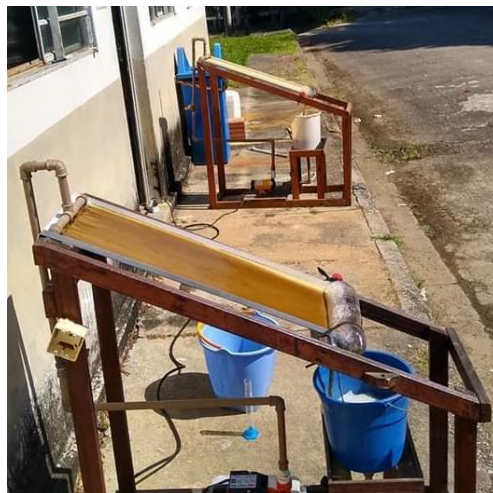
A bancada experimental montada na Escola de Engenharia de Lorena (EEL-USP) contou com (Figura 25):

- 2 reatores abertos em sistema semicontínuo (escala de bancada)
- 1 radiômetro ILT 1400^a International Light
- 2 reservatórios
- 2 bombas centrífugas BOMAX, modelo NH-30PX-T – 13 L min⁻¹
- 4 placas metálicas (25 cm de largura e 75 cm de comprimento com uma área útil de 1875 cm²) revestidas com o filme fino produzido
- 2 calhas para direcionamento do chorume
- 2 suportes de madeira
- 2 dispersores de fluxo

Além destes itens, para a operação da bancada foram utilizados:

- 1 pHmetro pH21 pH/mV HANNA
- Ácido sulfúrico (H₂SO₄ 1:1) para ajuste de pH do meio reacional
- 1 termômetro de infravermelho digital da INCOTERM®, modelo MULT TEMP
- Água deionizada
- Chorume

Figura 25 – Layout de um procedimento experimental referente à etapa de tratamento do chorume por fotocatalise heterogênea solar.

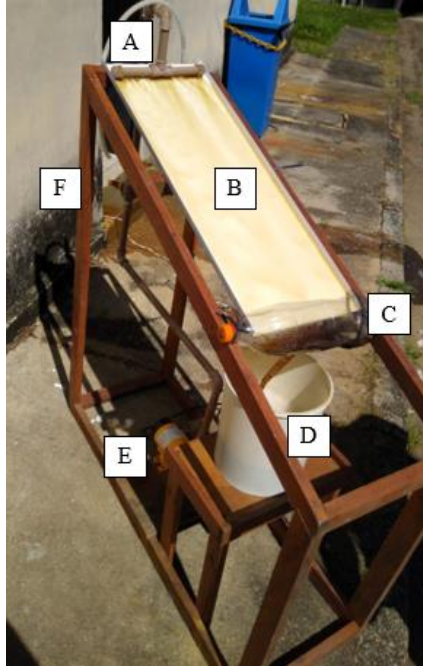


Fonte: Acervo pessoal (2020).

A bancada experimental foi montada próxima ao Laboratório da Estação de Tratamento de Efluentes da Escola de Engenharia de Lorena (EEL-USP). O sistema composto por um dispersor de fluxo, placa metálica (25 cm de largura e 75 cm de comprimento com uma área útil de 1875 cm²), calha dispersora, reservatório, bomba centrífuga e suporte de madeira (Figura 26). A placa metálica funcionou como um reator aberto em sistema semicontínuo (escala de bancada) do tipo TFFBR.

Após a montagem da bancada e o posicionamento da Placa 1 (escolhida aleatoriamente), foi realizado um teste preliminar para medição de taxa evaporativa de água contida no lixiviado durante exposição de irradiação solar, para que volume reacional permanecesse constante em outros experimentos deste trabalho. Neste teste, retirou-se um volume de 3 L de lixiviado acondicionado e *in natura*, ou seja, sem adição de qualquer componente que pudesse modificar suas características físico-químicas naquele momento. A operação manteve uma vazão média de 12 a 13 L min⁻¹, durou 240 min e ocorreu no intervalo entre 11:00 até 15:00 h). Após este horário, mediu-se o volume final que estava contido no sistema, igual a 2840 L. Sendo assim, a taxa média de evaporação em um ciclo experimental foi de 160 mL.

Figura 26 – Estrutura e componentes de um sistema montado para o tratamento do lixiviado. Legenda: (A) dispersor de fluxo do lixiviado; (B) placa metálica; (C) calha direcionadora do lixiviado; (D) reservatório de lixiviado; (E) bomba centrífuga; (F) suporte de madeira.



Fonte: Acervo pessoal (2020).

Os experimentos foram agrupados conforme características de composição e pH, de modo que foram necessários 5 dias para a realização, conforme detalhado na Tabela 7. As condições climáticas foram as mesmas em todos os dias, tempo ensolarado com temperatura média variando entre 28 e 32 °C e irradiação solar entre 750 e 872 mJ cm⁻².

Tabela 6 – Experimentos e respectivos agrupamentos (em dias) conforme composição da placa e pH.

Experimento	Placa	pH	Agrupamento
1	2	4,5 a 5,0	Dia 1
2	2	7,5 a 8,0	Dia 2
3	1	4,5 a 5,0	Dia 1
4	1	7,5 a 8,0	Dia 2
5	2	4,5 a 5,0	Dia 3
6	2	7,5 a 8,0	Dia 4
7	1	4,5 a 5,0	Dia 5
8	1	7,5 a 8,0	Dia 4
9	3	6,0 a 6,5	Dia 3
10	3	6,0 a 6,5	Dia 5

Fonte: Acervo pessoal (2020).

Em todos os experimentos, a montagem do *setup* experimental foi a mesma. Os suportes de madeira, que permitem a troca da placa contendo o filme de tinta fotocatalítica, posicionaram-se em sentido à linha do Equador com um ângulo de inclinação de 23°, como mostra a Figura 27. O lixiviado, por sua vez, foi bombeado até a parte superior da placa que

passou por um dispersor de fluxo que, sob irradiação solar, escoou uniformemente sobre toda a placa metálica durante o período de reação. As condições ambientais similares aos demais experimentos (temperatura, volume de lixiviado e irradiação solar). Alíquotas do reservatório foram tiradas a cada 20 min para controle e ajuste de pH e taxa evaporativa de água durante a operação. O ajuste de pH para cada operação ocorreu a partir da medida do pH do lixiviado *in natura* (sempre alcalino, entre 7,8 e 8,0) e respectiva correção por meio da adição de pequenas porções de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado. Para homogeneizar, utilizou-se uma colher de vidro para misturar delicadamente por 5 minutos. O ajuste da taxa evaporativa da água foi realizado a partir do acréscimo de 13 a 14 mL de água deionizada a cada 20 min, até completar o volume de 160 mL.

Figura 27 – Esquema do reator solar com $TiO_2 + ZnO$ fixados em placa.



Fonte: Acervo pessoal (2020).

O teste branco (sem a incorporação dos óxidos e aditivos) foi realizado após a finalização de todos os outros experimentos para avaliar possíveis efeitos de degradação por fotólise. Neste, coletou-se uma amostra no início e outra ao final do período de reação (240 min), e não foram medidos, controlados ou ajustados os parâmetros de controle (pH e taxa evaporativa de água).

4.2.3 Caracterizações analíticas do lixiviado

Realizou-se a caracterização analítica do lixiviado nos Laboratórios de Absorção Atômica e Análises Ambientais na Escola de Engenharia de Lorena (EEL-USP) pela técnica de espectrofotometria de UV-visível para detecção de fenóis. Essa análise foi realizada após os tratamentos oxidativos avançados e foram adaptadas do *Standard Methods* (APHA, 2012).

A detecção da presença de fenóis e medida indireta de ácido húmico, ácido fúlvico e huminas foi realizada por um espectrofotômetro de UV-visível da marca Spencer. Segundo

Baldotto, M.A. e Baldotto, L.E.B. (2014), a composição de ácidos húmicos e ácidos fúlvicos nos solos sejam, respectivamente, $C_{135}H_{182}O_{95}N_5S_2$ e $C_{187}H_{186}O_{89}N_9S$. Em relação aos lixiviados de aterro, há uma grande variação nesses valores, de acordo com a fonte do material e às condições ambientais. No entanto, sabe-se que há uma grande presença de ácidos carboxílicos, fenóis e aminas (ALVAREZ-PUEBLA *et al.* 2006; POPE *et al.*, 2010; ZANDVOORT *et al.*, 2013). Sendo assim, segundo Baldotto, M.A. e Baldotto, L.E.B. (2014):

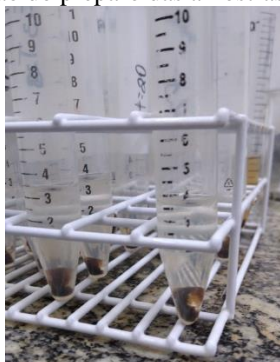
“Aceita-se relativamente bem que os polímeros fenólicos, resultantes da decomposição da matéria orgânica, sejam convertidos para compostos contendo anéis benzênicos oxigenados (quinonas), bastante reativos e de fácil condensação”.

Entende-se, então, que a possibilidade de investigar a % de fenóis em ácido húmico, ácido fúlvico e huminas apresentada por Lima *et al.* (2016) pode ser aplicada. A determinação de compostos fenólicos foi fundamentada pelo Método de Lowry modificado na reação de Folin Ciocalteu, adaptado do *Standard Methods* (APHA). Essa técnica se baseia na reação dos compostos fenólicos com uma mistura de fosfomolibdato e fosfotungstato de amônio que leva à formação de um complexo de coloração azul intensa com absorvância máxima em 700 nm.

A primeira etapa envolveu o preparo dos reagentes a serem utilizados nessa análise: solução de H_2SO_4 (1:1 v/v), solução de H_2SO_4 ($0,5 \text{ eq L}^{-1}$), solução de NH_4OH (5 eq L^{-1}), solução de folin e solução de Na_2CO_3 . Após o preparo dos reagentes, foi possível o início da análise que envolveu as seguintes etapas:

- 1) Dos 12-13 mL de volume para cada amostra coletada, retirou-se 5 mL. Essa parcela foi colocada em um tubo de centrífuga que recebeu 5 mL de água destilada.
- 2) Em seguida, acrescentou-se gotas de uma solução de H_2SO_4 (1:1 v/v) até o pH da solução ficar menor ou igual a 1.
- 3) Na centrífuga, em batelada de 6 tubos contendo o produto reacional com as amostras de lixiviado, operou-se em rotação de 2600 rpm por aproximadamente 5 min.
- 4) Após centrifugação, as fases heterogêneas ficam visíveis, como mostrado na Figura 28, a separação de fases do ácido húmico (precipitado) do fúlvico e huminas (sobrenadante).
- 5) Separando as fases líquidas (sobrenadantes) com um conta gotas e transferindo para copinhos de café descartáveis, acrescentaram-se 3 mL de solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ eq L}^{-1}$ para o tubo contendo o precipitado, agitando-se vigorosamente para “lavar” o ácido húmico, maximizando a separação do ácido fúlvico e huminas.

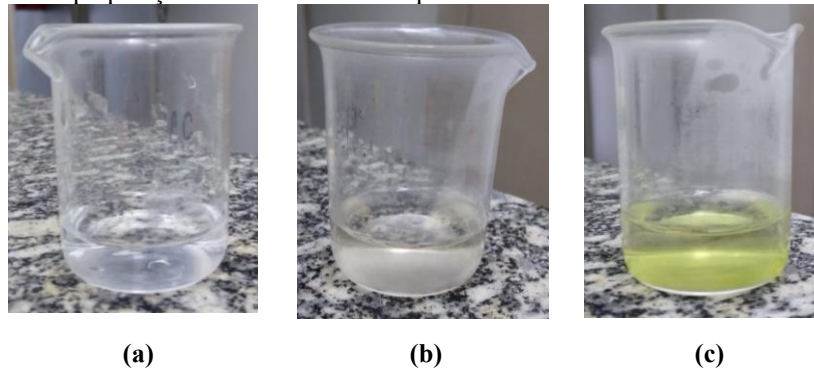
Figura 28 – Tubo de centrífuga evidenciando a separação de fases do ácido húmico (precipitado) e ácido fúlvico (sobrenadante) após a primeira centrifugação do preparo das amostras.



Fonte: Acervo pessoal (2020).

- 6) Novamente procedeu a centrifugação e retirada do sobrenadante, sendo transferido e misturado ao sobrenadante do copinho descartável anterior.
- 7) As amostras húmicas, após a centrifugação, receberam 3 mL de água destilada e algumas gotas de NH_4OH até sua solubilização. Ao final, o pH deveria se apresentar entre 4,0 e 5,0.
- 8) Já as amostras de ácido fúlvico e huminas, após a centrifugação, também receberam 3 ml de água destilada e algumas gotas de NH_4OH até sua solubilização. Ao final, o pH deveria se apresentar aproximadamente igual a 7,0.
- 9) Após a máxima separação entre o ácido húmico do ácido fúlvico e huminas, os precipitados receberam 3 mL de água deionizada e algumas gotas de NH_4OH (5 eq L^{-1}) até sua total solubilização. Ao final, o pH deveria se apresentar entre 4,0 e 5,0.
- 10) As amostras de ácido fúlvico e huminas, também receberam algumas gotas de NH_4OH (5 eq L^{-1}) até o pH ficar igual a aproximadamente 7.
- 11) Finalmente, após condicionamento do pH de todas as frações separadas, todas foram transferidas quantitativamente para balão volumétrico de 25,0 mL e, após completados e aferidos com água deionizada, foram homogeneizados.
- 12) Aliquotas das amostras dos balões volumétricos (de 2 mL a 20 mL, em função do tempo de retirada do reator fotocatalítico) foram colocadas em béqueres (Figura 29) que receberam 10 mL de água, apenas se a quantidade de amostra for igual ou menor à 5 mL (Figura 45.a), 1 mL de Na_2CO_3 15% m/v (Figura 29.b) e 0,3 mL de reagente folin (Figura 29.c).

Figura 29 – Etapa 8 de preparação das amostras nos béqueres.



Fonte: Acervo pessoal (2020).

13) A Figura 30 mostra a etapa de digestão das amostras por meio da placa de aquecimento da marca FISATON, modelo 752^a (650 W de potência). Procura-se colocar todos os béqueres ao mesmo tempo na região central da chapa a 50°C, para que recebam a mesma quantidade de calor no mesmo intervalo de tempo. Durante todo o processo, a temperatura foi aferida e mantida entre 50 e 60 °C. Verificou-se também que, com o aquecimento, a coloração dos líquidos passou de amarelo-esverdeado ou transparente a azul-claro (coloração do complexo formado).

Figura 30 – Etapa de digestão das amostras por aquecimento em uma chapa aquecedora. (a) início do processo. (b) final do processo.



Fonte: Acervo pessoal (2020).

14) Retirados da placa de aquecimento, os líquidos contidos nos béqueres foram passados para balões volumétricos de 25 mL, e completados com água deionizada e homogeneizados. Em seguida, no tempo máximo de até 20 min, tempo de possível interferência analítica na coloração do complexo, analisou-se os valores de absorbância das amostras em $\lambda = 760$ nm.

15) Após as análises, as amostras foram novamente acondicionadas nos copinhos de café devidamente etiquetados e cobertos com papel-filme. Em seguida, foram armazenadas em um refrigerador para utilização em análises ou comparações em trabalhos futuros.

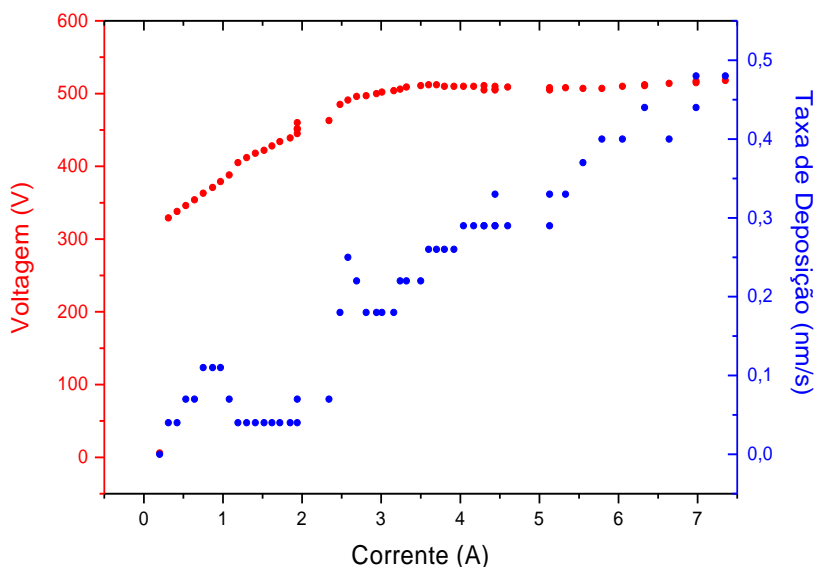
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 MATERIAIS FOTOCATALÍTICOS DE COMPOSIÇÃO MISTA DE TiO₂ E ZnO

5.1.1 Determinação das condições operacionais do plasma e deposição dos filmes finos de TiO₂ e ZnO no substrato polimérico

O Teste 1 envolveu o estudo das condições da geração de plasma (corrente e tensão) com o alvo de titânio e utilização de gás argônio. Utilizou-se intervalos de 0,1 A nas correntes de entrada e, a partir de 5,0 A, em passos de 0,20 A. A partir da escolha de uma corrente de entrada, a fonte de potência informa a corrente e tensão aplicada, e também foi anotada se há presença de plasma no sistema, bem como a taxa de deposição lida. Em relação às taxas de deposição medidas, o equipamento de monitoramento de espessura forneceu uma leitura não estável quando a tensão foi menor que 329 V. Isto significa que para esses valores de tensão não houve geração de plasma e, por este motivo, não foi possível a leitura da corrente e da taxa de deposição. Segundo Pascoali (2017), a tensão mínima necessária para o estabelecimento de uma descarga de plasma é denominada tensão de ruptura, a qual em todos os testes foi a partir de 329 V (a 0,30 A). A partir desse valor, as taxas de deposição aumentaram proporcionalmente ao aumento da corrente, conforme indicado na Figura 41.

Figura 31 – Gráfico de voltagem x corrente x taxa de deposição referente ao Teste 1 envolvendo o alvo de titânio e o gás argônio.



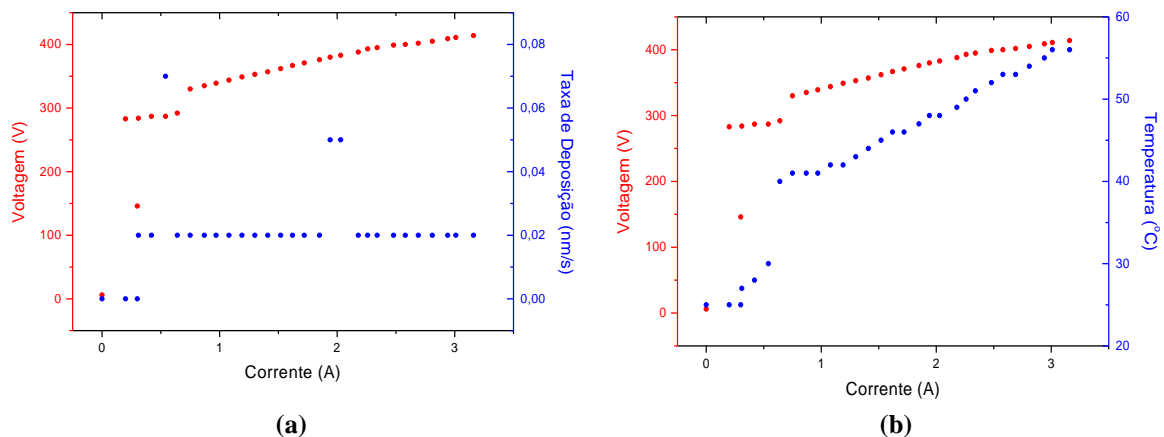
Fonte: Arquivo pessoal (2019).

Quando a corrente de entrada atingiu 6,80 A, o sistema sofreu superaquecimento e o sistema de vedação do magnetron se rompeu, devido a degradação do oring em função da

temperatura. Isso ocasionou a entrada de água de refrigeração no interior da câmara, e assim a pressão não se manteve mais constante. Após o conserto do sistema de vedação, foram realizados os Teste 2 (Figura 32) com o alvo de zinco e o Teste 3 (Figura 33) com o alvo de titânio, ambos utilizando somente gás argônio. Para monitorar a temperatura do sistema, foi instalado um termopar no interior da câmara, localizado ao lado do monitor de espessura. As leituras das correntes de entrada foram realizadas em passos de 0,1 A, até 3,0 A.

Na Figura 32.a, observa-se que a taxa de deposição para o zinco foi praticamente constante, independente dos valores de corrente. Isso se deve aos baixos valores de corrente utilizados. Provavelmente, com valores maiores, seria possível visualizar uma curva ascendente para a taxa de deposição, assim como ocorreu no Teste 1. Já a temperatura (Figura 32.b) aumentou de maneira expressiva com o aumento da corrente e da tensão.

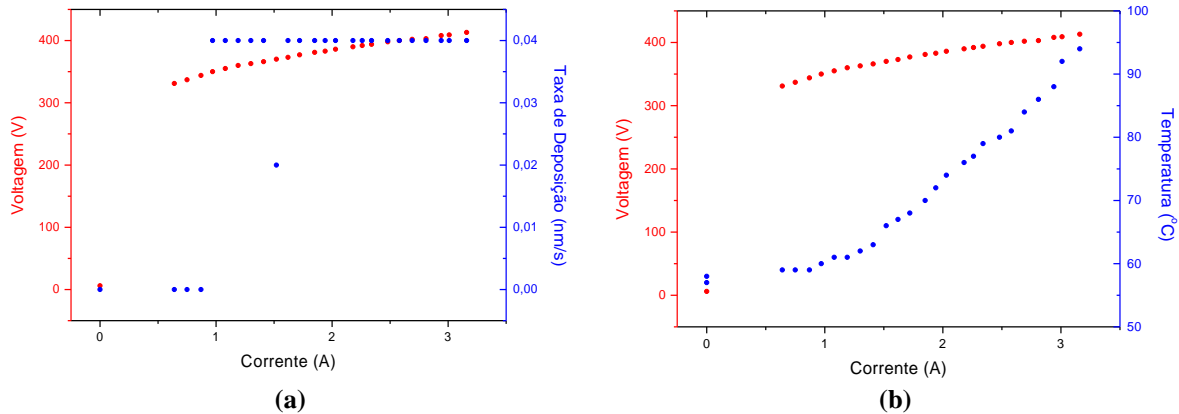
Figura 32 – (a) Gráfico de tensão x corrente x taxa de deposição referente ao Teste 2 envolvendo o alvo de zinco e o gás argônio. (b) Gráfico de tensão x corrente x temperatura referente ao Teste 2 envolvendo o alvo de zinco e o gás argônio.



