

# Degradação de fenóis de substâncias húmicas contidas em lixiviado de aterro pela fotocatalise heterogênea solar de ZnO-TiO<sub>2</sub>

Nicolý Milhardo Lourenço Nohara, Luan Grilo, Clara Soeiro Maas

Periódico adotado: Environmental Engineering Science

<https://www.liebertpub.com/loi/ees>

## RESUMO

As substâncias húmicas correspondem a parcela majoritária da composição de lixiviados de aterro sanitário. Essas substâncias têm potencial de associação com outras moléculas tóxicas (como os metais pesados) e são recalcitrantes a tratamentos biológicos convencionais, representando um grande problema ambiental. O presente trabalho teve como objetivo avaliar a degradação de fenóis contidos em substâncias húmicas fracionadas em (a) ácidos húmicos (AH) e (b) ácidos fúlvicos (AF) e huminas de um lixiviado de aterro sanitário de resíduos sólidos urbanos, pelo processo fotocatalítico que utiliza luz solar como fonte de energia. Os ensaios foram realizados em um reator de leito fixo, utilizando-se chapas metálicas revestidas com tintas formuladas especialmente para esta finalidade. Estudou-se a degradação fotocatalítica do lixiviado por percolação sobre tintas que continham três diferentes composições mássicas do sistema binário ZnO-TiO<sub>2</sub> (ZnO35TiO<sub>2</sub>, ZnO56TiO<sub>2</sub> e ZnO80TiO<sub>2</sub>) em diferentes faixas de pH (ácida, 4,5-5,0; neutra, 6,5-7,0; alcalina, 7,5-8,0). A degradação de fenóis contidos no AH atingiu 65% quando a fotocatalise foi conduzida em meio ácido sobre tinta catalítica com predominância de TiO<sub>2</sub>. Quanto aos AF e huminas, houve uma tendência maior de adsorção ao invés da fotocatalise, sobretudo na composição ZnO35TiO<sub>2</sub> em pH alcalino, com remoção máxima de 60%. O uso de um sistema de tintas fotocatalíticas em conjunto a radiação solar mostrou-se eficiente para diminuir as cargas de fenóis em lixiviados de lixos urbanos, demonstrando o potencial deste sistema para o tratamento de resíduos líquidos

**Palavras-chave:** dióxido de titânio, óxido de zinco, fotocatalise heterogênea.

## 1. INTRODUÇÃO

Os resíduos sólidos urbanos têm comumente sua destinação final direcionada em aterros sanitários ou incineradores. Uma característica em comum de ambos é o reaproveitamento

34 energético do gás metano. Os processos de incineração são majoritariamente utilizados nos  
35 países da Europa e têm como vantagem a utilização de áreas menores quando comparados aos  
36 aterros, mas possuem como desvantagem a geração de poluentes orgânicos persistentes (Tait et  
37 al, 2020). Já os aterros sanitários, muito utilizados no Brasil, necessitam grandes áreas e geram  
38 lixiviado, um líquido composto predominantemente por matéria orgânica natural (MON) que,  
39 sem o devido tratamento e destino corretos, trazem inúmeros impactos ao meio ambiente (Costa  
40 et al., 2019).

41 As substâncias húmicas (SHs) correspondem a maior parcela presente na MON (50-  
42 90%) e são o resultado das interações entre pequenas moléculas e polímeros (ligações de van  
43 der Waals e pontes de hidrogênio) (Guo; Liu; Wu, 2019). Essas substâncias podem ser  
44 classificadas quanto à solubilidade em: (a) ácidos húmicos, solúveis em água em pH alcalino;  
45 (b) ácidos fúlvicos, solúveis em água em qualquer pH; e (c) huminas, insolúvel em meio aquoso  
46 (McDonald et al., 2004). Há uma tendência de ênfase nos estudos dos AH em detrimento dos  
47 AF e huminas, apesar de a composição química das SHs variar conforme a fonte e a idade do  
48 aterro sanitário (Yang, Tang e Antonietti, 2021). Nas três frações consideradas, há  
49 predominância de ácidos carboxílicos e fenóis (McDonald et al., 2004). Os fenóis encontrados  
50 em SHs de lixiviados de aterro sanitário podem ter origem produtos de origem têxtil ou  
51 petroquímica, que funcionam como disruptores endócrinos (Said et al., 2018). Além disto,  
52 processos convencionais de tratamento biológico não são suficientes para a remoção desses  
53 compostos, devido a recalcitrância e toxicidade (Hayati et al., 2018). Uma alternativa  
54 promissora para o tratamento destes compostos é a utilização de processos oxidativos  
55 avançados (POA), sobretudo a fotocatalise heterogênea (Said et al., 2021).