Fonte: Arquivo pessoal (2019).

No Teste 3, observou-se que para os mesmos valores de corrente adotados no Teste 2 a taxa de deposição foi duas vezes maior para o titânio do que com o zinco (Figura 33.a). Neste mesmo gráfico, nota-se que a tensão de ruptura para geração de plasma foi igual a 400 V. Para valores menores do que o mencionado, não houve taxa de deposição. Já o gráfico da Figura 33.b) representa a curva ascendente de temperatura em função da tensão e corrente.

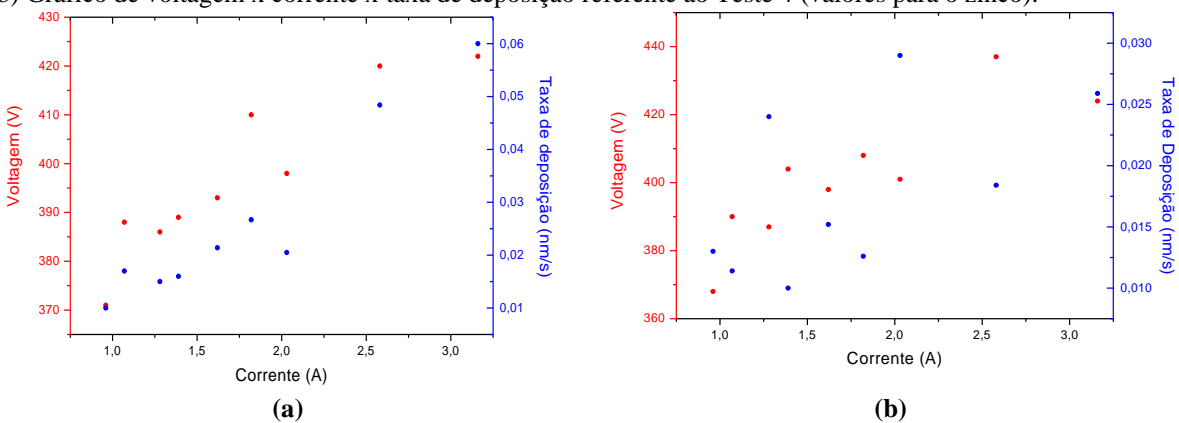
Figura 33 – Gráfico de voltagem x corrente x taxa de deposição referente ao Teste 3 envolvendo o alvo de titânio e o gás argônio. (b) Gráfico de voltagem x corrente x temperatura referente ao Teste 3 envolvendo o alvo de titânio e o gás argônio.



Fonte: Arquivo pessoal (2019).

Comparando os resultados obtidos para o Teste 2 e Teste 3, observou-se que as temperaturas no alvo de titânio foram superiores em relação ao alvo de zinco para o mesmo valor de tensão e corrente. Isto se deve a uma maior densidade de plasma na superfície do titânio gerado por um maior campo magnético no magnetron onde está o alvo de titânio em relação ao zinco, uma vez que ambos os ímãs dos magnetrons não são iguais. Após checar que o sistema estava funcionando com o alvo de titânio e zinco com gás argônio, o passo seguinte foi introduzir o gás oxigênio no sistema, com a proporção de 90:10 de Ar:O₂, apresentado na Figura 34.

Figura 34 – (a) Gráfico de voltagem x corrente x taxa de deposição referente ao Teste 4 (valores para o titânio). (b) Gráfico de voltagem x corrente x taxa de deposição referente ao Teste 4 (valores para o zinco).

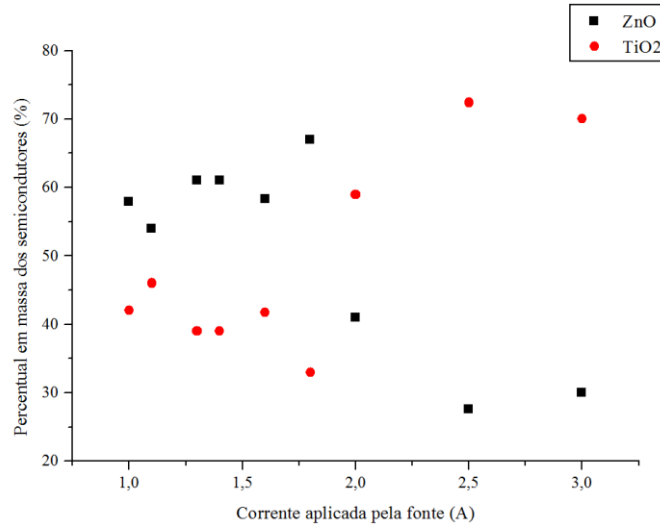


Fonte: Acervo pessoal (2019)

O gráfico da Figura 34.a) apresenta os valores de taxa de deposição para o TiO₂ variando de 0,01 a 0,06 nm s⁻¹. Neste, é possível observar uma tendência de aumento quase linear conforme os valores de corrente e tensão também aumentavam. Já a Figura 34.b) apresenta a taxa de deposição de ZnO entre 0,01 e 0,03 nm s⁻¹ e não possuiu esse mesmo comportamento linear que o TiO₂. Mais uma vez, a diferença entre as taxas de deposição pode ser justificada pela diferença entre a densidade do plasma dos alvos de Ti e Zn. A partir dos dados de taxa de

deposição medida para os óxidos metálicos da Figura 50 calculou-se, para cada valor de corrente, a estequiometria do filme fino constituído por TiO_2 e ZnO (Figura 35).

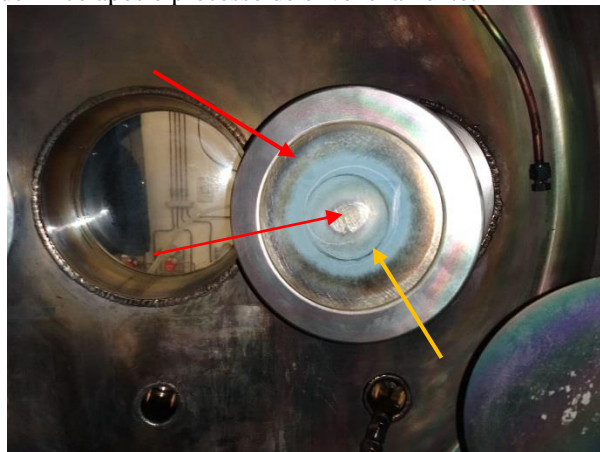
Figura 35 – Gráfico de dispersão do percentual em massa dos semicondutores em função da corrente de entrada.



Fonte: Arquivo pessoal (2019).

Contudo, após a finalização dos experimentos e a abertura da câmara, observou-se que o alvo de Zn apresentou uma região esbranquiçada, como evidenciado pela seta amarela na Figura 36. Esta região é constituída de uma camada de ZnO . As regiões indicadas pelas setas vermelha são de zinco metálico. A este processo, dá-se o nome de o “envenenamento de alvos”, situação experimental que ocorre quando a pressão parcial de oxigênio está acima do necessário para a reação com o átomo ejetado do alvo metálico durante o processo de *magnetron sputtering* reativo.

Figura 36 – Alvo metálico de zinco após o processo de envenenamento.



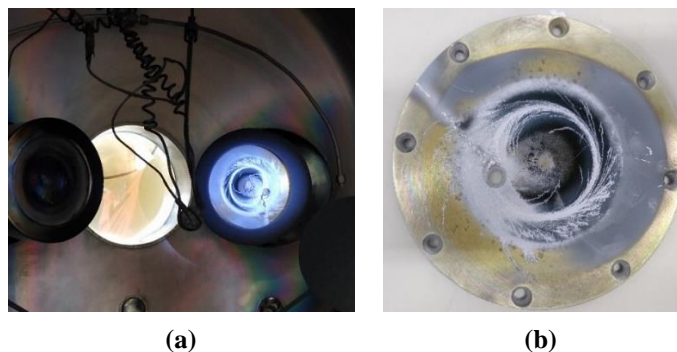
Fonte: Acervo pessoal (2019)

Este problema foi largamente discutido nos trabalhos de Safi (2000), Baroch *et al.* (2005), Pascoali (2007), Nafarizal (2016), entre outros; e confirma a tendência de comportamento das curvas obtidas e representadas pelos gráficos das Figuras 50.a) e 50.b).

Destaca-se que o alvo de titânio não apresentou envenenamento, isto é, formação de óxido de titânio em sua superfície.

Sendo assim, realizou-se uma limpeza minuciosa na câmara e no alvo de zinco. Posteriormente, ligou-se a fonte de energia para os dois alvos operando apenas com gás argônio até a estabilização no plasma (modo pulsado). Após estabilização, mudou-se para corrente contínua. Em processos anteriores, como na Figura 18, o plasma de ambos os alvos tinha uma cor característica rosa independentemente dos valores de corrente de entrada. No entanto, neste experimento, para valores de corrente de entrada maiores que 1,0 A, o plasma se apresentou na cor azul intenso. Como este comportamento visual era diferente, aumentou-se a corrente gradativamente e a deixou operando por algum tempo. Após 25 min, quando o valor de corrente ficou igual a 1,2 A, o plasma se concentrou em uma pequena região, emitindo uma luz branca intensa que, em poucos segundos, derreteu o alvo de zinco neste ponto (Figura 37.a e b)). Acredita-se que este derretimento foi ocasionado por uma falha imperceptível no material (alvo) decorrente de defeito de fabricação.

Figura 37 – Alvo metálico de zinco após processo de concentração de tensão e derretimento. (a) dentro da câmara de plasma. (b) evidenciando o ponto de concentração de tensão e as marcas esbranquiçadas que erodiram o alvo.



Fonte: Acervo pessoal (2019).

Para contornar esse problema, realizou-se um processo de derretimento de zinco metálico (pureza 99,9%) sobre a região erodida, por meio de um forno a arco elétrico e posterior processo de usinagem. Após essas etapas, o alvo de zinco foi recolocado no respectivo magnetron para teste de funcionamento (Figura 38).

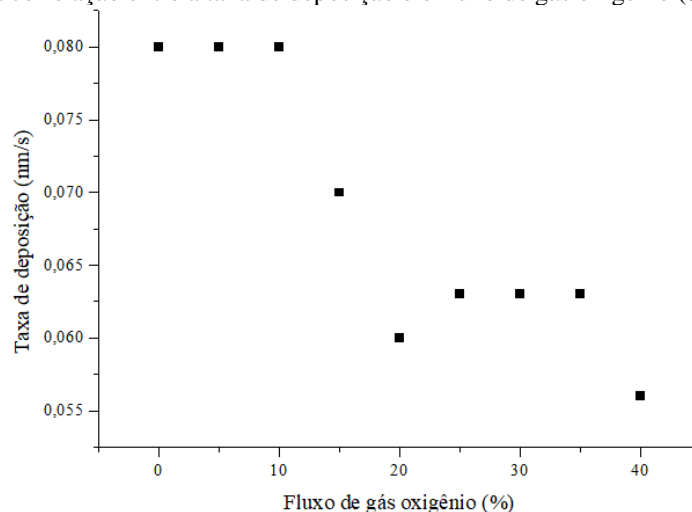
Figura 38 – Alvo de zinco após processo de solda e usinagem.



Fonte: Acervo pessoal (2019).

Após o reestabelecimento do alvo de zinco, testou-se novamente o sistema de vácuo, apresentando-se cerca de 10x melhor do que no dia que chegou, antes da limpeza. Em seguida, ligou-se a fonte de energia para início do processo de pré-sputtering por 20 minutos, trabalhando em modo pulsado até a estabilização do plasma, para mudança para o modo contínuo. O Teste 5, então, teve como objetivo o estabelecimento de uma nova pressão parcial ideal de oxigênio para o alvo de zinco (que deu problema no último experimento que fizemos). Para tanto, fixou-se a corrente (menor possível de acordo com a estabilidade) em 1,0 A e o ϕ_{Ar} (fluxo de argônio) em 20 sccm. Variou-se o ϕ_{O_2} (fluxo de oxigênio) em porcentagens de 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35% e 40%. A Figura 55 apresenta a correlação entre o ϕ_{O_2} e a taxa de deposição para o Teste 5.

Figura 39 – Gráfico da correlação entre a taxa de deposição e o fluxo de gás oxigênio (%) referentes ao Teste 5.



Fonte: Acervo pessoal (2019).

Conforme comprovação dos dados dispostos no gráfico da Figura 39, a taxa de deposição começa constante até a taxa do ϕ_{O_2} igual a 10%. Acima deste valor, o fluxo de elétrons no alvo terá um aumento de tensão devido à dificuldade dos elétrons (e^-) serem ejetados, traduzindo-se na diminuição da taxa de deposição, dando início ao processo de envenenamento do alvo. Após a finalização do Teste 5, observou-se que a região na qual o Zn foi fundido apresentou rugosidade significativa, possibilitando a reincidência de derretimento por falha no material. Deste modo, foi considerada insegura a continuidade do trabalho utilizando este material e não houveram recursos financeiros suficientes para a aquisição de um novo alvo.

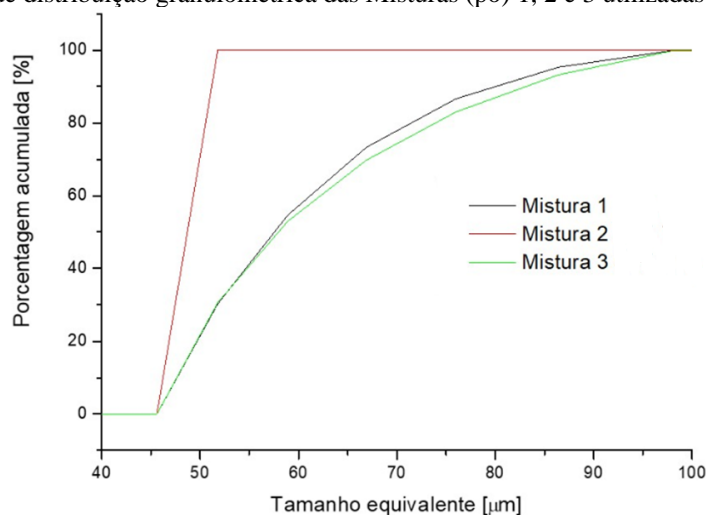
Em função do exposto acima, planejou-se uma nova rota de obtenção do material fotocatalítico. A escolha deste novo material levou em consideração a disponibilidade de

equipamentos, materiais, insumos e tempo necessário para o preparo do mesmo. Sendo assim, optou-se pela utilização de fotocatalisadores em pó immobilizados em tintas acrílicas comerciais.

5.1.2 Preparo do material fotocatalítico e aplicação da tinta por pistola de ar comprimido

Após o preparo das misturas dos óxidos, foi realizado um ensaio de granulometria por dispersão a laser para determinação do tamanho de partícula obtido (Figura 40). Neste caso, as misturas 1 e 3 tiveram uma distribuição de tamanho de partículas de 45 a 100 μm , enquanto que a mistura 2, entre 45 e 50 μm . Essa diferença se deve a um problema ocasionado durante o preparo com a peneira utilizada nas misturas 1 e 3.

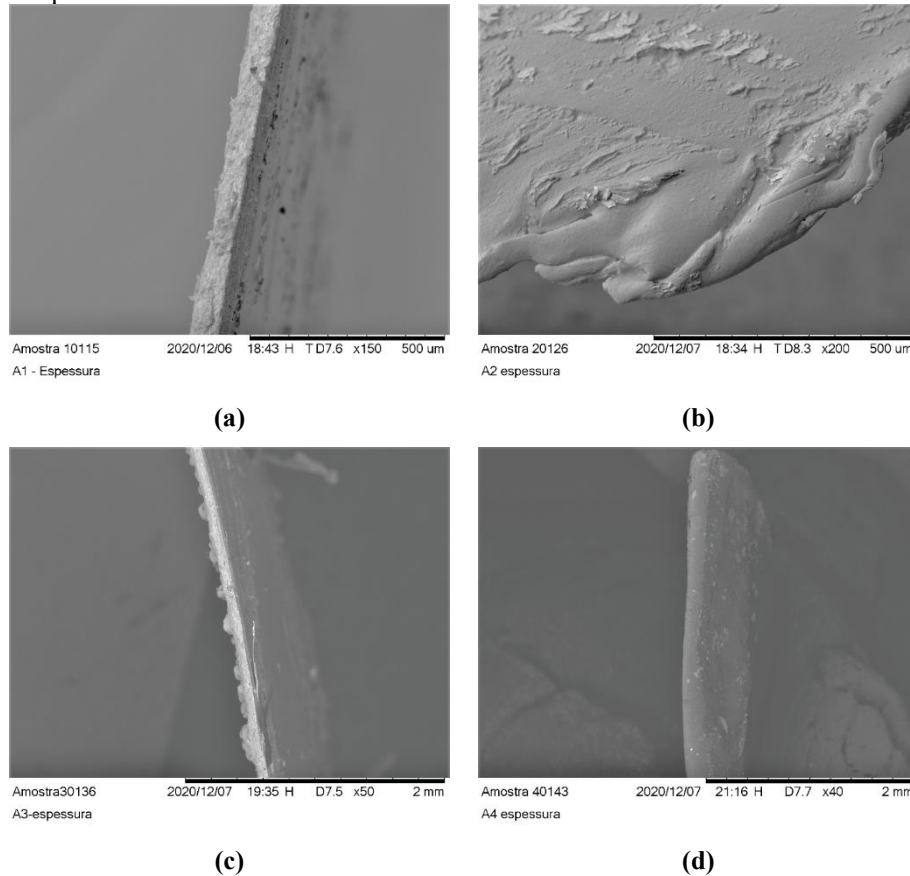
Figura 40 – Gráfico de distribuição granulométrica das Misturas (pó) 1, 2 e 3 utilizadas no preparo das tintas.



Fonte: Acervo pessoal (2020).

O processo de secagem das tintas depositadas foi realizado em temperatura ambiente, sem a utilização de equipamentos específicos ou etapas adicionais. A Figura 41 apresenta as micrografias obtidas via secção transversal por MEV das amostras de tinta 1, 2, 3 e 4. Conforme o apresentado previamente no tópico “Caracterização dos materiais obtidos”, a amostragem dos filmes de tinta foi realizada na parte lateral da placa, onde não houve contato com o lixiviado. As três primeiras evidenciam uma maior rugosidade devido ao acréscimo dos pigmentos e aditivos à matriz polimérica; além da técnica de pintura utilizada, com destaque a demão semiúmida. Já a Figura 57.d), da tinta 4, não apresenta rugosidade. Ressalta-se que essa característica permite que o líquido percolado tenha um maior tempo de retenção hidráulica do que em uma superfície lisa, aumentando o tempo de reação entre o fotocatalisador e o contaminante.

Figura 41 – Micrografias obtidas via secção transversal por MEV das amostras de (a) tinta 1, (b) tinta 2, (c) tinta 3 e (d) tinta 4 das placas.



Fonte: Acervo pessoal (2020).

Após o processo de cura da tinta, realizou-se a medida da espessura média do filme formado com um micrômetro digital da marca Mitutoyo. Essas medidas foram tiradas de três pontos localizados ao final das placas a 5 cm das bordas e a 12,5 cm do centro. A espessura média obtida foi de $600 \mu\text{m} \pm 10 \mu\text{m}$, em todas as placas. Esses valores divergem daqueles apresentados na Figura 41, devido ao local de amostragem. Essa diferença dos locais de amostragem se deu ao contato do lixiviado ao final da placa. Destaca-se também que o intuito desse imageamento não foi a comparação dos valores referidos, mas a evidenciação de rugosidade dos filmes obtidos. Portanto, em relação a espessura, deve-se considerar os valores obtidos pelo micrômetro que representam fidedignamente o local onde ocorreram as reações fotocatalíticas. Essa homogeneidade obtida pelas amostras de superfície pelos micrômetros pode se justificar pela técnica de pintura adotada.

No estudo publicado por Souza (2014), foram relacionadas espessuras de tinta fotocatalítica de 50 e 100 μm . Segundo o autor, os filmes de 100 μm permite um maior

espaçamento entre as partículas e um maior contato com o lixiviado, aumentando a degradação da matéria orgânica. Além disso, o mesmo autor explica que filmes mais espessos tendem a ter uma maior durabilidade, que leva a um maior número de rodadas experimentais. No caso de partículas menores, como a mistura 2, a área superficial é ainda maior; tornando maior a disponibilidade de sítios ativos por unidade de área (MONDAL; SHARMA, 2014).

5.1.2.1 Reologia

A análise reológica das tintas teve como objetivo avaliar a alteração do índice de comportamento e do índice de consistência após o acréscimo dos pigmentos e aditivos. Os resultados dessa análise foram dispostos na Tabela 7.

Tabela 7 – Resultados obtidos para a análise reológica das tintas e ajustados pelo modelo de Herschel-Bulkley.

T (°C)	Tinta 1			Tinta 2			Tinta 3			Tinta 4		
	n	k _{HB}	R ²	n	k _{HB}	R ²	n	k _{HB}	R ²	n	k _{HB}	R ²
20	0,89	6,67	99,9	0,98	8,86	99,8	0,82	11,8	99,8	0,92	13,0	99,3
25	0,95	4,66	99,7	0,96	9,34	99,9	1,02	3,53	99,9	0,87	13,9	99,8
30	0,95	4,77	99,8	0,97	8,86	99,9	0,98	4,39	99,9	0,84	13,1	99,0
35	0,98	3,99	99,7	0,98	9,03	99,9	0,96	4,45	100	0,82	11,7	98,1
40	0,98	4,57	99,8	0,97	9,69	99,8	0,96	4,51	100	0,86	8,02	96,6

Fonte: Acervo pessoal (2020).