56 A fotocatalise heterogênea é iniciada pela incidência de um fóton na superfície de um  
57 semicondutor que promove a interação do par elétron-lacuna entre as bandas de condução e  
58 valência, sendo o  $\text{TiO}_2$  e o  $\text{ZnO}$ , os mais utilizados para esta finalidade (Said et al., 2021). Há  
59 vários fatores que influenciam a fotocatalise, dentre eles a combinação de fotocatalisadores com  
60 outros compostos via misturas ou dopagens, o pH da solução, a fonte de radiação e o tipo de  
61 reator empregado. No caso da combinação de fotocatalisadores, estudos apontam que misturas  
62 binárias de  $\text{ZnO-TiO}_2$ , por exemplo, apresentam maior eficiência do que os elementos em  
63 separado (Upadhaya; Kumar; Purkayastha, 2019; Turkten; Bekbolet, 2020; Munguti; Dejene,  
64 2021). Essas misturas podem ser utilizadas em suspensão ou fixas em um suporte estacionário,  
65 sendo a última opção mais econômica por não necessitar de etapas de filtração. Uma forma de  
66 fixá-las em um suporte é pela sua incorporação em uma matriz polimérica, como é o caso das

67 tintas acrílicas, que podem ser aplicadas em reatores abertos para aproveitamento de irradiação  
68 solar (Islam et al., 2020).

69 A fotocatalise heterogênea aplicada às SHs foi estudada por diversos autores nos  
70 últimos 15 anos (Liu et al., 2008; Omar; Aziz; Stoll, 2014). Liu et al. (2008) relataram a  
71 eficiência da fotocatalise pelo  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  na degradação das diferentes frações húmicas, além de  
72 analisar efeitos de adsorção entre o  $\text{TiO}_2$  e o AH. Omar, Aziz and Stoll (2014) avaliaram a  
73 eficiência da fotocatalise pelo  $\text{ZnO}/\text{UV}$  na degradação dos AH, sendo destacados os efeitos do  
74 ponto de carga zero (PCZ), potencial zeta e pH do meio nos efeitos de adsorção dessas  
75 substâncias na superfície do semicondutor. Em relação à heteroestrutura  $\text{ZnO-TiO}_2$  aplicada às  
76 SHs, o mais recente estudo foi publicado por Turkten and Bekbolet (2020). Os autores  
77 analisaram três composições de misturas binárias em peso de  $\text{ZnO-TiO}_2$  (1:1, 3:1 e 1:3) para  
78 degradação de SHs (sem separação) sob irradiação solar e obtiveram como melhores resultados,  
79 respectivamente: 1:3 > 3:1 > 1:1.

80 O presente estudo teve como objetivo avaliar, por meio de ferramentas estatísticas, a  
81 degradação de fenóis presentes em duas frações orgânicas de lixiviado de aterro sanitário por  
82 fotocatalise heterogênea solar: (a) ácidos húmicos e (b) ácidos fúlvicos e huminas. Desta forma,  
83 o presente estudo se mostrou importante para avaliação da capacidade de degradação dessas  
84 substâncias em separado pelas heteroestruturas de  $\text{ZnO-TiO}_2$  incorporadas a um verniz acrílico  
85 e aplicadas em um reator de leito fixo e película fina (em inglês, *thin film fixed bed reactor*,  
86 TFFBR) por uma pistola de pintura.

87

## 88 **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

89

### 90 **2.1 Preparo do material fotocatalítico**

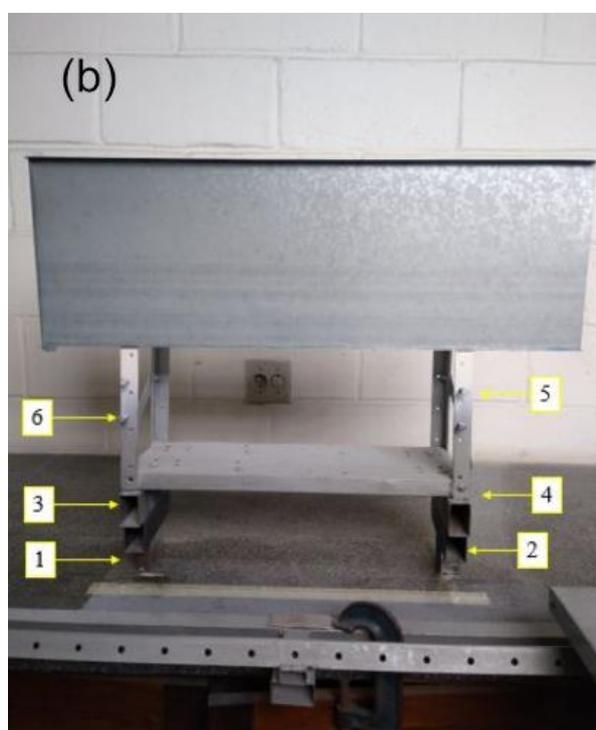
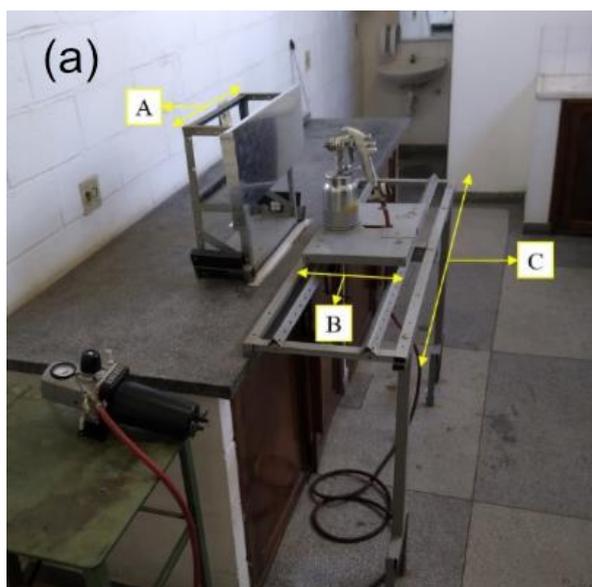
91