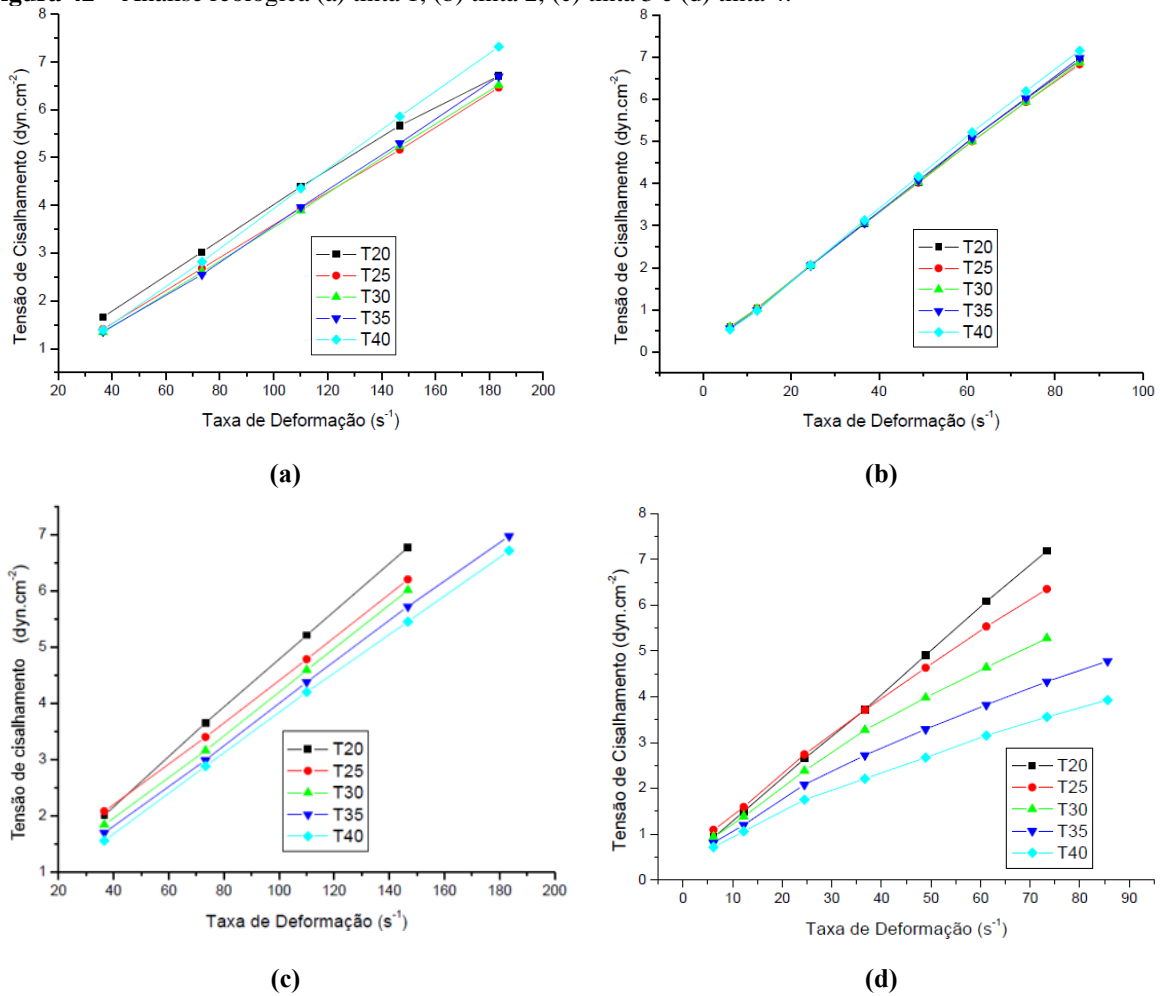
Legenda: T = temperatura; n = índice de comportamento; k_{HB} = índice de consistência para o modelo de Herschel-Bulkley; R² = grau de confiabilidade dos resultados.

O índice de consistência representado pela letra k na tabela 7 tem relação direta com a viscosidade do material. Comparando os valores obtidos para as tintas 1 e 3 com as tintas 2 e 4, há uma significativa diminuição da viscosidade justificada, possivelmente, pela aglomeração ou má dispersão das partículas na matriz, consequência indiretamente relacionado ao tamanho de partícula das misturas. Esse resultado reforça a teoria de que partículas menores possuem uma facilidade maior para se dispersarem em matrizes poliméricas (MONDAL; SHARMA, 2014), como ocorreu na tinta 2. No entanto, essas diferenças não atrapalham a aplicação das tintas em equipamentos de pintura de alta dispersão como pistola a ar comprimido (MOURA *et al.*, 2018).

Segundo o apresentado nas Figuras 42.a), 42.b), 42.c) e 42.d), a adição dos pigmentos, carboximetilcelulose e poliácrlato de amônia tiveram papel fundamental na redução de n para um valor muito próximo de 1 nas tintas 1, 2 e 3; aproximando-as a um comportamento de fluido newtoniano. Esse comportamento é observado em fluidos que apresentam uma relação linear entre a taxa de cisalhamento e a taxa de deformação (FERREIRA *et al.*, 2005). A Tinta 4, por sua vez, apresenta um comportamento pseudoplástico em todas as temperaturas. Navarro (1997) explica que o comportamento pseudoplástico pode ser justificado pela:

- I. Existência no sistema líquido de partículas assimétricas que estando no repouso, orientadas de forma aleatória, assumem uma orientação preferencial na direção do escoamento;
- II. Existência de moléculas que em repouso se encontram altamente sovatadas, têm as camadas de solvatação destruídas pela ação do cisalhamento.

Figura 42 – Análise reológica (a) tinta 1, (b) tinta 2, (c) tinta 3 e (d) tinta 4.

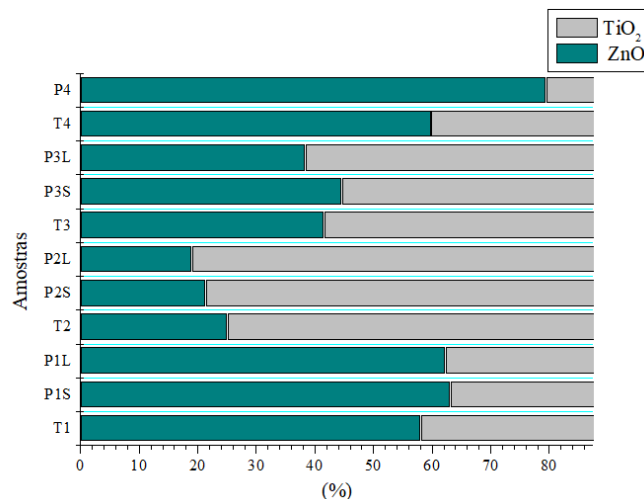


Fonte: Acervo pessoal (2020).

5.1.2.2 Espectrometria de emissão atômica utilizando plasma indutivamente acoplado

A Figura 43 apresenta os resultados para a análise de ICP-OES. No eixo das ordenadas estão dispostas as amostras, nas quais são representadas por siglas: P, placa; T, tinta; S, superfície; L, lateral. No eixo das abscissas são apresentadas as proporções entre as respectivas misturas e/ou tintas.

Figura 43 – Resultados das análises de Espectroscopia de Emissão Atômica (EAA) por plasma indutivamente acoplado (ICP).



Fonte: Acervo pessoal (2020).

A proporção entre ZnO e TiO₂ das amostras, no geral, foram muito próximas dos valores teóricos, sobretudo em relação às superficiais (PS). Para essas, os desvios foram de $\pm 1,83$, $\pm 1,39$ e $\pm 0,65$ para as placas 1, 2 e 3, respectivamente. Ressalta-se que esses valores são os mais importantes desta análise, visto que a reação fotocatalítica ocorre majoritariamente na superfície e não na lateral.

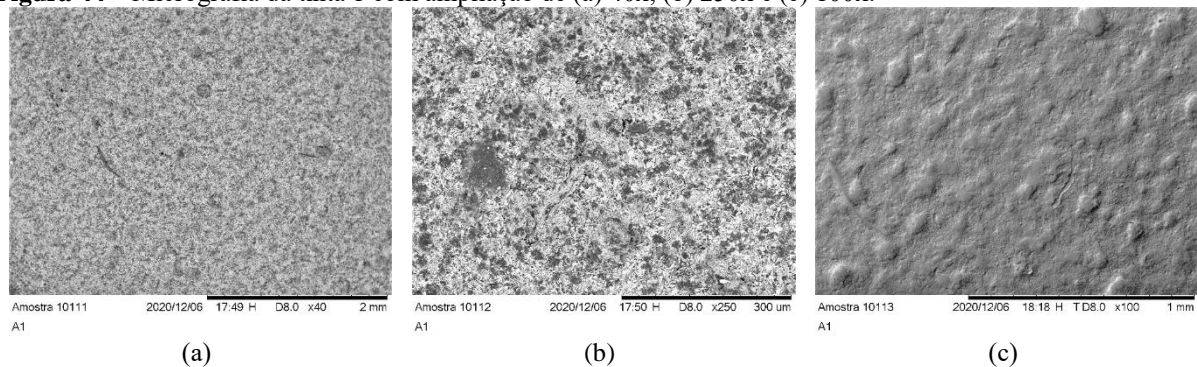
Em relação às amostras das tintas (T), os desvios foram de $\pm 6,93$, $\pm 5,13$ e $\pm 2,42$. Já os desvios das amostras laterais (PL) foram de $\pm 2,71$, $\pm 1,0$ e $\pm 5,57$. Apesar desses valores de desvio serem maiores quando comparados às amostras PS, não são significativos para o processo. Desta maneira, confirma-se pelos resultados obtidos com a presente análise que as características reológicas das tintas foram adequadas para a utilização em pistolas a ar comprimido.

5.1.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de MEV foi utilizada para verificar (a) tamanho e morfologia dos grãos de ZnO e TiO₂; (b) dispersão de ZnO e TiO₂ na matriz polimérica e (c) rugosidade e porosidade. As Figuras 44.a, 44.b, 45.a, 45.b, 46.a, 46.b e 47 foram geradas por sinais de elétrons retroespalhados. Já as Figuras 60.c, 61.c e 62.c foram geradas por sinais de elétrons secundários. Por fim, as Figuras 64-67 fazem parte da análise de EDS para carbono, oxigênio, potássio, titânio, sódio, zinco e magnésio.

A Figura 44 apresenta micrografias da tinta 1 com ampliações de 40x (Figura 60.a)), 250x (Figura 60.b)) e 100x (Figura 60.c)). A leitura realizada por elétrons retroespalhados (maior energia) permite uma interpretação qualitativa dos elementos químicos presentes no material através da diferença de contraste da mesma. No caso das duas primeiras primeiras figuras, é possível identificar uma boa dispersão dos pigmentos na matriz polimérica. Os pontos brancos representam as partículas de ZnO e TiO₂; enquanto que os mais escuros, os aditivos e a matriz polimérica. A diferença de contraste fica ainda maior com a ampliação, apresentando algumas ilhas ou pequenas regiões sem pigmentação. No entanto, não é possível a quantificação desses vazios, visto que as estruturas tendem a formar macrovazios com delimitações difíceis de se estabelecer. Já a Figura 60.c) utilizou o sinal de elétrons secundários para mapear a superfície do material obtido. Com isso, é possível constatar que o material é rugoso e apresenta aglomerados em forma de ilhas.

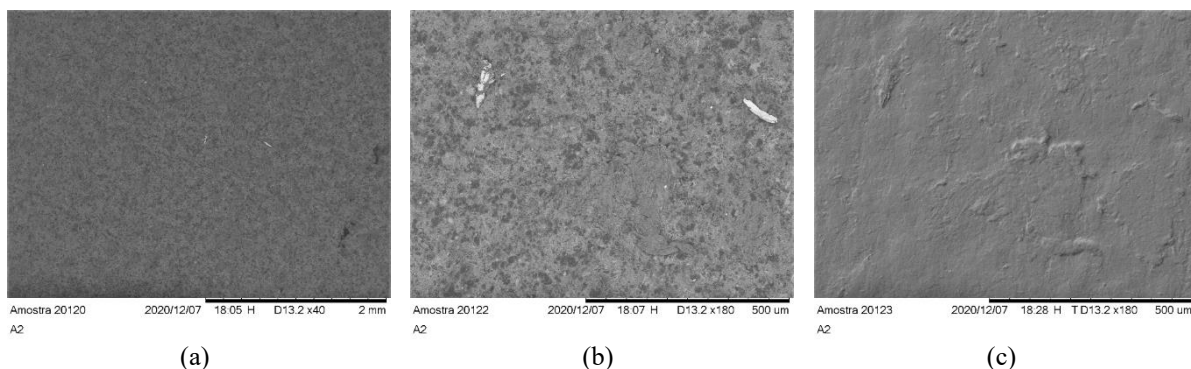
Figura 44 – Micrografia da tinta 1 com ampliação de (a) 40x, (b) 250x e (c) 100x.



Fonte: Acervo pessoal (2020).

A Figura 45, por sua vez, apresenta micrografias da tinta 2 com ampliações de 40x (Figura 45.a)), 180x (Figura 45.b)) e 180x (Figura 45.c)). As duas primeiras figuras apresentam um contraste menor quando comparadas às Figuras 44.a) e 44.b). No entanto, isso não significa uma menor presença dos óxidos. Pelo contrário, as tintas 1, 2 e 3 receberam a mesma carga sólida; porém, a mistura 2 apresentou um tamanho de partícula muito menor quando comparada às misturas 1 e 3. Observa-se pelas micrografias que dispersão dos óxidos na matriz polimérica foi excelente, assim como o apresentado na Figura 41.b). Além disso, constata-se uma menor presença de aglomerados, devido ao processamento do material e consequente tamanho de partícula obtido. Essas características favorecem uma maior disponibilização de sítios ativos para reações de fotocatalise dos contaminantes. A Figura 45.c) apresenta a mesma magnitude da Figura 45.b), mas tem como objetivo a leitura topográfica do material. A presença de ilhas nesse material é menor, apresentando rugosidade em forma de pequenos grânulos. Para a fotocatalise, este formato é mais desejável devido ao aumento da superfície de contato entre o fotocatalisador e o contaminante.

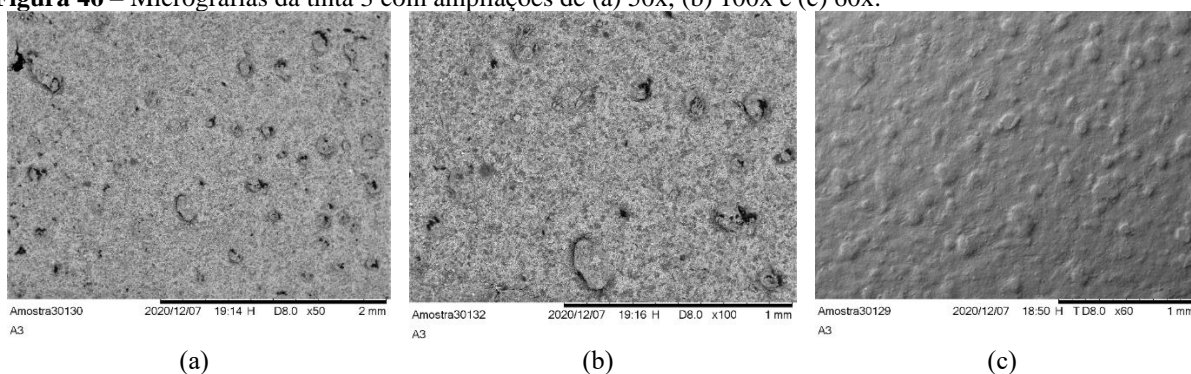
Figura 45 – Micrografias da tinta 2 com ampliações de (a) 40x, (b) 180x e (c) 180 x.



Fonte: Acervo pessoal (2020).

Já a Figura 46 apresenta as micrografias da tinta 3 com ampliações de 50x (Figura 46.a)), 100x (Figura 46.b)) e 60x (Figura 46.c)). De maneira similar ao apresentado na Figura 44, os filmes de tinta 3 possuem uma boa dispersão na matriz polimérica; porém, evidencia-se uma grande formação de aglomerados em forma de ilhas (Figura 46.c)), mesmo em uma baixa magnitude (60x). Liao *et al.* (2004) explicou que dois dos fatores que alteram significativamente a fotocatalise são o tamanho de partícula do fotocatalisadores e sua respectiva área específica. Quando o material possui grande presença de aglomerados, ocorre uma maior adsorção na superfície do semiconductor. Com a adsorção, a incidência de fótons é prejudicada, assim como a fotocatalise. Comparando a Figura 46.c) com as Figuras 44.c) e 45.c), evidencia-se uma maior formação desses aglomerados no filme de tinta 3. Analisando essa característica de forma isolada, pode-se dizer que este material será, possivelmente, menos eficiente que os demais.

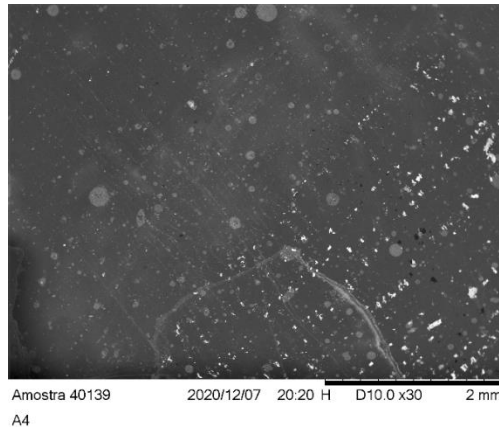
Figura 46 – Micrografias da tinta 3 com ampliações de (a) 50x, (b) 100x e (c) 60x.



Fonte: Acervo pessoal (2020).

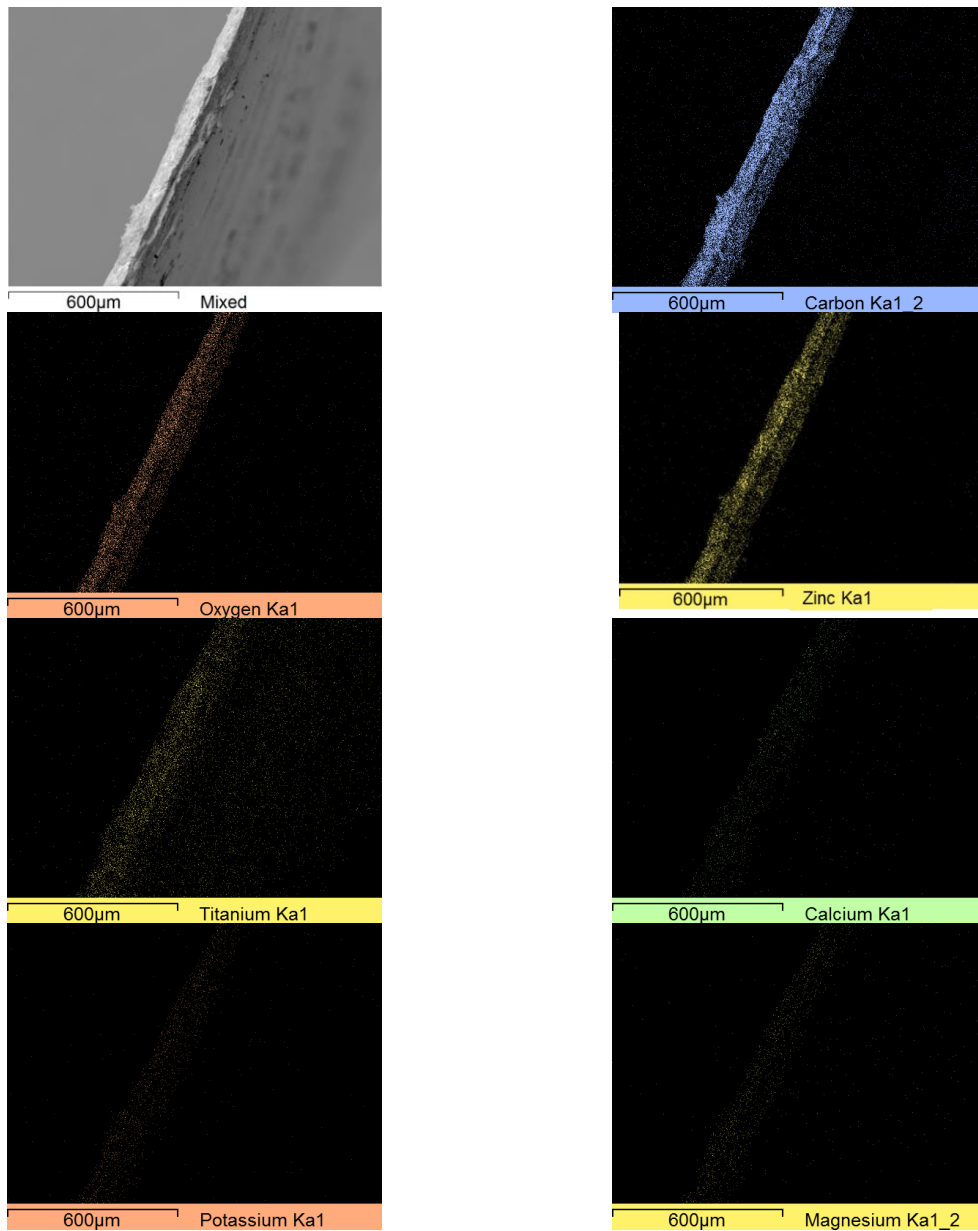
A Figura 47, por fim, apresenta a micrografia da tinta 4. Nesta, há pequenos pontos em branco, que representam uma pequena presença de sódio, zinco e titânio, confirmada pela EDS. O primeiro elemento químico citado faz parte da composição do verniz acrílico comercial utilizado como matriz polimérica no presente trabalho. Já os demais, provavelmente, são resíduos que não foram completamente removidos pelo bico da pistola após os processos de limpeza com água em alta pressão.

Figura 47 – Morfologia superficial do filme da tinta 4.



Fonte: Acervo pessoal (2020).

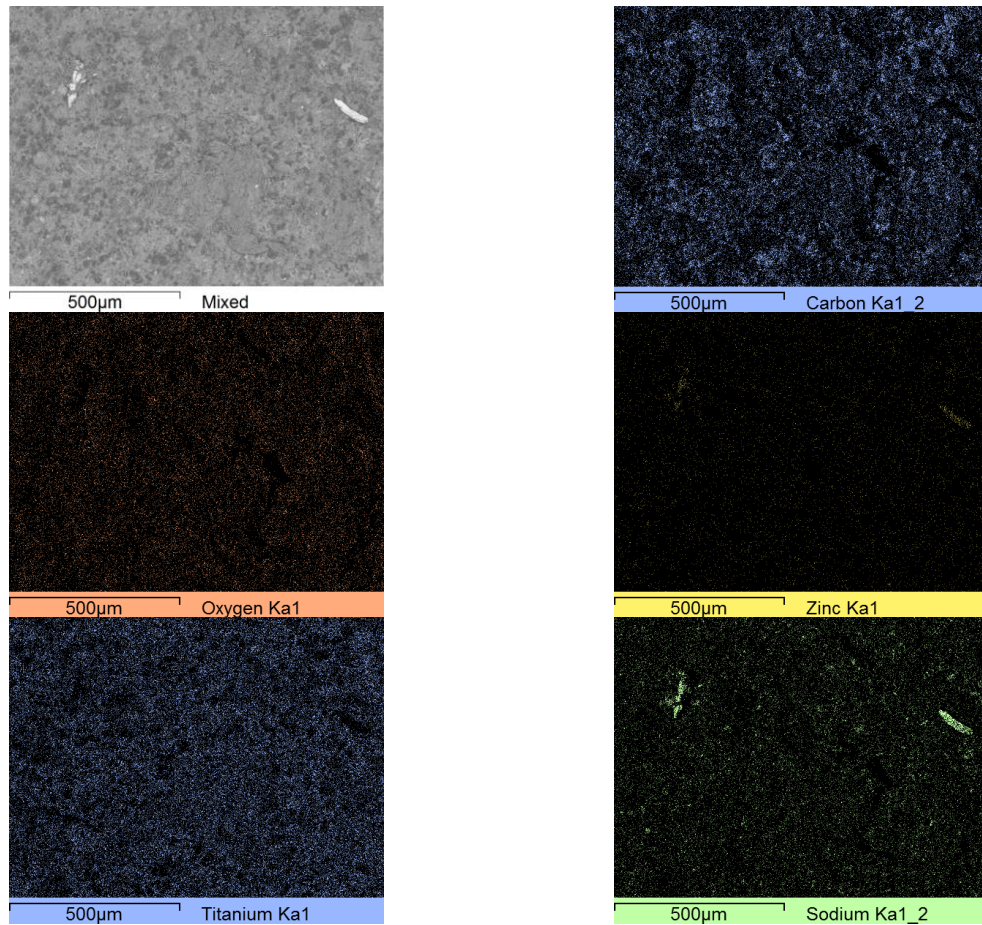
A Figura 48 apresenta uma micrografia de seção transversal do filme de tinta 1 e a análise qualitativa via EDS dos elementos químicos presentes na amostra. Segundo a análise, em maior quantidade (em ordem decrescente) foram o carbono, zinco, oxigênio e titânio. Em menor quantidade, por sua vez, foram o cálcio, magnésio e potássio. Estes últimos elementos podem interferir positiva ou negativamente no processo, mas seus efeitos não foram estudados no presente trabalho. Contudo, sabe-se que os três possuem atividade fotocatalítica quando dopados ou presentes em um compósito com ZnO ou TiO₂ (ETACHERI; ROSHAN; KUMAR, 2012; ELANGO VAN *et al*, 2015; THEJASWINI; PRABHAKARAN; MAHESWARI, 2016).

Figura 48 – MEV-EDS das amostras da tinta 1.

Fonte: Acervo pessoal (2020).

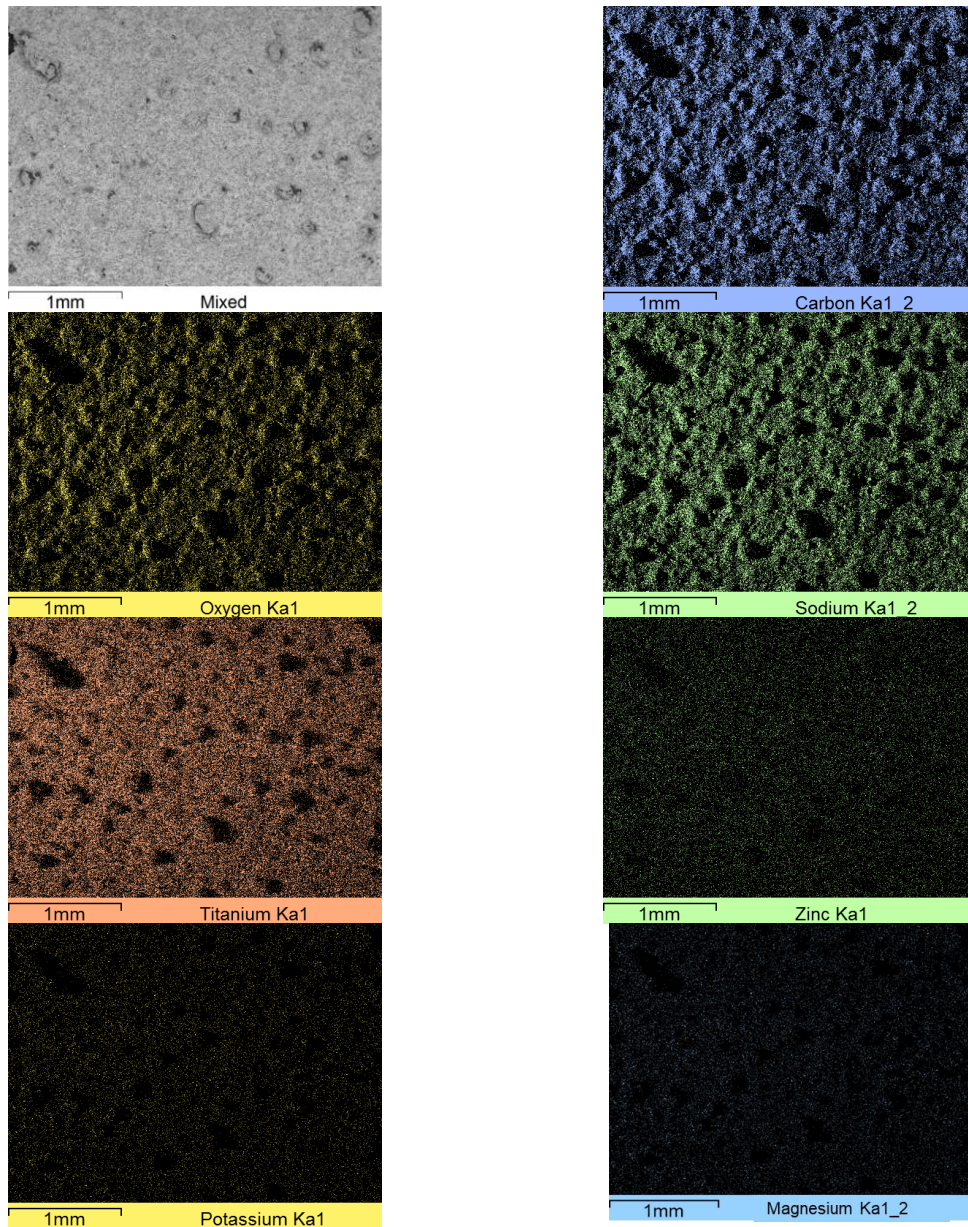
A Figura 49 apresenta uma micrografia do filme de tinta 2 e a análise qualitativa via EDS dos elementos químicos presentes na amostra. Segundo a análise, o titânio é o mais abundante na amostra; seguido pelo carbono, oxigênio, sódio e zinco.

Figura 49 – MEV-EDS das amostras da tinta 2.



Fonte: Acervo pessoal (2020).

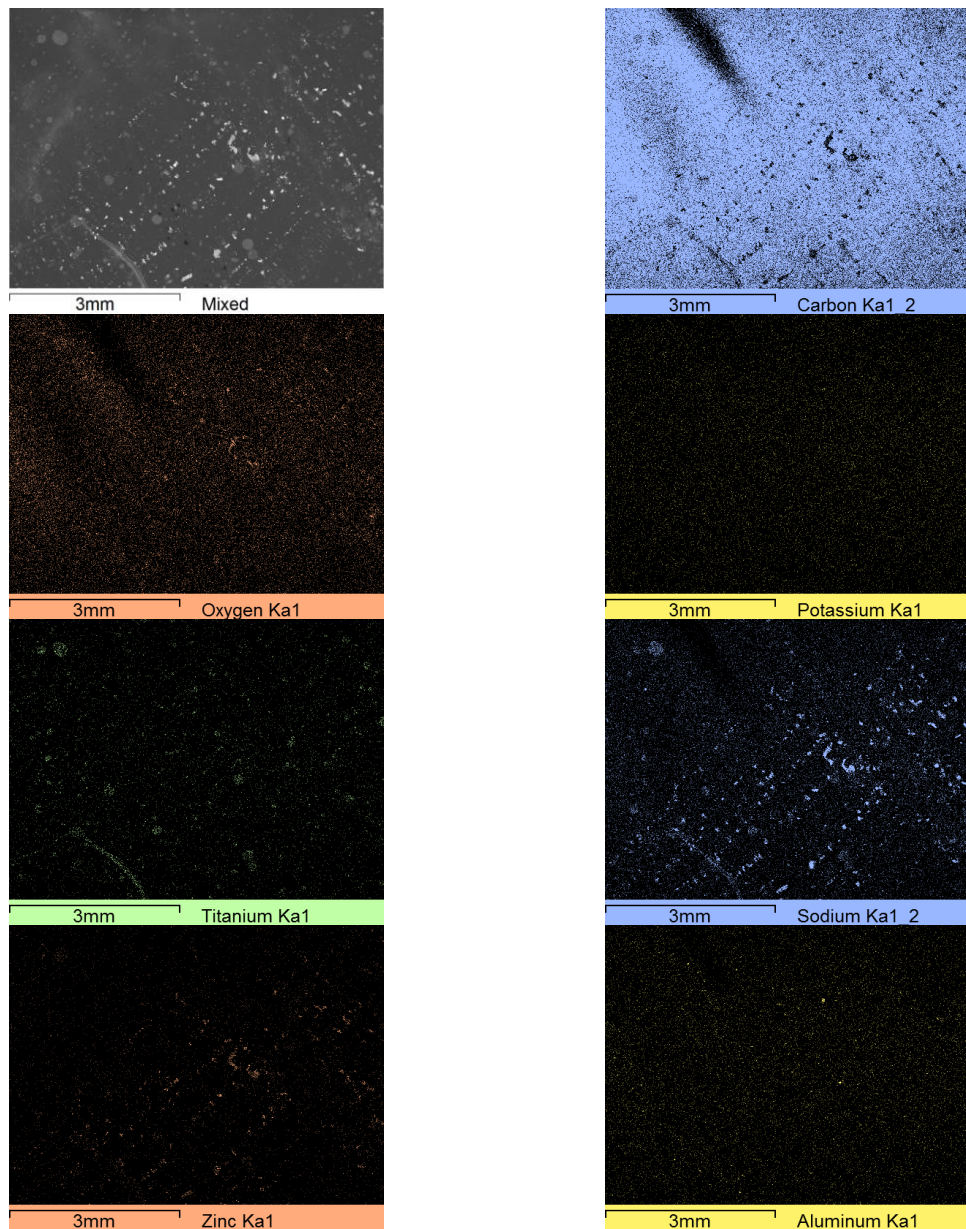
A Figura 50 apresenta uma micrografia do filme de tinta 3 e a análise qualitativa via EDS dos elementos químicos presentes na amostra. Na ordem decrescente de abundância: carbono, oxigênio, sódio, titânio, zinco, potássio e magnésio.

Figura 50 – MEV-EDS das amostras da tinta 3.

Fonte: Acervo pessoal (2020).

A Figura 51 apresenta uma micrografia do filme de tinta 4 e a análise qualitativa via EDS dos elementos químicos presentes na amostra. Segundo as imagens, há a predominância de carbono e sódio. Em menor presença, aparecem o oxigênio, potássio, zinco, titânio e alumínio. A presença do zinco e do titânio na tinta 4 se deve a uma provável contaminação pelo bico da pistola, causada pela utilização anterior nas placas 1, 2 e 3.

Figura 51 – MEV-EDS das amostras da tinta 4.



Fonte: Acervo pessoal (2020).

5.2 AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE DEGRADAÇÃO DO LIXIVIADO PELO MATERIAL FOTOCATALÍTICO OBTIDO

A avaliação da degradação do ácido húmico, ácido fúlvico e huminas foram realizadas de forma indireta pela reação de Folin Ciocalteu e técnica de Espectrofotometria de UV. Neste caso, considera-se uma medida indireta por interpretar os resultados a partir da presença de grupos fenólicos das amostras. A Equação 19 representa um cálculo utilizado para determinação da eficiência da remoção de COD em lixiviados de aterro do trabalho publicado por Zhang *et*

al. (2017). Essa mesma fórmula pode ser aplicada para as medidas de AH, AF e huminas para obtenção de gráficos pelo software Origin 5.0.

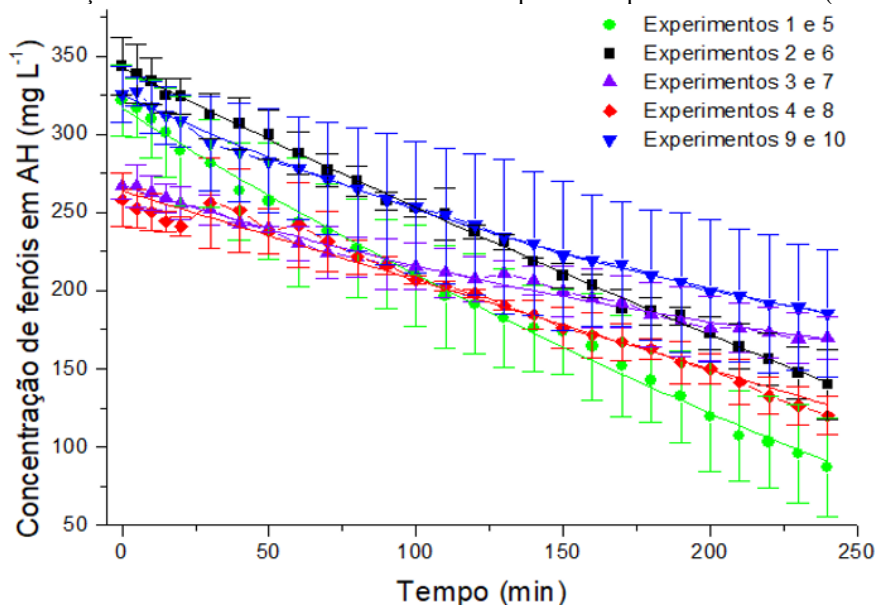
$$\text{Eficiência da remoção de COD} = \frac{\text{COD}_0 - \text{COD}_f}{\text{COD}_0} \cdot 100\% \quad (19)$$

Os resultados obtidos com essas análises foram representados em forma de gráficos com as informações otimizadas, conforme o Planejamento de Experimentos. O software utilizado para essa avaliação foi o MiniTAB, pelo qual foi possível a geração de informações com os parâmetros e efeitos por meio de gráficos, tais como: (a) gráfico de Pareto, (b) gráfico de efeitos principais, (c) gráfico de resíduos (probabilidade normal, resíduos *versus* ajustes, histograma, resíduos *versus* ordem de observação) e (d) gráfico de contorno.

5.2.1 Ácido húmico

O gráfico da Figura 52 apresenta os resultados da análise da concentração de fenóis nas amostras de ácido húmico para as condições experimentais de fatorial completo de 2^2 , com réplicas de cada experimento e com duplicata no ponto central, totalizando-se 10 experimentos para o tratamento fotocatalítico de lixiviado de aterro em processo de batelada com reciclo.

Figura 52 – Concentração média de fenóis nos ácidos húmicos para os experimentos 1 a 10 (medida indireta).

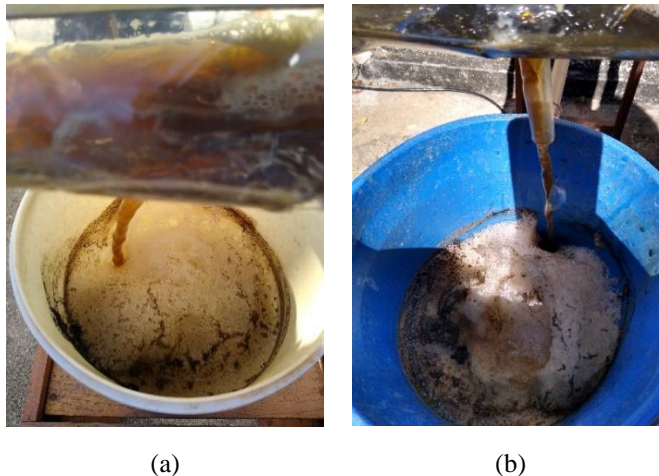


Fonte: Acervo pessoal (2020).

Neste gráfico (Figura 52), observa-se que as concentrações iniciais de ácido húmico tiveram uma variação (aproximadamente 100 mg L^{-1}) nos experimentos, devido a erros experimentais no preparo inicial de cada amostra durante o ajuste de pH para cada tipo processo avaliado. A utilização do H_2SO_4 para acidificar as amostras associada a uma agitação

possivelmente insuficiente, fez com que reações secundárias acontecessem, como por exemplo a sulfonação de aromáticos. Nestas reações houve a formação de subprodutos surfactantes, o que justifica a formação de espuma na preparação e durante as reações fotocatalíticas (Figura 53).

Figura 53 – Formação de subprodutos surfactantes durante a fotocatalise heterogênea solar no (a) experimento 5 e no (b) experimento 9.



Fonte: Acervo pessoal (2020).

Em relação aos resultados obtidos, os experimentos 1 e 5 apontaram a maior taxa de degradação média (73%). O segundo melhor resultado foi obtido pelos experimentos 2 e 6, com 59% de degradação. Já os experimentos 4 e 8, apresentaram degradação média de 54%. Os experimentos 9 e 10, por sua vez, alcançaram a média de 43%. Por fim, o pior resultado foi obtido pelos experimentos 3 e 7 com 37%, representando a condição experimental menos satisfatória.

A Tabela 8 indica as informações contidas no gráfico com a média dos valores obtidos dos experimentos e suas respectivas duplicatas, além dos desvios. Maiores valores de desvio padrão foram encontrados nos experimentos 9 e 10. Outros fatores podem contribuir para que aumentem os desvios, como uma possível redução da irradiação solar pela incidência passageira de nuvens ou até mesmo a adsorção de contaminantes na superfície do fotocatalisador. Sendo assim, os experimentos com menores desvio foram os 2 e 6. Esses valores menores representam uma boa reprodutibilidade dos experimentos e uma menor interferência de fatores externos.

Tabela 8 – Concentração média de fenóis (mg C L⁻¹) e desvios dos experimentos nos respectivos intervalos de tempo (min) de amostragem para o ácido húmico.

t (min)	Exp. 1 e 5		Exp. 2 e 6		Exp. 3 e 7		Exp. 4 e 8		Exp. 9 e 10	
	Placa 2		Placa 2		Placa 1		Placa 1		Placa 3	
	pH 4,5 a 5,0		pH 7,5 a 8,0		pH 4,5 a 5,0		pH 7,5 a 8,0		pH 6,0 a 6,5	
	Conc. média	Desvio	Conc. média	Desvio	Conc. média	Desvio	Conc. média	Desvio	Conc. média	Desvio
0	321,65	22,60	343,55	18,32	266,91	8,06	258,05	17,29	325,76	17,92
5	316,87	19,03	338,71	18,91	267,19	13,63	252,45	12,27	327,59	9,14
10	309,90	24,90	334,10	14,88	262,51	10,88	250,32	11,64	317,51	16,75
15	301,10	28,31	324,74	10,62	258,96	8,86	244,26	6,65	312,05	18,40
20	289,00	34,99	324,22	11,19	255,84	10,48	241,08	5,79	308,51	16,53
30	281,37	28,17	311,81	14,31	251,89	9,60	256,16	28,99	293,92	30,30
40	263,82	31,07	306,91	16,36	242,91	0,88	251,35	26,78	288,35	31,81
50	257,23	37,26	299,66	15,93	239,60	1,82	237,91	14,71	282,81	33,34
60	243,63	40,81	287,93	13,26	230,06	10,71	241,83	27,18	278,25	33,14
70	238,05	29,96	276,89	10,82	223,98	16,64	231,31	19,45	271,51	36,09
80	226,73	31,49	269,84	9,60	221,12	12,84	221,55	11,10	264,92	39,27
90	216,61	28,48	257,51	5,68	217,01	16,27	216,12	5,88	258,31	41,97
100	209,52	32,83	252,85	6,08	215,52	15,14	206,97	2,41	253,59	42,00
110	196,08	33,03	249,06	16,95	211,51	15,59	202,87	2,75	247,93	43,42
120	191,45	32,20	237,65	4,17	207,25	14,28	198,03	2,44	242,29	44,81
130	182,45	31,58	231,00	4,49	210,56	8,24	190,60	3,18	234,46	49,36
140	175,90	27,21	218,57	2,47	206,31	9,43	184,50	8,86	229,84	45,95
150	173,84	27,01	209,62	8,09	199,70	16,10	175,92	13,09	222,43	47,96
160	164,36	34,16	203,13	7,44	195,24	18,66	171,43	14,51	219,32	41,92
170	151,73	32,49	188,19	12,27	192,85	16,98	167,17	12,07	216,89	39,79
180	142,53	26,35	187,15	8,75	184,88	20,65	162,85	6,47	209,84	41,86
190	132,33	29,42	183,94	5,57	180,38	22,18	154,22	13,52	205,10	44,70
200	119,30	35,36	172,73	10,79	176,04	20,42	149,82	9,85	199,66	45,41
210	107,33	28,99	164,20	14,51	176,22	15,39	141,41	14,31	196,87	42,60
220	103,03	29,28	156,24	16,44	173,13	16,36	132,63	11,73	191,61	43,85
230	95,66	31,24	147,55	16,87	169,42	16,33	126,24	12,07	189,22	40,13
240	86,85	31,27	140,08	22,15	169,46	13,72	119,84	12,27	185,32	40,58

Fonte: Acervo pessoal (2020).