92 As misturas binárias de fotocatalisadores foram preparadas pelo método de simples  
93 mistura. Os insumos utilizados na confecção do material fotocatalítico foram: verniz acrílico  
94 (60% v), fotocatalisadores ( $\text{ZnO-TiO}_2$ , 20% v), água deionizada (15% v), poliacrilato de amônia  
95 ( $\text{PAA}(\text{NH}_4)$ , 4% v  $\text{v}^{-1}$ ) e carboximetilcelulose (CMC, 1% v  $\text{v}^{-1}$ ). O verniz acrílico comercial  
96 utilizado foi do tipo incolor, semibrilho e solúvel em água. A composição média típica deste  
97 verniz é baseada em um copolímero methyl metacrylate (MMA), butyl acrylate (BA), 2-  
98 hydroxyethyl methacrylate (HEMA) e acrylic acid (AA) com proporção em peso de  
99 60:22,2:10:7,8 preparado normalmente por polimerização iniciada por radical livre usando um

100 iniciador azo. A massa molar média deste tipo de material varia de 15.000 a 35.000 (Jones;  
101 Nichols; Pappas, 2017). O  $\text{TiO}_2$  (99,9% m m<sup>-1</sup> de pureza) e o ZnO (99,5% m m<sup>-1</sup> de pureza),  
102 por sua vez, são os fotocatalisadores que funcionaram também como pigmentos para a tinta. As  
103 composições mássicas dos sólidos estudadas no trabalho foram: (a) composição 1 – 65% ZnO  
104 e 35%  $\text{TiO}_2$  ( $\text{ZnO}_{35}\text{TiO}_2$ ); (b) composição 2 – 20% ZnO e 80%  $\text{TiO}_2$  ( $\text{ZnO}_{80}\text{TiO}_2$ ); (c)  
105 composição 3 – 44% ZnO e 56%  $\text{TiO}_2$  ( $\text{ZnO}_{56}\text{TiO}_2$ ). Já a composição 4 (teste branco)  
106 corresponde apenas à mistura entre o verniz e a água, para avaliar possível fotólise direta da luz  
107 solar.

108 As misturas de óxidos foram homogeneizadas em moinho analítico (IKA A11 Basic)  
109 durante 60 min e posteriormente suspensa em água. Paralelamente, o CMC e o PAA( $\text{NH}_4$ )  
110 foram solubilizados em água deionizada. Na sequência, a solução foi misturada ao verniz  
111 utilizando agitador mecânico e simultaneamente com ultrassom. Finalmente, a mistura de  
112 óxidos sob agitação para homogeneização durante 15 min.

113 Na Figura 1 é mostrada a estrutura montada para o processo de pintura das placas. Nesta  
114 etapa foram utilizados uma pistola de pintura (DeVilbiss JGA-503); um duplo filtro regulador  
115 de ar (DeVilbiss FRC-600) e um compressor de ar (SCHULZ Classic - Mobile MSL).

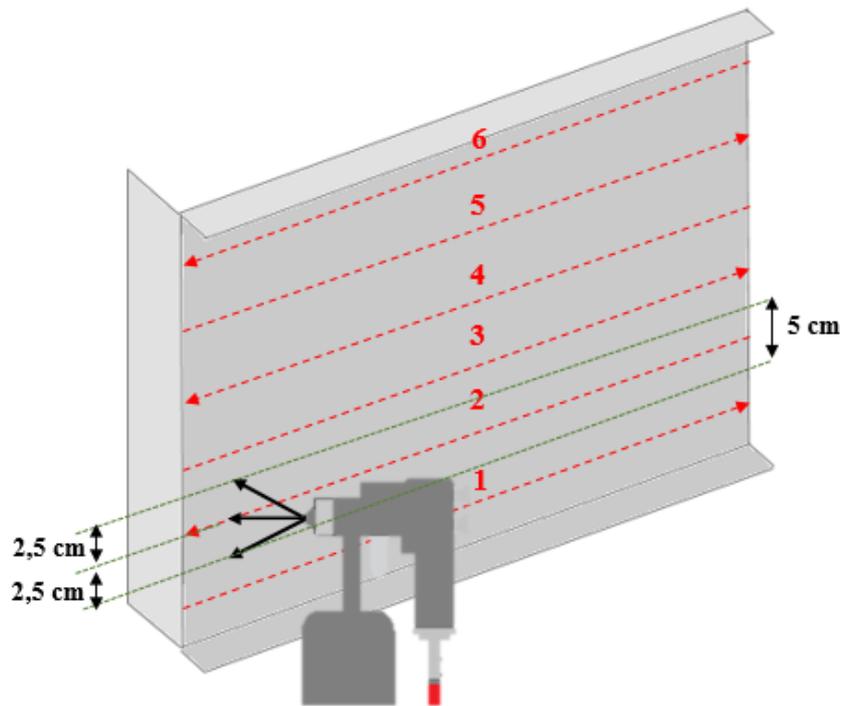


116 **Figura 1.** Estrutura do Laboratório de Pintura montado para o presente trabalho. (a) Sistema  
 117 de pintura, onde: (A) porta-amostra; (B) carro-móvel com a pistola de pintura; (C) estrutura  
 118 fixa. (b) Vista frontal do porta-amostras com uma placa de aço galvanizado de 750 x 250 x 0,5  
 119 mm, com as seis regulagens de altura. (c) Vista lateral do porta-amostras com as seis regulagens  
 120 de altura e linha de referência.

122 As Figuras 1(b) e 1(c) mostram os seis pontos de ajuste de alturas do porta-amostra,  
123 igualmente espaçados em 5 cm para cada ajuste, para aplicação da técnica de pintura de  
124 sobreposição. A posição de altura número 1 utiliza um suporte metálico maciço com altura de  
125 2,5 cm e resulta em uma distância total de 25 cm entre a extremidade superior da placa metálica  
126 e a linha de referência (marcada em azul na Figura 1(c)). Pela remoção do suporte metálico  
127 maciço da altura número 1 é obtida a altura 2. Para obtenção da altura número 3 é  
128 sequencialmente removido o suporte número 2, e para obtenção da altura número 4 é removido  
129 sequencialmente o suporte número 3. Para obtenção da altura número 5, sequencialmente a  
130 extremidade inferior da placa é posicionada na posição 5, e para obtenção da altura número 6,  
131 a extremidade inferior da placa é posicionada na posição 6.

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

145 A Figura 2 mostra esquematicamente o posicionamento das alturas 1 a 6 na placa de aço  
146 galvanizado, assim como o sentido da passada. Com o esquema descrito, cada passada em uma  
147 determinada altura possui uma sobreposição do leque de 50% em relação à altura inferior.  
148 Foram aplicadas 9 camadas de suspensão pela técnica de sobreposição de camadas, sendo que  
149 a primeira camada foi do tipo semiúmida, isto é, deposição de um filme de tinta uniforme onde  
150 as gotículas depositadas não coalescem formando um filme contínuo, com pressão na pistola a  
151 40 psi; e, as oito demais, do tipo úmida, isto é, a deposição de um filme de tinta uniforme onde  
152 as gotículas depositadas coalescem e formam um filme contínuo, com pressão na pistola a 20  
153 psi. As espessuras ao final das aplicações foram medidas com micrometro digital (Mitutoyo),  
154 tendo como espessura média obtida de  $600 \pm 80 \mu\text{m}$ .



155

156 **Figura 2.** Esquema sem escala das passadas com a pistola de pintura sobre a placa de aço  
 157 galvanizado, nas alturas 1 a 6, para completar uma camada

158

159

## 160 2.2 Ensaio de degradação fotocatalítica de lixiviado

161

162 Para os ensaios fotocatalíticos foi coletado o lixiviado no aterro sanitário da cidade de  
 163 Cachoeira Paulista (SP-Brasil) (22°39'4''S, 45°3'18''W). O volume de 100 L de lixiviado  
 164 coletado foi homogeneizado através de agitação mecânica e acondicionado em uma câmara fria  
 165 a 4 °C, até o momento da sua utilização. Os ensaios foram realizados em reatores solares do  
 166 tipo TFFBR, que operaram em sistema semi-contínuo e em escala de bancada, sendo  
 167 posicionados no sentido da linha do Equador com um ângulo de inclinação de 23° (Figura 3).  
 168 O volume de lixiviado *in natura* utilizado durante os experimentos foi igual a 3 L. A operação  
 169 manteve uma vazão de 12 a 13 mL min<sup>-1</sup> e ocorreu no intervalo entre 11h00 e 15h00 durante 5  
 170 dias de operação no outono, com tempo ensolarado e temperatura variando entre 28 e 32 °C e  
 171 irradiação solar entre 750 e 872 mJ cm<sup>-2</sup> medida pelo radiômetro ILT 1400<sup>a</sup> International Light.  
 172 A taxa média de evaporação do lixiviado em um ciclo experimental foi de 160 mL, sendo esse  
 173 mesmo volume repostado em água durante a fotocatalise. O ajuste de pH para cada nível ocorreu  
 174 a partir da medida do pH do lixiviado *in natura* (sempre alcalino, entre 7,8 e 8,0) e respectiva  
 175 correção por meio da adição de pequenas porções de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 98 % m m<sup>-1</sup> sob  
 176 agitação manual; também, durante as reações fotocatalíticas, as correções do pH foram

177 realizadas com solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 mol  $\text{L}^{-1}$ , diretamente no reservatório do reator. Alíquotas  
178 do reservatório foram coletadas a cada 20 min para controle e ajuste durante a operação.  
179 Durante o processo fotocatalítico, as coletas do lixiviado tratado foram realizadas a cada 5 min  
180 durante os primeiros 20 min e, depois, a cada 10 min, durante 240 min, totalizando 26 amostras  
181 por experimento.