Considerando cada experimento e duplicata de forma isolada, é possível fazer comparações de forma mais direta quanto a conversão de AH (%), conforme o disposto na Tabela 9. No planejamento fatorial completo, o experimento 1 apresentou a maior conversão de ácido húmico com 79%. Já a menor conversão obtida com 37% foi obtida pelo experimento 10. O teste branco, por sua vez, indicou baixa taxa de reação fotolítica (5%).

Tabela 9 – Percentuais de redução de AH na planilha de experimentos 2² na sequência das duplicatas e dos 2 pontos centrais, no tratamento de lixiviado por fotocatalise heterogênea em processo de batelada com reciclo.

Experimento	Fatores		Redução (%)	
	Concentração	pH	AH	
1	-1	-1	79%	
5	-1	-1	68%	
2	-1	1	65%	
6	-1	1	53%	
3	1	-1	43%	
7	1	-1	41%	
4	1	1	59%	
8	1	1	48%	
9	0	0	50%	
10	0	0	37%	
Teste branco	-	-	5%	

Fonte: Acervo pessoal.

Apenas pelos resultados obtidos a partir das Tabelas 8 e 9 não é possível avaliar se os efeitos e as interações foram significativas. Por este motivo, o conjunto de respostas de AH foram avaliados em função das análises estatísticas geradas pelo programa MiniTAB. Em função dos valores experimentais obtidos e fatores respostas para o planejamento proposto, primeiramente foi apresentada a análise estatística de cada um dos fatores e, em seguida, a discussão técnica dos resultados. Em relação aos coeficientes utilizados e seus respectivos efeitos, estabeleceu-se uma relação entre eles pela Equação 20:

$$\%_{AH} = 56,96 - 0,71 [\text{pH}] - 9,19 [\text{ZnO-TiO}_2] + 6,39 [\text{pH.ZnO-TiO}_2] \quad (20)$$

De acordo com a análise de variância da Tabela 10, somente o fator concentração ZnO-TiO₂ apresentou efeito significativo com valor de P menor que 0,05. O modelo ajustado será significativo se os coeficientes de determinação e de determinação ajustado, forem acima de 75%. Para os resultados obtidos e aplicados nessa função, obteve-se um R² igual a 81,93% e R ajustado de 67,48%, o que denota um alto grau de confiabilidade dos mesmos.

Tabela 10 – Análise de variância a partir dos valores médios de redução percentual de AH da matriz 2² para o tratamento do lixiviado por processo fotocatalítico

Fatores	Soma Sequencial dos Quadrados (SSQ)	Grau de Liberdade (GL)	Quadrados médios (SSQ/GL)	F	P
[pH]	4,06	1	4,061	0,07	0,800
[ZnO-TiO ₂]	675,28	1	675,281	11,88	0,018
Erro residual	284,28	5	56,856		

Fonte: Acervo pessoal (2020).

Para melhor interpretação foi realizada também a análise de variância dos efeitos e das interações do processo fotocatalítico (Tabela 11). Analisando os valores de P, observa-se que somente os efeitos principais tiveram significância sobre o sinal resposta AH. A baixa interação entre o pH e a ZnO-TiO₂ também são confirmadas pela baixa significância da curvatura, o que

aponta para uma necessidade de melhor exploração dos fatores para futura otimização experimental.

Tabela 11 – Análise de variância dos resultados do planejamento fatorial 2² para AH.

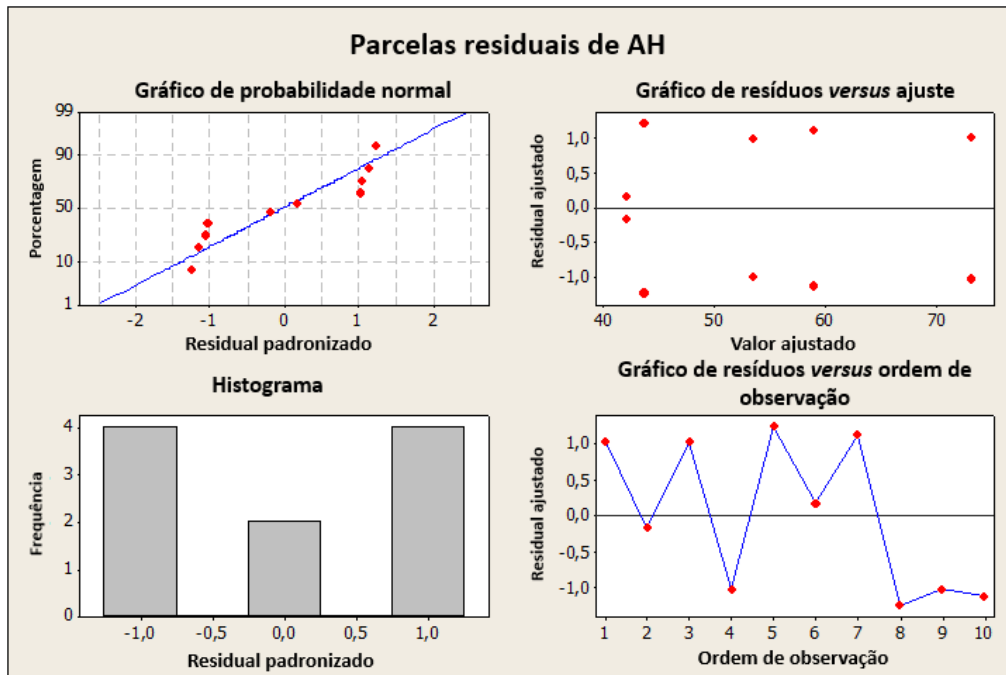
Fatores	Soma Sequencial dos Quadrados (SSQ)	Grau de Liberdade (GL)	Quadrados médios (SSQ/GL)	F	P
Efeitos principais	679,34	2	679,342	5,97	0,047
Interações	326,40	1	326,401	5,74	0,062
Curvatura	283,56	1	283,556	4,99	0,076
Erro residual	284,28	5	17,2		
Total	1573,58	9			

Fonte: Acervo pessoal (2020).

Na sequência, foram construídos os gráficos de probabilidade normal, resíduos *versus* ajuste, histograma e resíduos *versus* ordem de observação (Figura 54). Os gráficos de distribuição normal apresentam uma análise qualitativa do comportamento normal ou não do processo em estudo. Essa análise é de extrema importância, pois o princípio fundamental da análise estatística é baseado em uma distribuição normal, convalidando os dados experimentais e avaliando os respectivos erros. No gráfico de probabilidade normal para o AH é possível observar que os pontos estão próximos à reta de distribuição normal. Apesar disto, o padrão em “S” invertido sugere que os dados não estão normalmente distribuídos.

O gráfico de resíduos *versus* valores ajuste tem como objetivo detectar variâncias inconstantes, termos de maiores ordens faltantes e/ou *outliers* (pontos anômalos). É desejável que esses pontos estejam bem distribuídos ao longo da reta e de forma aleatoriamente dispersa. Caso estejam de forma contrária, pode sugerir uma influência de algum parâmetro não estudado no processo. No gráfico resíduos *versus* ajuste, observa-se que apenas os dois primeiros pontos estão próximos de zero sendo, portanto, considerados importantes. Os demais se encontram mais afastados de zero e, por isso, estão desajustados. Complementarmente, o histograma indica que há presença de *outliers* devido o espaçamento entre as barras. No entanto, analisando sob outro espectro e considerando todas as variáveis do processo além das réplicas, o modelo é adequado para explicar o comportamento de degradação dessas amostras.

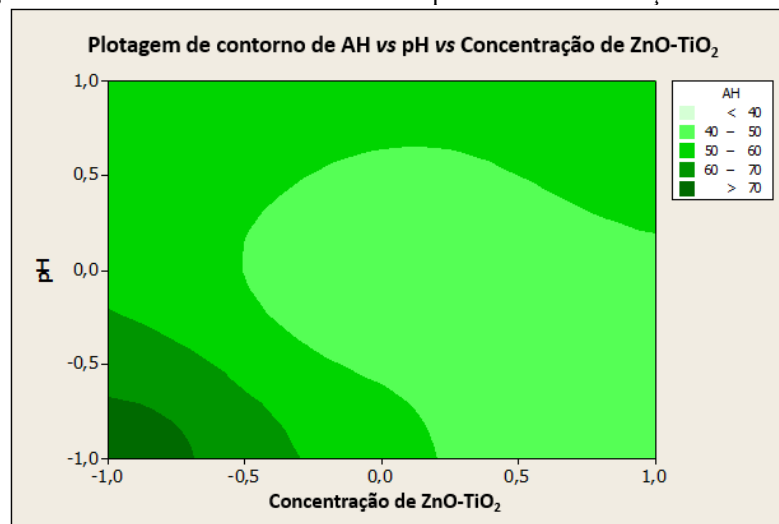
Figura 54 – Parcelas residuais de ácido húmico.



Fonte: Acervo pessoal (2020).

Os gráficos de superfície de contorno têm como objetivo “determinar a região dos fatores importantes que conduz a uma resposta ótima” (MONTGOMERY; RUNGER, 2020, p. 446). A Figura 55 representa a plotagem de contorno para o AH em relação aos fatores do planejamento experimental. Observa-se pela figura que a degradação de mais de 70% do ácido húmico corresponde a área onde o pH e a concentração estão -1.

Figura 55 – Plotagem de contorno do ácido húmico versus pH versus concentração de ZnO-TiO₂.



Fonte: Acervo pessoal (2020).

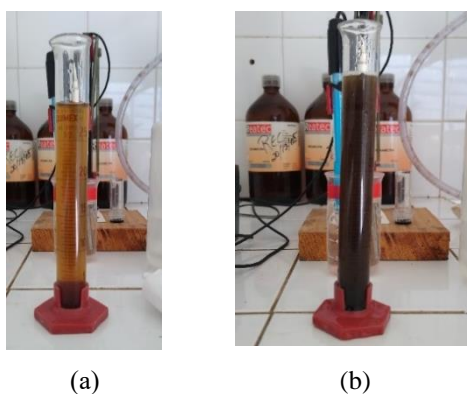
Conforme o apresentado pelos ensaios de granulometria dos fotocatalisadores e MEV, era esperado que a placa 2 tivesse um melhor desempenho em relação às demais devido a uma maior disponibilidade de sítios ativos. Além disto, uma maior presença de TiO₂ no material faz

com que, naturalmente, tenha uma maior eficiência em pH ácido, devido ao conceito de pcz (BONA, 2017; HASSAN; ZHAO; XIE, 2016; MONDAL; SHARMA, 2014).

Bekbölet *et al.* (1996) utilizaram um reator de leito fixo de filme fino (TFFBR) para avaliação do potencial fotocatalítico na remoção do COT, DBO e DQO contidas no chorume de um aterro sanitário. Uma das análises realizadas neste trabalho foi a comparação entre a degradação dos poluentes e diferentes valores de pH. A maior degradação de COT foi obtida em pH entre 3 e 7, tendo a maior eficiência em pH igual a 5; porém, quando o pH ficou igual a 9 ou 11 a degradação foi muito lenta. Por outro lado, quando o meio reacional se encontra ácido, há uma maior dificuldade em remover o nitrogênio amoniacal ($\text{NH}_3\text{-N}$) (HASSAN; ZHAO; XIE, 2016). Ressalta-se que, há variações no pcz conforme as diferentes fontes comerciais e, além disto, para materiais heteroestruturados ou dopados há um deslocamento do pcz que deve ser avaliado.

Observa-se pelos gráficos dessa seção que todos convergem para o mesmo resultado, confirmando uma boa representatividade dos dados. Além disto, a boa conversão do AH foi confirmada experimentalmente com a diminuição da coloração escura do lixiviado (característica do AH) após o processo fotocatalítico com a placa 2 em meio ácido, conforme indicado na Figura 56.a). A Figura 56.b) representa, por sua vez, o experimento 3 no qual apresentou coloração em um tom marrom-escuro, indicando uma menor degradabilidade da matéria orgânica.

Figura 56 – Amostra de chorume após processos fotocatalíticos: (a) experimento 1 e (b) experimento 3.



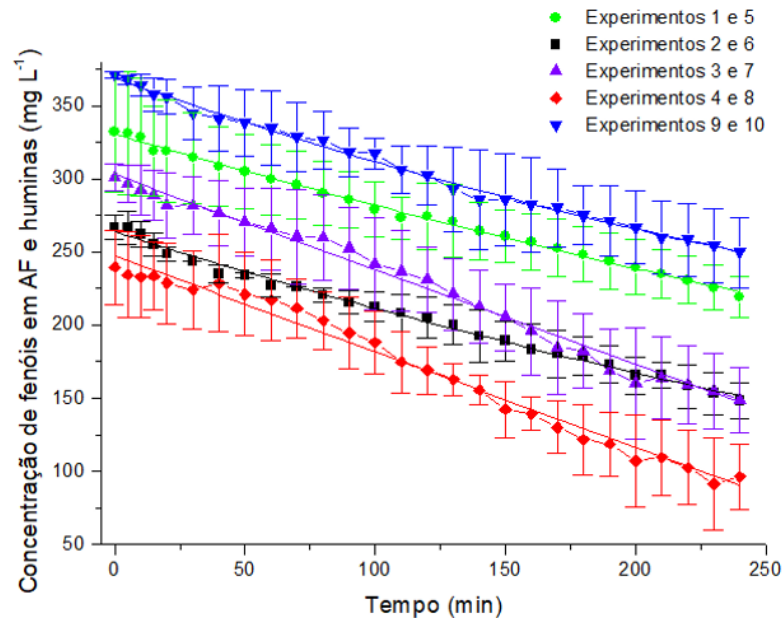
Fonte: Acervo pessoal (2020).

5.2.2 Ácido fúlvico e huminas

O gráfico da Figura 57 apresenta os resultados da análise da concentração fenóis nas amostras de ácido fúlvico e huminas para as condições experimentais de fatorial completo de 2^2 , com réplicas de cada experimento e com duplicata no ponto central, totalizando-se 10

experimentos para o tratamento fotocatalítico de lixiviado de aterro em processo de batelada com reciclo. As amostras de ácidos fúlvicos e huminas, assim como as de ácido húmico, tiveram variação na concentração inicial devido erros aleatórios no preparo das amostras; além da formação de subprodutos surfactantes. Quanto aos resultados, verifica-se que a maior taxa de degradação média foi obtida para os experimentos 4 e 8 (60%), representados pela linha verde. Na sequência, o segundo melhor resultado foi alcançado pelos experimentos 3 e 7, com uma taxa média de 50%; valor próximo ao obtido pelos experimentos 1, 2, 5 e 6, com 45%. O pior desempenho, por sua vez, foi obtido pelos experimentos 9 e 10, com uma taxa média de degradação de 33%.

Figura 57 – Concentração média dos experimentos 1 e 5 (duplicata) para ácido fúlvico e huminas (medida indireta).



Fonte: Acervo pessoal (2020).

A Tabela 12, por sua vez, indica as informações contidas no gráfico com a média dos valores obtidos dos experimentos e suas respectivas duplicatas, além dos desvios.

Tabela 12 – Concentração média de fenóis e desvios dos experimentos nos respectivos intervalos de tempo de amostragem para o ácido fúlvico e huminas.

t (min)	Exp. 1 e 5		Exp. 2 e 6		Exp. 3 e 7		Exp. 4 e 8		Exp. 9 e 10	
	Placa 2		Placa 2		Placa 1		Placa 1		Placa 3	
	pH 4,5 a 5,0		pH 7,5 a 8,0		pH 4,5 a 5,0		pH 7,5 a 8,0		pH 6,0 a 6,5	
	Conc. média	Desvio	Conc. média	Desvio	Conc. média	Desvio	Conc. média	Desvio	Conc. média	Desvio
0	8277	1019,65	6650	212,132	7495	224,86	5967	632,1535	9239	55,15433
5	8246,5	1054,30	6641	281,4285	7390,5	310,4199	5837,5	726,1987	9153	79,19596
10	8179,5	1006,21	6526,5	210,0107	7282,5	424,9712	5803	701,4499	9060,5	181,7264
15	7945	772,16	6353	195,1615	7193	431,3351	5812	582,656	8912	282,8427
20	7940	876,81	6189,5	113,8442	7014,5	557,9073	5694,5	690,8433	8866,5	296,2777

Continua

Conclusão

Tabela 12– Concentração média de fenóis e desvios dos experimentos nos respectivos intervalos de tempo.

t (min)	Exp. 1 e 5		Exp. 2 e 6		Exp. 3 e 7		Exp. 4 e 8		Exp. 9 e 10	
	Placa 2		Placa 2		Placa 1		Placa 1		Placa 3	
	pH 4,5 a 5,0		pH 7,5 a 8,0		pH 4,5 a 5,0		pH 7,5 a 8,0		pH 6,0 a 6,5	
	Conc. média	Desvio	Conc. média	Desvio	Conc. média	Desvio	Conc. média	Desvio	Conc. média	Desvio
30	7834	773,57	6072	2,828427	7018	485,0753	5582,5	665,3875	8588	448,3057
40	7686,5	671,04	5845,5	149,1995	6882	558,6144	5693	827,3149	8502,5	560,7357
50	7603,5	632,86	5832,5	41,7193	6734	575,5849	5505,5	704,9855	8423	567,0996
60	7458,5	604,58	5654,5	190,2117	6617	705,6926	5407	681,6509	8333	632,1535
70	7363	584,07	5631	5,656854	6483,5	818,1225	5267,5	499,9245	8185	591,1413
80	7227	541,64	5486,5	120,9153	6476	729,7342	5057	493,5605	8127,5	497,0961
90	7121,5	475,88	5365	202,2325	6289	698,6215	4844,5	608,8189	7924,5	408,0006
100	6950,5	467,40	5285	251,73	6019,5	785,5956	4687,5	528,2088	7908	264,4579
110	6806,5	359,92	5185,5	306,1772	5895,5	688,0149	4348,5	523,9661	7628,5	413,6575
120	6826,5	564,98	5107	350,725	5750	560,0286	4210,5	406,5864	7530,5	508,4098
130	6753	615,18	4991,5	342,9468	5510	609,526	4054,5	269,4077	7296	722,6631
140	6578,5	485,78	4793	451,1341	5298	620,8398	3875,5	243,9518	7111,5	850,6495
150	6495,5	446,18	4710,5	334,4615	5109	569,9281	3544	475,1758	7116	779,2317
160	6390	480,83	4565,5	440,5275	4876	738,2195	3463	284,2569	7027	808,9302
170	6292,5	494,27	4483,5	402,3438	4599,5	799,7378	3237	448,3057	6978,5	659,7306
180	6182	468,10	4451,5	324,562	4538,5	635,689	3027,5	600,3337	6849,5	497,0961
190	6068,5	477,30	4311	313,9554	4206,5	712,0565	2953	547,3006	6751	599,6266
200	5961	469,52	4122	318,1981	3986	944,6947	2664	787,717	6648	630,7392
210	5852,5	420,73	4136	219,2031	4082	691,5504	2721,5	635,689	6473	622,254
220	5748,5	402,34	3937	366,2813	3961,5	665,3875	2549	634,9819	6434,5	625,7895
230	5619,5	382,54	3818,5	358,5031	3860	640,6387	2272,5	778,5246	6336	629,325
240	5450	353,55	3686,5	301,9346	3710,5	555,0788	2393	560,0286	6218,5	598,9194

Fonte: Acervo pessoal (2020).

Os experimentos que apresentaram maiores valores de desvio padrão foram 3 e 7, sobretudo entre os intervalos de 110 a 240 min. Esses valores de desvio se justificam, possivelmente, por uma oscilação na eficiência no processo de fotocatalise do primeiro em relação à duplicata. Já os menores desvios foram observados nos experimentos 2 e 6.

Considerando cada experimento e duplicata de forma isolada, é possível fazer comparações de forma mais direta em relação aos níveis e à conversão de AF e huminas, conforme o disposto na Tabela 13. No planejamento fatorial fracionado o experimento 4 apresentou a maior conversão de ácido fúlvico e huminas com 69%. O experimento 10 (duplicata do experimento 9), por sua vez, teve a menor conversão com 28%.

Tabela 13 – Percentuais de redução de AF e huminas na planilha de experimentos 2² na sequência das duplicatas e dos 2 pontos centrais, no tratamento de lixiviado por fotocatalise heterogênea em processo de batelada com reciclo.

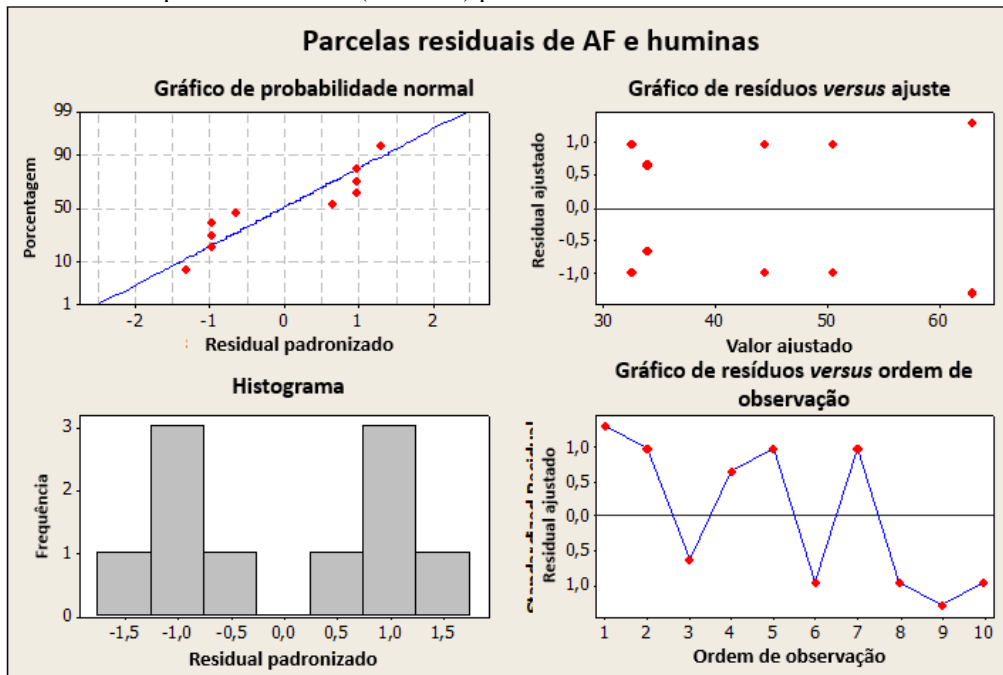
Experimento	Fatores		Redução (%) AF e huminas
	Concentração	pH	
1	-1	-1	31%
5	-1	-1	37%
2	-1	1	49%
6	-1	1	40%
3	1	-1	55%
7	1	-1	46%
4	1	1	69%
8	1	1	57%
9	0	0	37%
10	0	0	28%
Teste branco	-	-	6%

Fonte: Acervo pessoal (2020).