182

183 **Figura 3** Reator solar do tipo TFFBR utilizado no processo de fotocatalise heterogênea solar.

184

185 Para verificar possíveis efeitos de degradação por fotólise não catalisada, foi realizado  
186 um teste controle (sem a incorporação dos óxidos e aditivos), coletando somente uma alíquota  
187 da amostra no início e outra ao final do período de reação (240 min). As condições ambientais  
188 foram similares dos demais experimentos (temperatura, volume de lixiviado e irradiação solar).  
189 O teste controle indicou a ausência de reação fotolítica.

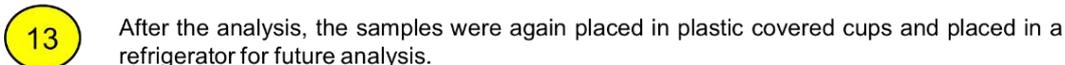
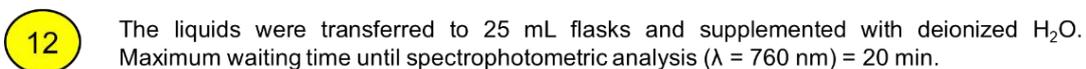
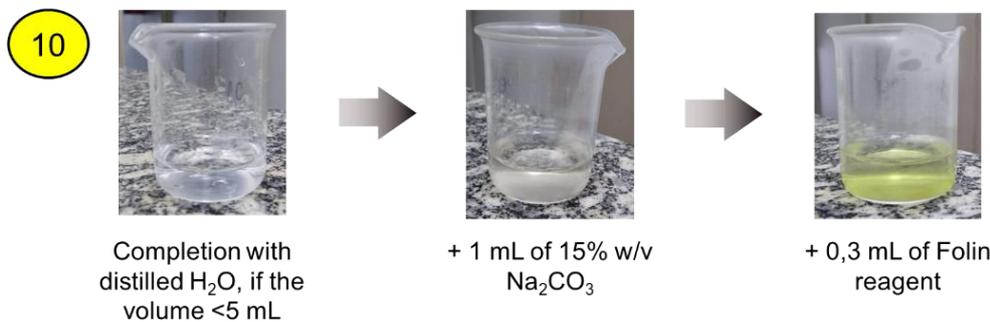
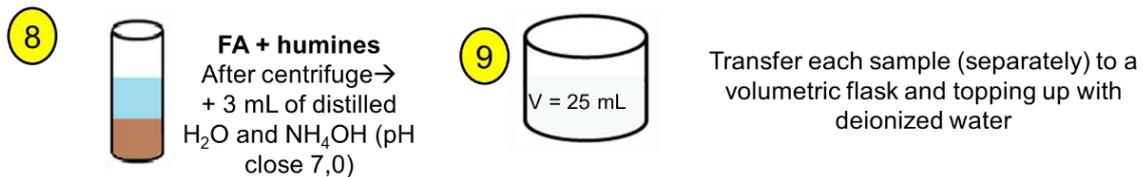
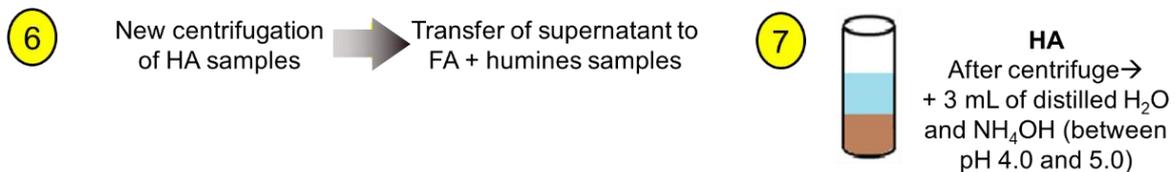
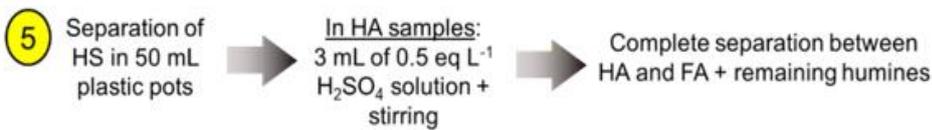
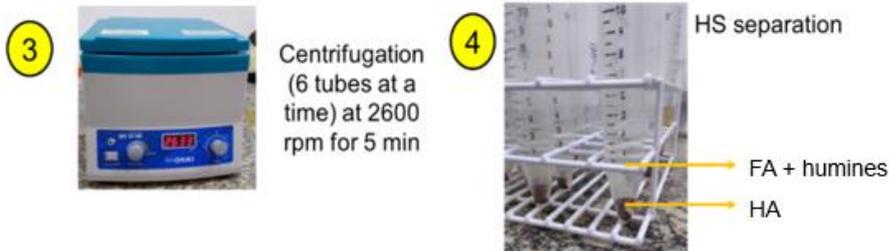
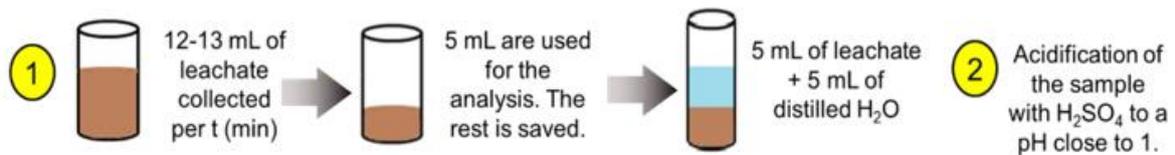
190

### 191 **2.3 Análise dos fenóis presentes nas SHs**

192

193 A caracterização analítica das SHs foi fundamentada pelo Método de Lowry modificado  
194 na reação de Folin Ciocalteu, adaptado do trabalho de Pontoni et al (2017). Cabe ressaltar que  
195 foram avaliados os ácidos húmicos (AH) em separado dos ácidos fúlvicos (AF) e huminas.

196



197

198

199

200 **Figura 4.** Etapas de separação das SHs (1-9), reação de Folin (10-11), Espectrofotometria (12)  
201 e armazenamento das amostras após análise (13).

202

### 203 **2.3 Design of experiments (DOE)**

204

205 Neste trabalho foram estudadas três misturas binárias de ZnO-TiO<sub>2</sub> (ZnO80TiO<sub>2</sub>;  
206 ZnO56TiO<sub>2</sub> e ZnO35TiO<sub>2</sub>) e três intervalos de pH (4,5–5,0; 6,0–6,5 e 7,5–8,0). O planejamento  
207 de experimentos foi do tipo fatorial completo de 2<sup>2</sup>, com réplicas de cada experimento e com  
208 duplicata no ponto central, totalizando 10 experimentos, os quais foram agrupados em  
209 Conditions I to V (Tabela 1), respectivamente.

210

**Tabela 1** – Experimentos, fatores e níveis estudados neste trabalho.

Condições	Experimentos	Fatores	
		[pH]	[ZnO-TiO <sub>2</sub> ]
I	1 e 5	-	-
II	2 e 6	-	+
III	3 e 7	+	-
IV	4 e 8	+	+
V	9 e 10	0	0

211 Legenda: [pH] = fator pH; [ZnO-TiO<sub>2</sub>] = fator concentração da mistura binária. Os níveis de  
212 pH estudados foram: (-1) = 4,5–5,0; (0) = 6,0–6,5; e (+1) = 7,5–8,0. Os níveis da concentração  
213 correspondem a: (-1) = ZnO80TiO<sub>2</sub>; (0) = ZnO56TiO<sub>2</sub>; e (+1) = ZnO35TiO<sub>2</sub>.

214

215 A Equação 1 representa um cálculo utilizado para determinação da eficiência da  
216 remoção de fenóis em lixiviados de aterro para amostras de AH, AF e huminas. Os resultados  
217 obtidos pela equação foram plotados em forma de gráficos no software DataGraph 4.6.1. Além  
218 disto, realizou-se uma análise de variância desses resultados por meio do software MiniTAB  
219 Release 16.

$$Fenóis_{\%} = \frac{Fenol_0 - Fenol_f}{Fenol_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

220

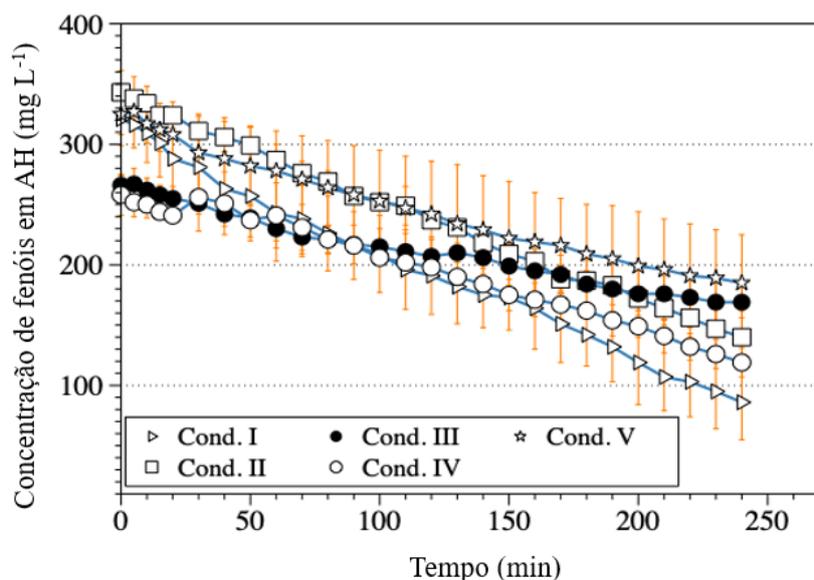
## 221 **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

222

223 A técnica de pintura de sobreposição de camadas permitiu a obtenção de filmes com  
224 elevada espessura (600 ± 80 μm). Samanamud *et al.* (2012) demonstraram que espessuras  
225 maiores do que 50μm possibilitam uma maior durabilidade do filme, diminuindo custos

226 associados à confecção e operação. As tintas formuladas para recobrimento dos reatores (corpos  
227 de prova de aço galvanizado) foram obtidas de forma inédita, com baixa concentração de  
228 aditivos, boa distribuição de cargas e sem falhas de pintura.