Para uma melhor precisão na discussão dos resultados, o conjunto de respostas de AF e huminas foram avaliados em função das análises estatísticas geradas pelo programa MiniTAB. Em função dos valores experimentais obtidos e fatores respostas para o planejamento proposto, primeiramente foi apresentada a análise estatística de cada um dos fatores e, em seguida, a discussão técnica dos resultados., o conjunto de respostas de AF e huminas foram avaliados em função das análises estatísticas geradas pelo programa MiniTAB. Em função dos valores experimentais obtidos e fatores respostas para o planejamento proposto, primeiramente foi apresentada a análise estatística de cada um dos fatores e, em seguida, a discussão técnica dos resultados.

Primeiramente construiu-se os gráficos de probabilidade normal, resíduos *versus* ajuste, histograma e resíduos *versus* ordem de observação (Figura 58). No gráfico de probabilidade normal para o AF e huminas é possível observar que os pontos estão próximos à reta de distribuição normal, indicando um ótimo ajuste e a ausência de *outliers*. No caso do apresentado na Figura 76, observa-se que há uma boa distribuição dos dados devido à variância suas correlações. Além disto, o histograma indica que os resíduos são simétricos nos dados, confirmando a boa representatividade dos resultados.

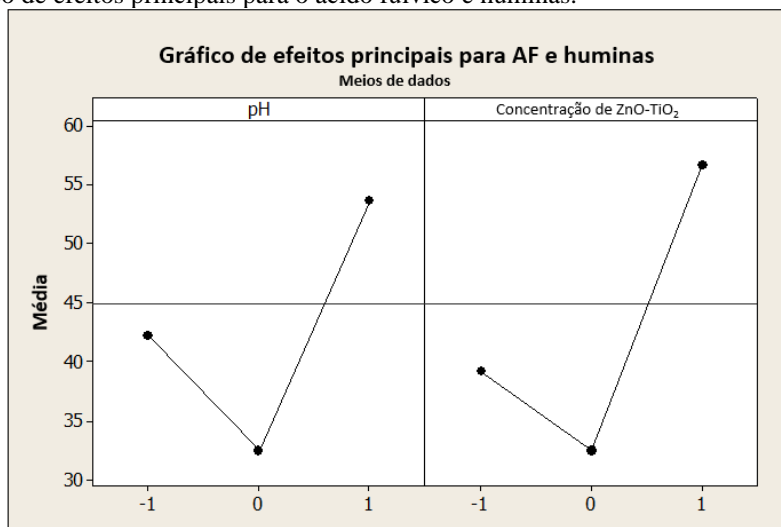
Figura 58 – Gráfico de parcelas residuais (ANOVA) para o ácido fúlvico e huminas.



Fonte: Acervo pessoal (2020).

Em seguida, plotou-se os efeitos de 1ª ordem dos parâmetros empregados para a degradação do lixiviado para o percentual de redução de AF e huminas, apresentado na Figura 59. Os gráficos de efeitos determinam quais fatores (A) pH, (B) concentração de ZnO-TiO₂; (AB) pH e concentração de ZnO-TiO₂ tiveram mais influência no processo. Neste gráfico, observa-se uma ótima significância para ambos os fatores individuais, sobretudo no nível máximo (+1).

Figura 59 – Gráfico de efeitos principais para o ácido fúlvico e huminas.



Fonte: Acervo pessoal (2020).

Contudo, deve-se fazer uma análise estatística mais específica, que permita concluir o quanto significativo foram estas interações sobre o sinal de resposta. Assim, para melhor interpretação dos efeitos e das interações foi realizada a análise de variância dos efeitos

principais e das interações e a análise de Pareto. Em relação aos coeficientes utilizados e seus respectivos efeitos, estabeleceu-se uma relação entre eles em forma da Equação 21:

$$\%_{AF+Hum} = 48,00 + 11,50 A + 17,50 B + 1,00 AB \quad (21)$$

De acordo com a análise de variância da Tabela 14, o fator significativo deste processo foi o B, com valor de P menor que 0,05. O modelo ajustado será significativo se os coeficientes de determinação e de determinação ajustado, forem acima de 75%. Para os resultados obtidos e aplicados nessa função, obteve-se um R² igual a 85,66% e um R ajustado de 74,19%, indicando um bom ajuste e confiabilidade dos dados obtidos.

Tabela 14 – Análise de variância a partir dos valores médios de redução percentual de AF e huminas da matriz 2² para o tratamento do lixiviado por processo fotocatalítico

Fatores	Soma Sequencial dos Quadrados (SSQ)	Grau de Liberdade (GL)	Quadrados médios (SSQ/GL)	F	P
[pH]	264,50	1	264,50	10,37	0,054
[ZnO-TiO ₂]	612,50	1	612,50	6,25	0,013
Erro residual	211,5	5	42,30		

Fonte: Acervo pessoal (2020).

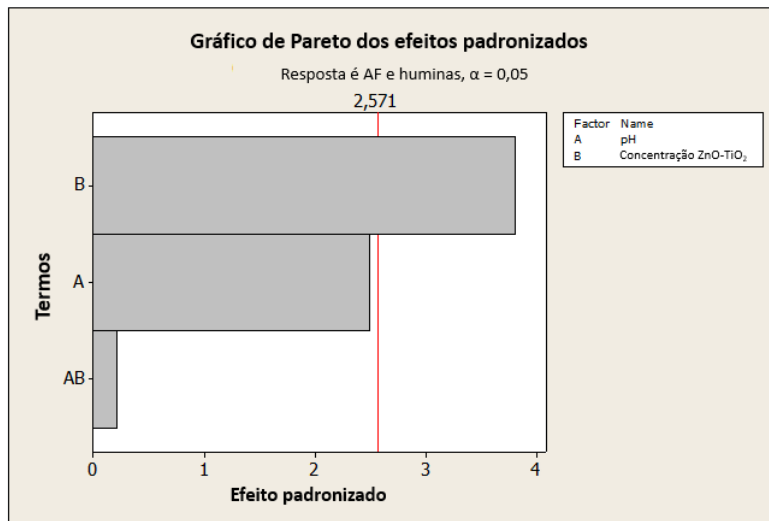
Para melhor interpretação foi realizada também a análise de variância dos efeitos e das interações do processo fotocatalítico (Tabela 15). Em relação às interações dos fatores, observa-se que os efeitos principais foram analiticamente mais significativos sobre o sinal de resposta (AF e huminas) quando comparados às interações.

Tabela 15 – Análise de variância dos resultados do planejamento fatorial 2² para AF e huminas.

Fatores	Soma Sequencial dos Quadrados (SSQ)	Grau de Liberdade (GL)	Quadrados médios (SSQ/GL)	F	P
Efeitos principais	877,000	2	438,500	9,06	0,017
Interações	2,000	1	2,000	2	0,054
Curvatura	384,400	1	384,400	9,09	0,030
Erro residual	211,5	5	42,30		
Total	1474,90	9			

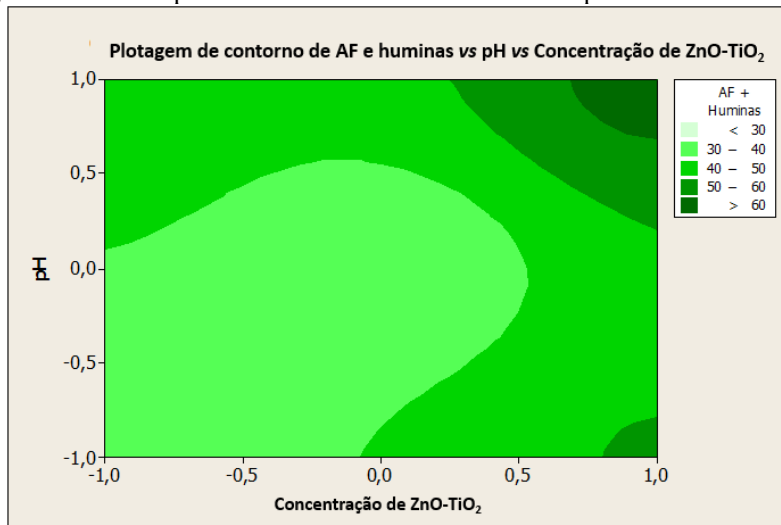
Fonte: Acervo pessoal (2020).

O gráfico de Pareto para AF e huminas em relação ao pH e a concentração de ZnO-TiO₂ apresentado na Figura 60 teve um índice de confiança igual a 95%. Segundo as informações coletadas, a concentração de ZnO-TiO₂ apresentou um valor de efeito maior que 2,571 ($\alpha = 0,05$) e, portanto mais significativo. O pH e o efeito combinado entre essas variáveis não foram importantes ou significativos para o processo.

Figura 60 – Gráfico de efeitos principais para o AF e huminas.

Fonte: Acervo pessoal (2020).

A plotagem de contorno dos ácidos fúlvicos com huminas *versus* pH *versus* concentração dos fotocatalisadores (Figura 61) indica que as combinações dos parâmetros determinados foram muito significativas, apresentando resultados de mais de 60% de degradação apenas, quando a concentração é +1 (Placa 1) e o pH +1 (básico).

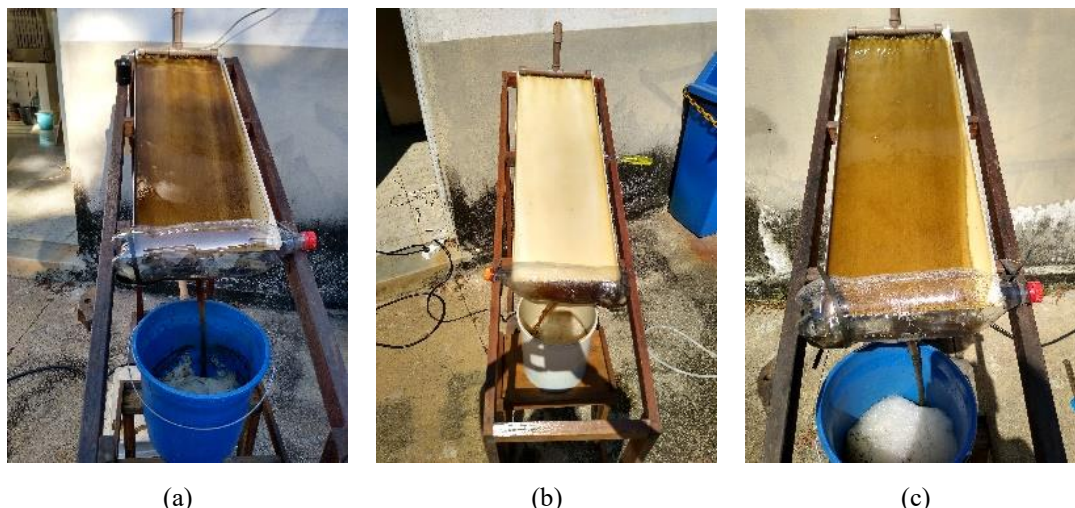
Figura 61 – Plotagem de contorno para o ácido fúlvico e huminas *versus* pH *versus* concentração de ZnO-TiO₂.

Fonte: Acervo pessoal (2020).

Cabe destacar que a Placa 1 (Figura 62.a) e a Placa 3 (Figura 62.c)), logo após o início do experimento, apresentaram uma visível adsorção dos contaminantes em sua superfície; diferentemente do ocorrido com a Placa 2 (Figura 80.b)). Uma justificativa para este acontecimento é a presença de aglomerados originadas pelo tamanho de partículas obtido. Devido a isto, a incidência de fótons na superfície do fotocatalisador é prejudicada e as reações fotocatalíticas são reduzidas. Este fato pode ter aumentado as taxas de degradação relatadas pelos ácidos fúlvicos e huminas, não representando necessariamente o processo fotocatalítico.

O mesmo não ocorreu com o ácido húmico, que teve uma eficiência menor de degradação para essas placas, independente do pH.

Figura 62 – Adsorção de contaminantes pelas Placas durante os experimentos fotocatalíticos.



(a)

(b)

(c)

Fonte: Acervo pessoal (2020)

Em outros trabalhos realizados com lixiviados da mesma fonte, como o de Souza (2014), a concentração de nitrogênio amoniacal foi uma das grandes barreiras para o processo fotocatalítico com ZnO. Isto ocorre devido a reações deste elemento com diversos outros contaminantes presentes no meio que, por sua vez, promovem o tamponamento do mesmo e interrompem a formação dos radicais hidroxila. Além disto, as substâncias húmicas, durante a fotocatalise, podem se transformar em compostos de menor peso molecular, ou seja, em substâncias hidrofílicas (huminas). As huminas são compostos alifáticos predominantemente compostos por fenóis, que se dissociam em pH maior que 8. Resultados de outros trabalhos apontam para uma maior dificuldade em promover a fotocatalise de huminas (VITHANAGE; WIJESKARA; MAYAKADUWA, 2016; DIA *et al.*, 2017). Por isso, a baixa eficiência indicada pela Tabela 13.

Algumas diferenças nas estruturas dessas moléculas facilitam ou dificultam o processo de degradação por meio de fotocatalisadores, tais como a solubilidade e a composição, dependente de diversas condições ambientais de disposição do lixiviado em aterro sanitário. Os ácidos fúlvicos são solúveis em água em qualquer pH, porém as huminas são insolúveis. Este fato, por si só, torna-se uma barreira para atuação do fenômeno de difração da luz e fotocatalise. No entanto, os bons resultados apontam para uma provável presença maior de ácidos fúlvicos que huminas nas amostras.

6 CONCLUSÕES

O processo de DC magnetron sputtering reativo com os alvos de titânio e zinco para obtenção dos seus filmes óxidos não pôde ser concluído. No processo ocorreu o envenenamento do alvo de zinco, isto é, a formação de uma camada de óxido de zinco na sua superfície, impedindo a evaporação deste elemento e a conseqüente deposição dos filmes. Além disto, após o processo de limpeza, houve um derretimento em uma região do alvo de zinco, que impossibilitou a continuação dos experimentos. Em relação ao alvo de titânio, não ocorreu envenenamento. Contudo, foi possível o estudo relacionado às possíveis taxas de deposição de ZnO e TiO₂ para um determinado valor de tensão, corrente e proporção dos gases (Ar:O₂).

Em função do tempo e disponibilidade de materiais, uma nova rota para obtenção do material fotocatalítico foi traçada. Optou-se pela imobilização dos semicondutores em um verniz acrílico comercial. Na etapa de preparo dos pós, um furo na peneira após sua utilização com a mistura 2 (ZnO80TiO₂), levou a uma substituição por outra maior para o preparo das misturas 1 (ZnO35TiO₂) e 3 (ZnO56TiO₂). Este problema resultou em tamanhos de partículas diferentes da mistura 2 quando comparada às misturas 1 e 3 que, por sua vez, impactou na morfologia dos filmes de tinta e no processo de fotocatalise. Quanto à técnica de pintura industrial, as nove demãos com passadas de 50% permitiram uma cobertura homogênea, comprovadas pelas medidas de espessura obtidas pelo micrômetro (600 µm ± 10).

Os ácidos húmicos tiveram em todos em todos os experimentos degradação superior a 37%. A taxa de degradação máxima (79%) foi obtida pelo experimento 1 com a composição 2 (ZnO80TiO₂) em pH ácido (4,5-5,0) (níveis -1 e -1), assim como o previsto pelos ensaios de granulometria e MEV. Já a mínima degradação foi obtida pelo experimento 10 (duplicata do experimento 9) com a composição 3 (ZnO56TiO₂) e em pH neutro (6,0-6,5) (níveis 0 e 0), com 31%.

Em relação aos ácidos fúlvicos e huminas, a maior taxa de degradação média foi obtida pelo experimento 4 com a composição 1 (ZnO35TiO₂) em pH básico (7,5-8,0) (níveis +1 e +1), com 69%. Enquanto que o pior desempenho oxidativo foi obtido pelo experimento 10 com a composição 3 (ZnO56TiO₂) em pH neutro (6,5-6,5) (níveis 0 e 0), com uma taxa média de degradação de 28%. Estes resultados da fração fúlvica + humina estão coerentes segundo as análises de granulometria, reologia e MEV. A distribuição do tamanho de partícula, bem como o comportamento reológico foram fatores importantes na formação de aglomerados para essa placa. Além disto, a combinação entre os semicondutores foi afetada pelo deslocamento do pcz. Os valores de pcz das misturas não foram medidos por falta de tempo. Apesar disso, os

resultados foram muito satisfatórios, considerando as poucas intervenções realizadas ao longo do processo (controle da taxa evaporativa de água e pH).

As análises estatísticas da fotocatalise heterogênea solar realizada com os valores finais de degradação de (a) ácidos húmicos e (b) ácidos fúlvicos e huminas indicaram alguns desvios da normalidade. De maneira geral, pode-se justificar (i) pela utilização de pontos no planejamento experimental fora do domínio ótimo para degradação dessas substâncias; (ii) diferentes pesos moleculares e cargas superficiais dessas três frações orgânicas recalcitrantes (AH, AF e huminas); e (iii) determinação de poucas variáveis. Contudo, esses resultados são consistentes com os de vários estudos que caracterizaram o material orgânico dissolvido do lixiviado do aterro avaliado. A otimização experimental foi analisada pelos gráficos de contorno para os dois grupos de substâncias que indicaram uma maior eficiência para remoção de (a) ácidos húmicos (70 e 60%, respectivamente) para a composição 2 ($\text{ZnO}_{80}\text{TiO}_2$) em pH ácido (4,5-5,0) (níveis -1 e -1); e (b) ácidos fúlvicos e huminas (> 60%) para a composição 1 ($\text{ZnO}_{35}\text{TiO}_2$) em pH básico (7,5-8,0) (níveis +1 e +1). Sugere-se, para trabalhos futuros, que sejam melhor exploradas mais combinações em que tenha uma maior presença (> 80%) de TiO_2 ou ZnO na matriz para operação em amplas faixas de pH. Outra sugestão é a obtenção de partículas em micro e nanoescala, que permitiriam um aumento da área superficial disponível para reações fotocatalíticas.

REFERÊNCIAS

ABRELPE – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. **Panorama dos resíduos sólidos no Brasil 2018**. 2019. Disponível em: <https://abrelpe.org.br/download-panorama-2018-2019/> Acesso em 08 de jan. 2020.

ÁGUIA, C.; MADEIRA, A. L. M.; MENDES, A. Photo-oxidation of NO using an exterior paint – Screening of various commercial titania in powder pressed and paint films. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 7, p. 1724-1732, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.02.010>. Acesso em 11 ago. 2020.

AHMED, S.; RASUL, M. G.; MARTENS, W. N.; BROWN, R.; HASHIB, M. A. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. **Desalination**, v. 261, p. 3–18, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916410002912>. Acesso em 07 maio. 2020.

AHMED, S.; RASUL, M. G.; BROWN, R.; HASHIB, M. A. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 311-330, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479710002768>. Acesso em 03 maio. 2020.

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A.; DURÁN, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 818-824, 2004. Disponível em: http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol27No5_818_22-DV03211.pdf. Acesso em 04 ago. 2019.

ALVAREZ-PUEBLA, R. A.; VALENZUELA-CALAHORRO, C.; GARRIDO, J. J. Theoretical study on fulvic acid structure, conformation and aggregation A molecular modelling approach. **Science of Total Environment**, v. 358, p. 243-254, 2006. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969705002536>. Acesso em 14 jul. 2020.

ALVES, D. C.; TEIXEIRA, R. M. Estudo comparativo das técnicas de tratamento do chorume utilizadas em alguns aterros sanitários. **In**: Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável, 27., Florianópolis (SC), 2004. Disponível em: <https://www.ipen.br/biblioteca/cd/ictr/2004/ARQUIVOS%20PDF/12/12-019.pdf>. Acesso em 05 ago. 2019.

ANJANEYULU, O; GANGULI, A.; OJHA, K. Oxide based nanostructures for photocatalytic and electrocatalytic applications. **CrystEngComm**, n. 17, p. 8978-9001, 2015. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ce/c5ce01343g#!divAbstract>. Acesso em 19 ago. 2019.

ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Eletrônica Ambiente & Água**, v. 11

n. 2, 2016. Disponível em: <https://www.redalyc.org/pdf/928/92845330013.pdf>. Acesso em 14 ago. 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Norma Brasileira Regulamentadora 8419, de 30 de abril de 1992**. Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos - Procedimento. Disponível em: <https://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=2584>. Acesso em 05 jan. 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Norma Brasileira Regulamentadora 10004, de 31 de maio de 2004**. Resíduos Sólidos: Classificação. Disponível em: <https://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=936>. Acesso em jan. 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Norma Brasileira Regulamentadora 15156, de 26 de maio de 2015**. Pintura industrial: Terminologia. Disponível em: <https://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=333602>. Acesso em jan. 2020.

AWITOR, K. O.; RIVATON, A.; GARDETTE, J.-L.; DOWN, A. J.; JOHNSON, M. B. Photo-protection and photo-catalytic activity of crystalline anatase titanium dioxide sputter-coated on polymer films. **Thin Solid Films**, n. 516, p. 2286–2291, 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0040609007013922>. Acesso em 05 out. 2018.

BAHNEMANN, D. Photocatalytic water treatment: solar energy applications. **Solar Energy**, v. 77, n. 5, p. 445-459, 2004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X04001665>. Acesso em 24 jun. 2020.

BALDOTTO, M. A.; BALDOTTO, L. E. B. Ácidos húmicos. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 61, p. 856-881, 2014. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0034-737X2014000700011&lng=pt&tlng=pt. Acesso em 06 jul. 2020.

BANDALA, E. R.; ARANCIBIA-BULNES, C. A.; OROZCO, S. L.; ESTRADA, C. A. Solar photoreactors comparison based on oxalic acid photocatalytic degradation. **Solar Energy**, v. 77, n. 5, p. 503-512, 2004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X04000751>. Acesso em 16 abr. 2020.