229 A caracterização analítica do lixiviado foi realizada antes, durante e após o tratamento.  
230 Na Figura 4 são apresentados os resultados da análise da concentração de fenóis ( $\text{mg L}^{-1}$ ) nas  
231 amostras de AH considerando as condições experimentais de I a V (com os respectivos  
232 experimentos e duplicatas) durante 240 minutos de fotocatalise. Observa-se que a Condição I  
233 ( $[\text{pH}] = (-)$ ;  $[\text{ZnO-TiO}_2] = (-)$ ), representada pelos experimentos 1 e 5 apontou a máxima de  
234 degradação média (73%) para os ácidos húmicos após 240 min de reação. A Condição III ( $[\text{pH}]$   
235  $= (-)$ ;  $[\text{ZnO-TiO}_2] = (+)$ ), representada pelos experimentos 3 e 7 teve a menor taxa de  
236 degradação média (37%). Desta maneira, conclui-se que para este conjunto amostral, o pH na  
237 faixa ácida (4,5-5,0) se mostrou importante independente da combinação entre os  
238 fotocatalisadores.



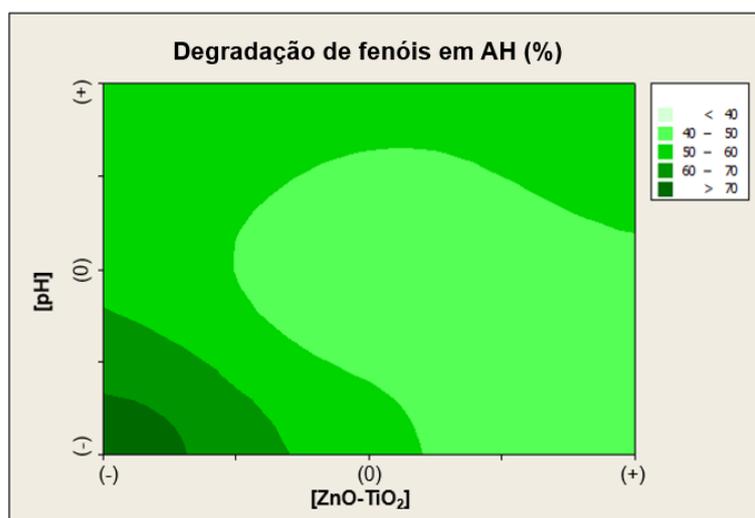
**Figura 5.** Concentração média de fenóis ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e respectivo desvio experimental das amostras de ácido húmico.

239 Para corroborar com a análise anterior, foi desenvolvida a Equação 2, que mostra a  
240 modelagem estatística dos parâmetros e respectiva combinação, com  $R^2$  igual a 81,93%. Os  
241 resultados obtidos foram expressados em % de degradação de fenóis na fração de AH,

$$\%AH = 56.96 - 0.71[\text{pH}] - 9.19[\text{ZnO} - \text{TiO}_2] + 6.39[\text{pH} \cdot \text{ZnO} - \text{TiO}_2] \quad (2)$$

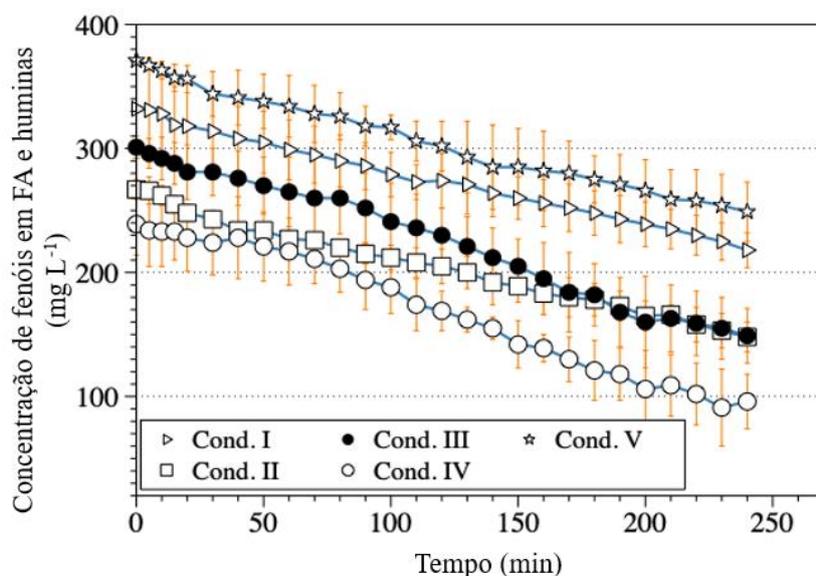
242 A partir do modelo matemático indicado, o  $[\text{pH}]$  apresentou efeito significativo sobre a  
243 degradação de fenóis na fração AH, com nível de confiança de 95% de valor-P. Além disso, os  
244 efeitos principais foram analiticamente mais significativos sobre o sinal resposta (degradação  
245 de fenóis na fração AH) (valor-P = 0,047) quando comparados com as interações entre a

246 concentração dos fotocatalisadores e o pH ([pH.ZnO-TiO<sub>2</sub>]) (valor-P = 0,062), indicando a  
247 necessidade de melhor exploração de novas concentrações dos fotocatalisadores. O gráfico da  
248 superfície de contorno que mostra a porcentagem de degradação de fenóis na fração dos ácidos  
249 húmicos em função do pH reação e da concentração dos fotocatalisadores na tinta superficial  
250 da placa fotocatalítica (Figura 6) confirma esta ANOVA, apresentando resultados de mais de  
251 70% para a degradação de fenóis contidos nos AH para na Condição I.