BANU, J. R.; KALIAPPAN, S.; DO, K.U.; JAMES, A.; YEOM, I. T. Combined Treatment of Domestic Wastewater using Anaerobic and Solar Photocatalytic Treatment. **Water Quality Research Journal of Canada**, v. 44, n. 4, p. 393–398, 2009. Disponível em: <https://iwaponline.com/wqrj/article/44/4/393/39697/Combined-Treatment-of-Domestic-Wastewater-using>. Acesso em 16 abr. 2020.

BARNES, M. C.; GERSON, A. R.; KUMAR, S.; HWANG, N. M. The mechanism of TiO₂ deposition by direct current magnetron reactive sputtering. **Thin Solid Films**, v. 446, n. 1, 2004, p. 29-36. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609003012793>. Acesso em 15 set. 2019.

BAROCH, P.; MUSIL, J.; VLCEK, J.; NAM, K. H.; HAN, J. G. Reactive magnetron sputtering of TiO_x films. **Surface and Coatings Technology**, v. 193, n. 1–3, 2005, p. 107-111. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897204005353>. Acesso em 15 set. 2019.

BATTISTI, P.; BASSO, A.; BUSTOS, Y. N. L.; MOREIRA, R. F. P. M.; JOSÉ, H. J. Desenvolvimento e avaliação de uma tinta fotocatalítica para degradação de tolueno gasoso. *In*: SIMPÓSIO SOBRE SISTEMAS SUSTENTÁVEIS, 3., Porto Alegre, 2016. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/317697390_DESENVOLVIMENTO_E_AVALIACAO_DE_UMA_TINTA_FOTOCATALITICA_PARA_DEGRADACAO_DE_TOLUENO_GASOSO. Acesso em 12 fev. 2020.

BEKBÖLET, M.; LINDNER, M.; WEICHHREBE, D.; BAHNEMANN, D. W. Photocatalytic detoxification with the thin-film fixed-bed reactor (TFFBR): Clean-up of highly polluted landfill effluents using a novel TiO₂-photocatalyst. **Solar Energy**, v. 56, n. 5, 1996, p. 455-469. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0038092X96000205>. Acesso em 15 fev. 2020.

BONA, R.; SELHORST, S.; SAGÁS, J. C.; FONTANA, L. C.; RECCO, A. A. C. Molhabilidade e atividade fotocatalítica de filmes finos de TiO_x depositados por magnetron sputtering em diferentes pressões parciais de O₂. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 36, n. 2, 2017. Disponível em: <http://www.sbvacu.org.br/rbav/index.php/rbav/article/view/1051>. Acesso em 12 dez. 2018.

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**, v. 39, n.7, 2016. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422016000700836&script=sci_arttext. Acesso em 30 jan. 2020.

BRASIL. **Constituição da República Federativa do Brasil de 1988**. Brasília: Casa Civil, 1988. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/constituicao/constituicaocompilado.htm. Acesso em 08 ago. 2019.

BRASIL. **Decreto nº 24643, de 10 de julho de 1934**. Decreta o Código de Águas. Brasília: Casa Civil, 1934. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/D24643.htm. Acesso em 08 ago. 2019.

BRASIL. **Decreto nº 2848, de 7 de dezembro de 1940**. Código Penal. Brasília: Casa Civil, 1940. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto-lei/del2848.htm. Acesso em 08 ago. 2019.

BRASIL. **Decreto 49974-A, de 21 de janeiro de 1961**. Regulamenta, sob a denominação de Código Nacional de Saúde, a Lei nº 2.312, de 3 de setembro de 1954, de Normas Gerais Sobre Defesa e Proteção da Saúde. Brasília: Casa Civil, 1961. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Atos/decretos/1961/D49974A.html. Acesso em 08 ago. 2019.

BRASIL. **Lei nº 6938, de 31 de agosto de 1981.** Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. Brasília: Casa Civil, 1981. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L6938.htm. Acesso em 08 ago. 2019.

BRASIL. **Lei nº 9605, de 12 de fevereiro de 1998.** Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências. Brasília: Casa Civil, 1981. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/19605.htm. Acesso em 08 ago. 2019.

BRASIL. **Lei nº 12305, de 2 de agosto de 2010.** Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Brasília: Casa Civil, 2010. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/ato2007-2010/2010/lei/112305.htm. Acesso em 09 ago. 2019.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011.** Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 2011. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em 09 ago. 2019.

BRYAN, N. D.; ABRAHAMSEN, L.; EVANS, N.; WARWICK, P.; BUCKAU, G.; WENG, L.; RIEMSDIJKD, W. H. V. The effects of humic substances on the transport of radionuclides: Recent improvements in the prediction of behaviour and the understanding of mechanisms. **Applied Geochemistry**, v. 27, n. 2, p. 378-389, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0883292711003982>. Acesso em 12 nov. 2020.

BRITO, N. N.; BROTA, G. A.; PELEGRINI, R. T.; PATERNIANI, J. E. S. Otimização do processo fotocatalítico heterogêneo para o tratamento de percolado de aterro sanitário. **Revista Eclética Química**, v. 36, n. 3, p. 1-7, 2011. Disponível em: <http://revista.iq.unesp.br/ojs/index.php/ecletica/article/view/146/114>. Acesso em 06 set. 2018.

BÜRQUER, T. S. **Desenvolvimento de filmes de ZnO para aplicação em fotocatalise.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Porto Alegre, 2011. Disponível em: <http://lume.ufrgs.br/handle/10183/36122>. Acesso em 03 fev. 2019.

CABALLERO, L.; WHITEHEAD, K. A.; ALLEN, N. S.; VERRAN, J. Photoinactivation of *Escherichia coli* on acrylic paint formulations using fluorescent light. **Dyes and Pigments**, v. 86, n. 1, p. 56-62, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014372080900237X>. Acesso em 01 dez. 2020.

CARVALHO, I. T. B.; XAVIER, B. K. C.; LUNA, L. L. S.; BARROS, S. J. P. R. Tratamentos eletroquímicos de efluentes contaminados com cromóforos. **In: CONGRESSO NACIONAL DE PESQUISA E ENSINO EM CIÊNCIAS**, 3., Campina Grande, 2018. Disponível em:

http://editorarealize.com.br/revistas/conapesc/trabalhos/TRABALHO_EV107_MD1_SA28_I D1199_03062018144421.pdf. Acesso em 04 ago. 2019.

CARVALHO, R. G. **Deposição e caracterização de filmes finos de NbAlN por magnetron sputtering reativo**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Sergipe, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, São Cristóvão, 2016. Disponível em: https://ri.ufs.br/bitstream/riufs/3526/1/RENATA_GOMES_CARVALHO.pdf. Acesso em 13 set. 2019.

CERVANTES, T. N. M.; ZAIA, D. A. M.; SANTANA, H. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos. **Química Nova**, v. 32, n. 9, 2009. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422009000900035&script=sci_arttext. Acesso em 18 jan. 2019.

CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Plano de Resíduos Sólidos do Estado de São Paulo**. 2014. Disponível em: <http://s.ambiente.sp.gov.br/cpla/Plano%20de%20Res%C3%ADduos%20S%C3%B3lidos%20do%20Estado%20de%20S%C3%A3o%20Paulo.pdf> Acesso em 11 set. 2018.

CHAKRABARTI, S.; DUTTA, B. K. Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 112, n. 3, p. 269-278, 2004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389404002584>. Acesso em 03 abr. 2020.

CHENG, P.; WANG, Y.; XU, L.; SUN, P.; SU, Z.; JIN, F.; LIU, F.; SUN, Y.; LU, G. High specific surface area urchin-like hierarchical ZnO-TiO₂ architectures: Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties. **Materials Letters**, v. 175, p. 52-55, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X16304426>. Acesso em 07 jul. 2020.

CHO, S. P.; HONG, S. C.; HONG, S. Study of the end point of photocatalytic degradation of landfill leachate containing refractory matter. **Chemical Engineering Journal**, v. 98, p. 245-253, 2004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894703002249>. Acesso em 02 jun. 2020.

CORDEIRO, D. M.; SILVA, D. M. Remoção de matéria orgânica natural em água para consumo humano por processo de Fenton Homogêneo. **Sistemas & Gestão**, v. 13, n. 3, p. 311-320, 2018. Disponível em: <http://www.revistasg.uff.br/index.php/sg/article/view/1373>. Acesso em 18 out. 2020.

COSTA, D. C.; NOHARA, E. L.; REZENDE, M. C. Comparative study of experimental and numerical behaviors of microwave absorbers based on ultrathin Al and Cu films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 194, n. 15, p. 322-326, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058417302730>. Acesso em 04 dez. 2018.

COSTA, M. P. D.; PANCOTTO, J. V. S.; ALCÂNTARA, M. A. K.; CAVALCANTI, A. S.; GUIMARÃES, O. L. C.; IZÁRIO FILHO, H. J. Combinação de processos oxidativos fotoirradiados por luz solar para tratamento de percolato de aterro sanitário: catálise heterogênea (TiO₂) versus catálise homogênea (H₂O₂). **Rev. Ambient. Água**, v. 8, n. 1, 2013, p. 290-306. Disponível em:

https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S1980-993X2013000100021&lng=en&nrm=iso&tlng=en. Acesso em 12 set. 2018.

CURCÓ, D.; MALATO, S.; BLANCO, J.; GIMÉNEZ, J. Photocatalysis and radiation absorption in a solar plant. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 44, p. 199-217, 1996. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0927024896000591>. Acesso em 05 mai. 2020.

DEVILBISS NO BRASIL. Disponível em: <https://www.devilbissnobrasil.com.br/>. Acesso em 03 mar. 2020.

DIA, O.; DROGUI, P.; BUELNA, G.; DUBÉ, R.; IHSEN, B. S. Electrocoagulation of bio-filtrated landfill leachate: Fractionation of organic matter and influence of anode materials. **Chemosphere**, v. 168, p. 1136-1141, 2017. Disponível: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653516314849>. Acesso em 18 out. 2020.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. *In*: CYTED. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea, 2001. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/237764122_Procesos_avanzados_de_oxidacion_para_la_eliminacion_de_contaminantes. Acesso em 14 jan. 2018.

DUARTE, E. T. F. M.; XAVIER, T. P.; SOUZA, D. R.; MIRANDA, J. A.; MACHADO, A. E. H.; JUNG, C.; OLIVEIRA, L.; SATTLER, C. Construção e estudos de performance de um reator fotoquímico tipo CPC ("Compound Parabolic Concentrator"). **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 921-926, 2005. Disponível em: <https://www.scielo.br/pdf/qn/v28n5/25924.pdf>. Acesso em 17 out. 2020.

DURGALAKSHMI, D.; RAKKESH, R. A.; RAJENDRAN, S.; NAUSHAD, M. Principles and Mechanisms of Green Photocatalysis. *In*: NAUSHAD, M.; RAJENDRANERIC, S.; LICHTFOUSE, E. **Green Photocatalysts**. Cham: Springer, 2020.

ELANGO VAN; S. V.; CHANDRAMOHAN, V.; SIVAKUMAR, N.; SENTHIL, T. S. Synthesis and characterization of sodium doped ZnO nanocrystals and its application to photocatalysis. **Superlattices and Microstructures**, v. 85, p. 901-907, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S074960361530077X>. Acesso em 16 dez. 2020.

ELMOUGI, M. M.; MOSSAD, M.; ELETRIBY, H.; BARAKAT, R. Using ZnO nanoparticles-photocatalysis for humic acid degradation at high concentrations. **International Water Technology Association**, v. 9, n. 4, p. 123-130, 2019. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/338390092_USING_ZNO_NANOPARTICLES-PHOTOCATALYSIS_FOR_HUMIC_ACID_DEGRADATION_AT_HIGH_CONCENTRATIONS. Acesso em 14 fev. 2020.

ETACHERI, V.; ROSHAN, R.; KUMAR, V. Mg-Doped ZnO Nanoparticles for Efficient Sunlight-Driven Photocatalysis. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 4, p. 2717-2725, 2012. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/am300359h>. Acesso em 16 dez. 2020.

EUFINGER, K.; POELMAN, D.; POELMAN, H.; GRYSE, R.; MARIN, G. B. Photocatalytic activity of dc magnetron sputter deposited amorphous TiO₂ thin films. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 1, p. 148-152, 2007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433207009099>. Acesso em 03 dez. 2018.

FERREIRA, E. E.; BRANDÃO, P. R. G.; KLEIN, B.; PERES, A. E. C. Reologia de suspensões minerais: uma revisão. **Revista Escola de Minas**, v. 58, n. 1, 2005. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0370-44672005000100014. Acesso em 11 set. 2020.

FIGLIAREZZA, M.; SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Digital**, v. 18, n. 1, p. 79-81, 2014. Disponível em: <https://periodicos.ufsm.br/reget/article/viewFile/10662/pdf>. Acesso em 08 fev. 2019.

FREITAS, F. B. A.; CÂMARA, M. Y. F.; MARTINS, D. F. F. Determinação do PCZ de adsorventes naturais utilizados na remoção de contaminantes em soluções aquosas. **In: ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA, 4.; ENCONTRO REGIONAL DE QUÍMICA, 5., Mossoró, Rio Grande do Norte, 2015.** Disponível em: <http://pdf.blucher.com.br/s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemistryproceedings/5erq4enq/am1.pdf>. Acesso em 13 jul. 2020.

GIOVANETTI, G.; LACERDA, M. *Melhoramentos Dicionário de Geografia*. São Paulo: Melhoramentos, 1996, p. 70.

GOOGLE EARTH-MAPAS. Disponível em: <https://earth.google.com/web/>. Acesso em 14 out. 2018.

GUO, X.-X.; LIU, H.-T.; WU, S.-B. Humic substances developed during organic waste composting: Formation mechanisms, structural properties, and agronomic functions. **Science of the Total Environment**, v. 662, p. 501-510, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969719301548>. Acesso em 13 jul. 2020.

HASSAN, M.; ZHAO, Y.; XIE, B. Employing TiO₂ photocatalysis to deal with landfill leachate: Current status and development. **Chemical Engineering Journal**, v. 285, n. 1, p. 264-275, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894715013649>. Acesso em 26 abr. 2019.

HENKEL, B.; NEUBERT, T.; ZABEL, S.; LAMPRECHT, C.; SELHUBER-UNKEL, C.; RÄTZKE, K.; STRUNSKUS, T.; VERGHÖL, M.; FAUPEL, F. Photocatalytic properties of titania thin films prepared by sputtering versus evaporation and aging of induced oxygen vacancy defects. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 180, p. 362-371, 2016. Disponível

em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337315003689>. Acesso em 12 set. 2019.

HUI, W.; GUODONG, S.; XIAOSHU, Z.; WEI, Z.; LIN, H.; YING, Y. *In-situ* synthesis of TiO₂ rutile/anatase heterostructure by DC magnetron sputtering at room temperature and thickness effect of outermost rutile layer on photocatalysis. **Journal of Environmental Sciences**, v. 60, p. 33-42, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1001074217308173>. Acesso em 09 out. 2018.

IBRAHIM, M.; EL-AAL, M. A. Spectroscopic study of the interaction of heavy metals with organic acids. **International Journal of Environment and Pollution**, v. 35, n. 1, p. 99-110, 2008. Disponível em: <https://www.inderscienceonline.com/doi/abs/10.1504/IJEP.2008.021134>. Acesso em 12 nov. 2020.

IERVOLINO, G.; ZAMMIT, I.; VAIANO, V.; RIZZO, L. Limitations and Prospects for Wastewater Treatment by UV and Visible-Light-Active Heterogeneous Photocatalysis: A Critical Review. **Topics in Current Chemistry**, v. 378, n. 7, 2020. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s41061-019-0272-1>. Acesso em 15 jul. 2020.

JOSEPH, C. G.; PUMA, G. L.; BONO, A.; KRISHNAIAH, D. Sonophotocatalysis in advanced oxidation process: A short review. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 16, n. 5, p. 583-589, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135041770900011X>. Acesso em 06 ago. 2019.

KANG, K-H.; SHIN, H. S.; PARK, H. Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications. **Water Research**, v. 36, n. 16, p. 4023, 4032, 2002. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135402001148>. Acesso em 10 jul. 2020.

KARAKAS, F.; ÇELIK, M. S. Stabilization mechanism of main paint pigments. **Progress in Organic Coatings**, v. 123, p. 292-298, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944018304995>. Acesso em 18 fev. 2020.

KLAUCK, C. R.; BENVENUTI, T.; RODRIGUES, M. A. S. Processos oxidativos avançados como alternativa ao tratamento do chorume. **Revista (eletrônica) Tecnologia e Tendências**, v. 9, n. 1, p. 1-14, 2014. Disponível em: <https://periodicos.feevale.br/seer/index.php/revistatecnologiaetendencias/article/view/1330/2064>. Acesso em 01 set. 2018.

KLUČÁKOVÁ, M. Conductometric study of the dissociation behavior of humic and fulvic acids. **Reactive and Functional Polymers**, v. 128, p.24-28, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381514818303845>. Acesso em 08 set. 2020.

KÖGEL-KNABNER, I. The macromolecular organic composition of plant and microbial residues as inputs to soil organic matter. **Soil Biology & Biochemistry**, v. 34, p. 139-162, 2002. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038071701001584>. Acesso em 14 jul. 2020.

KOSMULSKI, M. pH-dependent surface charging and points of zero charge: III. Update. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 298, n. 2, p. 730-741, 2006. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979706000051>. Acesso em 16 jul. 2020.

KWIATKOWSKI, M. **ZnO(core)/TiO₂(shell) composites**: influence of TiO₂ microstructure, N-doping and decoration with Au nanoparticles on photocatalytic and photoelectrochemical activity. – Programa de Pós-Graduação em Físico-Química, Universidade de Bourgogne Franche-Comté, Warsaw, 2017. Disponível em: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01818364v2/document>. Acesso em 17 dez.2019.

LANGE, L. C.; ALVES, J. F.; AMARAL, M. C. S.; MELO JUNIOR, W. R. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente de Fenton. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 11, n. 2, 2006. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S141341522006000200011&script=sci_arttext&tlng=pt. Acesso em 03 fev. 2019.

LEPRINCE-WANG, Y.; YU-ZHANG, K. Study of the growth morphology of TiO thin films by AFM 2 and TEM. **Surface and Coatings Technology**, n. 140, p. 155-160, 2001. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897201010295>. Acesso em 09 out. 2018

LI, X.; YU, J.; LOW, J.; FANG, Y.; XIAO, J. Engineering heterogeneous semiconductors for solar water splitting. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, 2485-2534, 2015. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/TA/C4TA04461D#!divAbstract>. Acesso em 07 jun. 2019.

LIAO, S.; DONGGEN, H.; YU, D.; SU, Y.; YUAN, G. Preparation and characterization of ZnO/TiO₂, SO₄²⁻/ZnO/TiO₂ photocatalyst and their photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 168, n. 1-2, p. 7-13, 2004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S101060300400228X>. Acesso em 07 jul. 2020.

LIAO, J. D.; CHEN, H. J.; CHANG, C. W.; CHIU, S. M.; CHEN, Z. S. Thin-film photocatalytic TiO₂ phase prepared by magnetron sputtering deposition, plasma ion implantation and metal vapor vacuum arc source. **Thin Solids Films**, v. 515, p. 176-185, 2006. Disponível: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609005023965>. Acesso em 7 out. 2018.

LICURGO, J. S. C. **Propriedades morfológicas, estruturais, elétricas e óticas de filmes de óxido de zinco dopados com cobre depositados por spray-pirólise**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro,

Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Campos dos Goytacazes, 2018. Disponível em: <http://uenf.br/posgraduacao/engenharia-de-materiais/wp-content/uploads/sites/2/2018/03/Disserta%C3%A7%C3%A3o-de-Mestrado-Juliana-S.-C.-Licurgo.pdf>. Acesso em 15 set. 2020.

MACHADO, P. A. L. **Direito Ambiental Brasileiro**. 23ª ed. São Paulo: Malheiros Editores LTDA, 2015.

MALATO, S.; BLANCO, J.; VIDAL, A.; RICHTER, C. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 37, n. 1, p. 1-15, 2002. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337301003150>. Acesso em 15 abr 2020.

MARCELLO, B. A. **Caracterização microestrutural, morfológica e fotocatalítica de filmes finos de TiO₂ obtidos por deposição química de organometálicos em fase vapor**. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo: IPEN, 2015. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-19042016-103336/pt-br.php>. Acesso em 17 set. 2018.

MARINUCCI, G. **Materiais compósitos poliméricos: fundamentos e tecnologia**. São Paulo: Artliber Editora, 2011.

MARQUES, J. F. Z.; CARDOSO, G. L.; MORTARI, S. R.; BULHÕES, L. O. S. Foteletrocatalise da rodamina 6G em filmes nanoestruturados de TiO₂. **Disciplinarum Scientia**. Série: Naturais e Tecnológicas, Santa Maria, v. 16, n. 2, p. 207-213, 2015. Disponível em: <https://periodicos.unifra.br/index.php/disciplinarumNT/article/view/1375/1306>. Acesso em 10 out. 2018.

MCDONALD, S.; BISHOP, A.; PRENZLER, P. D.; ROBARDS, K. Analytical chemistry of freshwater humic substances. **Analytica Chimica Acta**, v. 527, n. 2, p. 105-124, 2004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267004013558>. Acesso em 14 jul. 2020.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000100034&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt. Acesso em 13 jul. 2020.

MENG, X.; Eluagwule, B.; WANG, M.; WANG, L.; ZHANG, Z. Solar photocatalysis for environmental remediation. In: HUSSAIN, C. M.; MISHRA, A. K. **Handbook of Smart Photocatalytic Materials: Environment, Energy, Emerging Applications and Sustainability**. New Jersey: Elsevier, 2020. p. 183-196. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/320621490_Solar_Photocatalysis_for_Environmental_Remediation. Acesso em 05 jun. 2020.

MINELGAIËA, A.; LIOBIKIENË, G. Waste problem in European Union and its influence on waste management behaviours. **Science of The Total Environment**, v. 667, p. 86-93,

2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969719308162>. Acesso em 12 abr. 2020.

MONDAL, K.; SHARMA, A. Photocatalytic Oxidation of Pollutant Dyes in Wastewater by TiO₂ and ZnO nano-materials—A Mini-review. Technology for Mankind. Nova Delhi: The National Academy of Sciences India (NASI), 2014. cap. 5. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/271512331_Photocatalytic_Oxidation_of_Pollutant_Dyes_in_Wastewater_by_TiO2_and_ZnO_nano-materials-A_Mini-review. Acesso em 18 out. 2018.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Estatística aplicada e probabilidade para Engenheiros**. 6.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2020.

MORAIS, J. L.; SITORI, C.; ZAMORA, P. G. P. Emprego de processos oxidativos avançados visando o aumento da biodegradabilidade de chorume de aterro sanitário. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA EM RESÍDUOS E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL, Costão do Santinho, Florianópolis, Santa Catarina, 2004. Disponível em: <https://www.ipen.br/biblioteca/cd/ictr/2004/ARQUIVOS%20PDF/12/12-034.pdf>. Acesso em 10 jan. 2019.

MOURA, R. A.; MORAES, A. M.; DOMINGUES, A.; ALCÂNTARA, S. P.; NACCACHE, M. F.; SIRQUEIRA, A. S. Avaliação reológica de tintas acrílicas aditivadas com carga condutora. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 22., Hotel Massoud Plaza, São Paulo, 2018. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/327901513>. Acesso em 26 jun. 2020.

MOURÃO, H. A. J. L.; MENDONÇA, V. R.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2181-2190, 2009. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422009000800032&script=sci_arttext&tlng=pt. Acesso em 10 out. 2018.

MÜLLER, G. T.; GIACOBBO, A.; CHIARAMONTE, E. A. S.; RODRIGUES, M. A. S.; MENEGUZZI, A.; BERNARDES, A. M. The effect of sanitary landfill leachate aging on the biological treatment and assessment of photoelectrooxidation as a pre-treatment process. **Waste Management**, v.36, p. 177–183, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X1400508X>. Acesso em 02 jun. 2020.

NAFARIZAL, N. Precise control of metal oxide thin films deposition in magnetron sputtering plasmas for high performance sensing devices fabrication. *In*: ASIAN CONFERENCE ON CHEMICAL SENSORS - ACCS, 11., 2015. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/306088308_Precise_Control_of_Metal_Oxide_Thin_Films_Deposition_in_Magnetron_Sputtering_Plasmas_for_High_Performance_Sensing_Devices_Fabrication. Acesso em 08 set. 2019.

NAVARRO, R. F. **Fundamentos de reologia de polímeros**. Caxias do Sul: Editora da Universidade de Caxias do Sul, 1997.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S010040421998000100011&script=sci_abstract&tlng=pt. Acesso em 22 nov. 2018.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e Foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007. Disponível em: <https://www.scielo.br/pdf/qn/v30n2/29.pdf>. Acesso em 14 jun. 2020.

NUVOLARI, A. **Esgoto sanitário: coleta, transporte, tratamento e reuso agrícola**. 1.ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2003.

OLIVEIRA, L. M.; VOLTOLINI, J. C.; BARBÉRIO, A. Potencial mutagênico dos poluentes na água do rio Paraíba do Sul em Tremembé, SP, Brasil, utilizando o teste *Allium cepa*. **Ambi-Agua**, Taubaté, v. 6, n. 1, p. 90- 103, 2011. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/286335622_Potencial_mutagenico_dos_poluentes_na_agua_do_rio_Paraiba_do_Sul_em_Tremembe_SP_Brasil_utilizando_o_teste_Allium_cep_a. Acesso em 11 out. 2018.

PALMISANO, G.; GARLISI, C. Influence of oxygen partial pressure on wettability and photocatalytic properties of TiO₂ films grown by RF magnetron sputtering. **Catalysis, & Biocatalysis**, v. 35, n. 5, 2017. Disponível em: <https://www.teknoscienze.com/Contents/Riviste/Sfogliatore/Catalysis-Biocatalysis-2017/index.html>. Acesso em 20 dez. 2018.

PANDA, D.; MANICKAM, S. Recent advancements in the sonophotocatalysis (SPC) and doped-sonophotocatalysis (DSPC) for the treatment of recalcitrant hazardous organic water pollutants. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 36, 2017, p. 481-496. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/28069236/>. Acesso em 06 out. 2019.

PANSILA, P.; WITIT-ANUN, N.; CHAIYAKUN, S. Influence of sputtering power on structure and photocatalyst properties of DC magnetron sputtered TiO₂ thin film. **Procedia Engineering**, v. 32, p. 862 – 867, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877705812014488>. Acesso em 16 out. 2018.

PAPINI, C. J. **Estudo comparativo de métodos de determinação do tamanho de partícula**. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003. Disponível em: http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Claudemir%20Jose%20Papini_M.pdf. Acesso em 10 ago. 2020.

PARSONS, S. **Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment**. Londres: IWA Publishing, 2004.

PASCOALI, S. **Obtenção e caracterização de filmes de TiO₂ depositados sobre cerâmica de revestimento via magnetron sputtering DC**. Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de

Materiais, Santa Catarina, 2007. Disponível em:

<https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/89634>. Acesso em 13 set. 2019.

PÉREZ-GONZÁLEZ, M.; TOMÁS, S. A.; SANTOYO-SALAZAR, J.; LUNA, M. M. Enhanced photocatalytic activity of TiO₂-ZnO thin films deposited by dc reactive magnetron sputtering. **Ceramics International**, n. 43, p. 8831–8838, 2017. Acesso em 10 de outubro de 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884217306119>. Acesso em 08 out. 2019.

PÉREZ-LARIOS, A.; LOPEZ, R.; HERNÁNDEZ-GORDILLO, A.; TZOMPANTZI, F.; GÓMEZ, R.; TORRES-GUERRA, L. M. Improved hydrogen production from water splitting using TiO₂-ZnO mixed oxides photocatalysts. **Fuel**, v. 100, p. 139-143, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236112001494>. Acesso em 05 dez. 2019.

PJEVIC, D.; OBRADOVIĆ, M.; MARINKOVIĆ, T.; GRCE, A.; MILOSAVLJEVIĆ, M.; GRIESELER, R.; KUPS, T.; WILKE, M.; SCHAAF, P. Properties of sputtered TiO₂ thin films as a function of deposition and annealing parameters. **Physica B: Condensed Matter**, v. 463, n. 15, p. 20-25, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452615000708>. Acesso em 13 dez. 2018.

POPE, F. D.; HARPER, L.; DENIS-SMITHER, B. J.; GRIFFITHS, P. T.; CLEGG, S. L.; COX, R. A. Laboratory and modelling study of the hygroscopic properties of twomodel humic acid aerosol particles. **Journal of Aerosol Science**, v. 41, p. 457-467, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021850210000455>. Acesso em 14 jul. 2020.

RABELLO, M. **Aditivação de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2000.

RAUEN, T. G.; DEBACHER, N. A.; SIERRA, M. M. S. Tensoatividade de ácidos húmicos de procedências distintas. **Química Nova**, v. 25, n. 6, p. 909-913, 2002. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422002000600005&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt. Acesso em 13 jul. 2020.

REIMER, L. G.; SMAZNA, D.; HOPPE, M.; BENECKE, W.; BEJENARI, A.; COJOCARU, A.; LUPAN, O.; ADELUNG, R.; TIGINYANU, I. Photocatalytic Applications of Doped Zinc Oxide Porous Films Grown by Magnetron Sputtering. **In.: INTERNATIONAL CONFERENCE ON NANOTECHNOLOGIES AND BIOMEDICAL ENGINEERING**, 3., Proceedings. Singapore: Springer, v. 55. Disponível em: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-981-287-736-9_85. Acesso em 05 out. 2018.

RODRÍGUEZ-CHUECA, J.; FERREIRA, L. C.; FERNANDES, J. R.; TAVARES, P. B.; LUCAS, M. S.; PERES, J. A. Photocatalytic discolouration of Reactive Black 5 by UV-A LEDs and solar radiation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 4, parte A, p. 2948-2956, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343715300191>. Acesso em 07 jul. 2020.

SAFI, I. Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review. **Surface and Coatings Technology**, v. 127, n 2–3, p. 203-218. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897200005661#FIG1>. Acesso em 15 set. 2019.

SALAZAR, R. F. S. **Aplicação de processo oxidativo avançado (POA) como pré-tratamento de efluente de laticínio para posterior tratamento biológico**. (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97136/tde-25102012-134440/en.php>. Acesso em 02 out. 2018.

SALVADORES, F.; ALFANO, O. M.; BALLARI, M. M. Kinetic study of air treatment by photocatalytic paints under indoor radiation source: Influence of ambient conditions and photocatalyst content. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 268, p. 1-11, jul. 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337320301090>. Acesso em 12 dez. 2020.

SANTOS, L. M. **Síntese e caracterização de TiO₂ com modificações superficiais para aplicação em fotocatalise heterogênea**. Tese (doutorado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química, Uberlândia, 2017. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/19192/1/SinteseCaracterizacaoTiO2.pdf>. Acesso em 11 dez. 2018.

SAPATIERI, J.; BALDISSARELLI, V. Z.; MOREIRA, R. F. P. M. Avaliação da atividade fotocatalítica e antifúngica de tintas inteligentes. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 12., São Carlos, 2017. Disponível em: <https://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/avaliacao-da-atividade-fotocatalitica-e-antifngica-de-tintas-inteligentes-25996>. Acesso em 12 fev. 2020.

SATO, K.; LI, J.; KAMIYA, H.; ISHIGAKI, T. Ultrasonic Dispersion of TiO₂ Nanoparticles in Aqueous Suspension. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 8, p. 2481–2487, 2008. Disponível em: <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/j.1551-2916.2008.02493.x>. Acesso em 27 fev. 2020.

SCARLAT, N.; FAHL, F.; DALLEMAND, J. F. Status and Opportunities for Energy Recovery from Municipal Solid Waste in Europe. **Waste and Biomass Valorization**, v. 10, p. 2425–2444, 2019. Disponível em: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s12649-018-0297-7.pdf>. Acesso em 12 abr. 2020.

SCIENTECH. Electronic Balance Setup and Operating Procedures. Application note: PN10597C. USA, 2000.

SERAFIM, A. C.; GUSSAKOV, K. C.; SILVA, F.; CONEGLIAN, C. M. R.; BRITO, N. N.; DRAGONI SOBRINHO, G.; TONSO, S.; PELEGRINI, R. Chorume, impactos ambientais e possibilidades de tratamento. *In*: FÓRUM DE ESTUDOS CONTÁBEIS, Faculdades Integradas Claretianas, 3., Rio Claro, 2003. Disponível em: <https://www.tratamentodeagua.com.br/wp-content/uploads/2016/06/Chorume-impactos-ambientais-e-possibilidades-de-tratamento.pdf>. Acesso em 02 out. 2018.

SÉRIO, S.; JORGE, M. E. M.; MANEIRA, M. J. P.; NUNES, Y. Influence of O₂ partial pressure on the growth of nanostructured anatase phase TiO₂ thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering. **Materials Chemistry and Physics**, v. 126, n 1–2, 2011, p. 73-81. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058410009715>. Acesso em 12 set. 2019.

SHAHMORADI, B.; NEGAHDARY, M.; MALEKI, A. Hydrothermal Synthesis of Surface-Modified, Manganese-Doped TiO₂ Nanoparticles for Photodegradation of Methylene Blue. **Environmental Engineering Science**, v. 29, n. 11, p. 1032-1037, 2012. Disponível em: <https://www.liebertpub.com/doi/10.1089/ees.2011.0519>. Acesso em 16 abr. 2020.

SILVA, S. S.; MAGALHÃES, F.; SANSIVIERO, M. T. C. Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO₂. Testes fotocatalíticos. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 85-89, 2010. Disponível em: <https://www.scielo.br/pdf/qn/v33n1/16.pdf>. Acesso em 13 abr. 2019.

SILVA, W. L.; LANSARIN, M. A.; MORO, C. C. Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO₂ dopados com metais. **Química Nova**, São Paulo, v. 36, n. 3, 2013. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422013000300006&lng=en&nrm=iso. Acesso em 03 fev. 2019.

SINGH, P.; KAUR, D. Room temperature growth of nanocrystalline anatase TiO₂ thin films by dc magnetron sputtering. **Physica B**, n. 405, p. 1258-1266, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452609014276>. Acesso em 10 dez. 2018.

SINGH, J.; KHAN, S. A.; SHAH, J.; KOTNALA, R. K.; MOHAPATRA, S. Nanostructured TiO₂ thin films prepared by RF magnetron sputtering for photocatalytic applications. **Applied Surface Science**, v. 422, n. 15, p. 953-961, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433217317245>. Acesso em 16 out. 2018.

SOUSA, M. C.; ANJOS, D. A.; SALES, E. M.; ANDRADE, M. R. A. Processos de tratamento do chorume e reaproveitamento: uma revisão. **Blucher Chemistry Proceedings**, v. 3, n. 1, 2015. Disponível em: <http://pdf.blucher.com.br.s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemistryproceedings/5erq4enq/am6.pdf>. Acesso em 02 out. 2018.

SOUSA, V. M.; MANAIA, C. M.; MENDES, A.; NUNES, O. C. Photoinactivation of various antibiotic resistant strains of *Escherichia coli* using a paint coat. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 251, n. 1, p. 148-153, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603012005266>. Acesso em 11 ago. 2020.

SOUZA, B. L. C. **Estudo da fotocatalise heterogênea utilizando luz solar e ZnO como pré-tratamento do percolado de aterro sanitário**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2014. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97137/tde-14092016-174925/en.php>. Acesso em 07 out. 2018.

SPASIANO, D.; MAROTTA, R.; MALATO, S.; IBÁÑEZ-FERNANDEZ, P.; DI SOMMA, I. Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 170-171, p. 90-123, 2015. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337315000028>. Acesso em 03 abr. 2020.

SPEZIALE, A.; GONZALEZ-SANCHEZ, J. F.; NAVARRO-BLASCO, I.; FERNANDEZ-ALVAREZ, J. M.; ALVAREZ-GALINDO, J. I. Active photocatalytic-superhydrophobic coating with TiO₂-ZnO nano-heterostructures for lime mortars. *In*: HISTORIC MORTARS CONFERENCE, 5., RILEM Publications S.a.r.l., Paris, 2019, RILEM Proceedings PRO 130, p. 155-168. Disponível em: <http://dadun.unav.edu/handle/10171/58024?locale=en>. Acesso em 17 dez. 2019.

SPINOLA, G. M. R.; ANDRADE, P. R.; NASCIMENTO, V. F. **Caracterização e dimensionamento de aterros sanitários para resíduos sólidos urbanos no Brasil e nos municípios paulistas**. Relatório Final de Iniciação Científica – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), 2017. Disponível em: <<http://mtc-m21b.sid.inpe.br/col/sid.inpe.br/mtcm21b/2017/08.09.18.18/doc/Gabriela%20Monteiro%20R.%20Spinola.pdf>>. Acesso em 12 jan. 2019.

STORCK, O.; SILVA, V. B.; GARLET, E.; PERUFO, L. D.; GODOY, L. P. Preparação de superfície e pintura líquida poliuretana: garantindo proteção contra danos corrosivos. **Espacios**, v. 35, n.13, 2014. Disponível em:

<http://www.revistaespacios.com/a14v35n13/14351323.html>. Acesso em 14 jan. 2020.

SUN, W.; MENG, S.; ZHANG, S.; ZHENG, X.; YE, X.; FU, X.; CHEN, S. Insight Into the Transfer Mechanisms of Photogenerated Carriers for Heterojunction Photocatalysts with Analogous Positions of Valence Band and Conduction Band: a Case Study of ZnO/TiO₂.

Journal of Physical Chemistry C, v. 122, n. 27, p. 15409-15420, 2018. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.jpcc.8b03753>. Acesso em 20 jan. 2019.

THEJASWINI, T. V. L.; PRABHAKARAN, D.; MAHESWARI, M. A. Soft synthesis of potassium co-doped Al–ZnO nanocomposites: a comprehensive study on their visible-light driven photocatalytic activity on dye degradation. **Journal of Materials Science**, v. 51, p. 8187-8208, 2016. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-016-0095-1>. Acesso em 16 dez. 2020.

TVAZOREK, T.; NOVOTNY, I.; SUTTA, P.; FLICKYNGEROVA, S.; SCHTEREVA, K.; VAVRINSKY, E. Influence of sputtering parameters on crystalline structure of ZnO thin films. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 24, p. 8756-8760, 2007. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609007004622>. Acesso em 13 set. 2019.

TWU, M. J.; CHIOU, A. H.; HU, C. C.; HSU, C. Y.; KUO, C. G. Properties of TiO₂ films deposited on flexible substrates using direct current magnetron sputtering and using high power impulse magnetron sputtering. **Polymer Degradation and Stability**, n. 117, p. 1-7, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391015000920>. Acesso em 30 abr. 2019.

- UPADHAYA, D.; KUMAR, P.; PURKAYASTHA, D. D. Superhydrophobic ZnO/TiO₂ heterostructure with significantly enhanced photocatalytic activity. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, n. 11, p. 10399-10407, 2019. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10854-019-01381-2>. Acesso em 17 dez. 2019.
- UYGUNER-DEMIREL, C. S.; BEKBOLET, M. Significance of analytical parameters for the understanding of natural organic matter in relation to photocatalytic oxidation. **Chemosphere**, v. 84, n. 8, p. 1009-1031, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653511005285>. Acesso em 09 set. 2020.
- VAHL, A.; VEZIROGLU, S.; HENKEL, B.; STRUNSKUS, T.; POLONSKYI, O.; AKTAS, O. C.; FAUPEL, F. Pathways to Tailor Photocatalytic Performance of TiO₂ Thin Films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering. **Materials**, v. 12, n. 7, 2019. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/12/17/2840>. Acesso em 12 set. 2019.
- VICENT, M.; SÁNCHEZ, E.; SANTACRUZ, I.; MORENO, R. Dispersion of TiO₂ nanopowders to obtain homogeneous nanostructured granules by spray-drying. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, n. 8, p. 1413-1419, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221911000409>. Acesso em 18 fev. 2020.
- VIEIRA, T. M.; FONTANA, L. C.; SAGÁS, J. C. Análise das propriedades de filmes finos depositados por pulverização catódica em função do fluxo de energia para o substrato. **In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA**, 26., Florianópolis: Universidade do Estado de Santa Catarina, 2016. Disponível em: http://www1.udesc.br/arquivos/id_submenu/2551/8.pdf. Acesso em 08 out. 2018.
- VITHANAGE, M.; WIJESEKARA, H.; MAYAKADUWA, S. S. Isolation, purification and analysis of dissolved organic carbon from Gohagoda uncontrolled open dumpsite leachate, Sri Lanka. **Environmental Technology**, v. 38, n. 13-14, p. 1610-1618, 2016. Disponível: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/09593330.2016.1235229>. Acesso 18 out. 2020.
- WEISMANTEL, G. E. **Paint handbook**. New York: Mc-Graw-Hill Book Company, 1981.
- WEN, J.; LI, X.; LIU, W.; FANG, Y.; XIE, J.; XU, Y. Photocatalysis fundamentals and surface modification of TiO₂ nanomaterials. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 36, p. 2049–2070, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1872206715609998>. Acesso em 16 abr. 2020.
- WILSON, M.; KANNANGARA, K.; SMITH, G.; SIMMONS, M.; RAGUSE, B. **Nanotechnology: basic science and emerging technologies**. Sydney: University of New South Wales Press LTD., 2004.
- WISZNIOWSKIA, J.; ROBERTB, D.; SURMACZ-GORSKAA, J.; MIKSCHA, K; MALATOC, S.; WEBER, J. V. Solar photocatalytic degradation of humic acids as a model of

organic compounds of landfill leachate in pilot-plant experiments: influence of inorganic salts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 53, n. 2, p. 127-137, 2004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337304002905>. Acesso em 16 abr. 2020.

XUE, G.; LIU, H.; CHEN, Q.; HILLS, C.; TYRER, M.; INNOCENT, F. Synergy between surface adsorption and photocatalysis during degradation of humic acid on TiO₂/activated carbon composites. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 1, p. 765-772, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389410014895>. Acesso em 15 jul. 2020.

YAO, P. Perspectives on technology for landfill leachate treatment. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, n. 2, p. 2567-2574, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535213003298>. Acesso em 15 jan. 2019.

ZACARÍAS, S. M.; MARCHETTI, S.; ALFANO, O. M.; BALLARI, M. M. Photocatalytic paint for fungi growth control under different environmental conditions and irradiation sources. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 364, n. 1, p. 76-87, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603018301357>. Acesso em 11 ago. 2020.

ZANDVOORT, I. V.; WANG, Y.; RASRENDRA, C. B.; ECK, E. R. H. V.; BRUIJNINCX, P. C. A.; HEERES, H. J.; WECKHUYSEN, B. M. Formation, molecular structure, and morphology of humins in biomass conversion: influence of feedstock and processing conditions. **ChemSusChem**, v. 6, n. 9, p.1745-1758, 2013. Disponível em: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cssc.201300332>. Acesso em 12 nov. 2020.

ZANROSSO, C.; ROUSSOS, P.; LANSARIN, M. Preparação de filmes compósitos para degradação de fármacos por fotocatalise heterogênea. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 22.; ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE O ENSINO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 27., São Paulo, 2018. Disponível em: <http://pdf.blucher.com.br.s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/cobeq2018/PT.0642.pdf>. Acesso em 14 fev. 2020.

ZHA, R.; NADIMICHERLA, R.; GUO, X. Ultraviolet photocatalytic degradation of methyl orange by nanostructured TiO₂/ZnO heterojunctions. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 12, p. 6565-6574, 2015. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2015/ta/c5ta00764j>. Acesso em 12 maio 2020.

ZHANG, C.; LIU, J.; YANG, X.; CAO, W.; QIAN, G. Degradation of refractory organics in biotreated landfill leachate using high voltage pulsed discharge combined with TiO₂. **Journal of Hazardous Materials**, v. 326, n. 15, p. 221-228, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389416311736>. Acesso em 21 jun. 2020.

ZHANG, Y. SHAN, G.; DONG, F.; WANG, C.; ZHU, L. Glass fiber supported BiOI thin-film fixed-bed photocatalytic reactor for water decontamination under solar light irradiation. **Journal of Environmental Science**, n. 80, p. 277-286, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1001074218330444?via%3Dihub>. Acesso em 12 fev. 2020.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos fotocatalisada por TiO₂. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 319-325, 1998. Disponível em: <https://www.scielo.br/pdf/qn/v21n3/3281.pdf>. Acesso em 10 out. 2018.