252  
253 **Figura 6.** Condição de melhor ajuste para degradação de fenóis em AH em relação à [ZnO-  
254 TiO<sub>2</sub>] e [pH]. O eixo das ordenadas indica os diferentes valores para pH, (-) = 4,5-5,0; (0) =  
255 6,0-6,5; e (+) = 7,5-8,0; e o eixo das abscissas indica as misturas binárias (da esquerda para a direita,  
256 aumentando a concentração de ZnO na mistura), (-) = ZnO80TiO<sub>2</sub>; (0) = ZnO56TiO<sub>2</sub>; e (+) =  
257 ZnO35TiO<sub>2</sub>.

258  
259 Na Figura 5 são apresentados os resultados da análise da concentração de fenóis (mg L<sup>-1</sup>)  
260 nas amostras de AF e huminas considerando as condições experimentais de I a V (com os  
261 respectivos experimentos e duplicatas) durante 240 minutos. A maior taxa de degradação  
262 média, 60%, foi obtida para a Condição IV (+) e (+), representada pelos experimentos 4 e 8. O  
263 pior desempenho, por sua vez, foi obtido pela Condição V (0) e (0) (experimentos 9 e 10), com  
264 uma taxa média de degradação de 33%. O teste branco, por sua vez, indicou apenas 5% de  
265 reação fotocatalítica para redução de fenóis em AH e 6% em AF e huminas.



266  
 267 **Figura 7.** Concentração média de fenóis ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e respectivo desvio experimental das amostras  
 268 de ácidos fúlvicos e huminas em função do tempo (min).

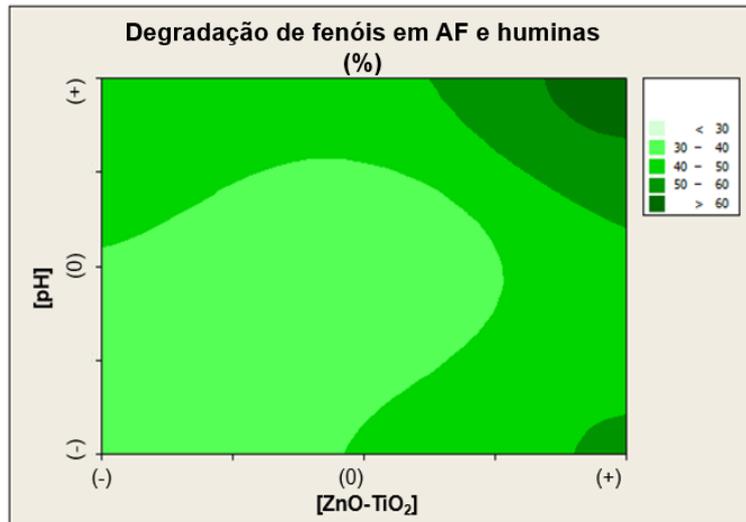
269  
 270 Quanto à análise de variância para as amostras de AF e huminas, o fator significativo  
 271 deste processo foi o  $[\text{ZnO-TiO}_2]$ , com valor- $P = 0,013$ . Para os resultados obtidos e aplicados  
 272 na Equação 3, obteve-se um  $R^2$  igual a 85,66% o que denota um alto grau de confiabilidade dos  
 273 mesmos. Assim como observado nas amostras de AH, os efeitos principais foram  
 274 analiticamente mais significativos sobre o sinal de resposta (AF e huminas) quando comparados  
 275 às interações.

276

$$\%AF + \text{huminas} = 48.00 + 11.50[pH] + 17.50[\text{ZnO} - \text{TiO}_2] + 1.00[pH \cdot \text{ZnO} - \text{TiO}_2] \quad (3)$$

277  
 278 Na figura 8 é apresentada a plotagem de contorno para a otimização dos experimentos  
 279 de degradação das AF e huminas. Segundo o gráfico, a Condição IV (+) e (+) foi a combinação  
 280 mais significativa dos parâmetros para essa fração húmica.

281



282

283 **Figura 8.** Condição de melhor ajuste para degradação de fenóis em AF e huminas em relação  
 284 à [ZnO-TiO<sub>2</sub>] e [pH]. O eixo das ordenadas indica os diferentes níveis adotados para o pH, (-)  
 285 = 4,5-5,0; (0) = 6,0-6,5; e (+) = 7,5-8,0; e o eixo das abscissas indica as misturas binárias (da esquerda  
 286 para a direita, aumentando a concentração de ZnO na mistura), (-) = ZnO80TiO<sub>2</sub>; (0) = ZnO56TiO<sub>2</sub>;  
 287 e (+) = ZnO35TiO<sub>2</sub>.

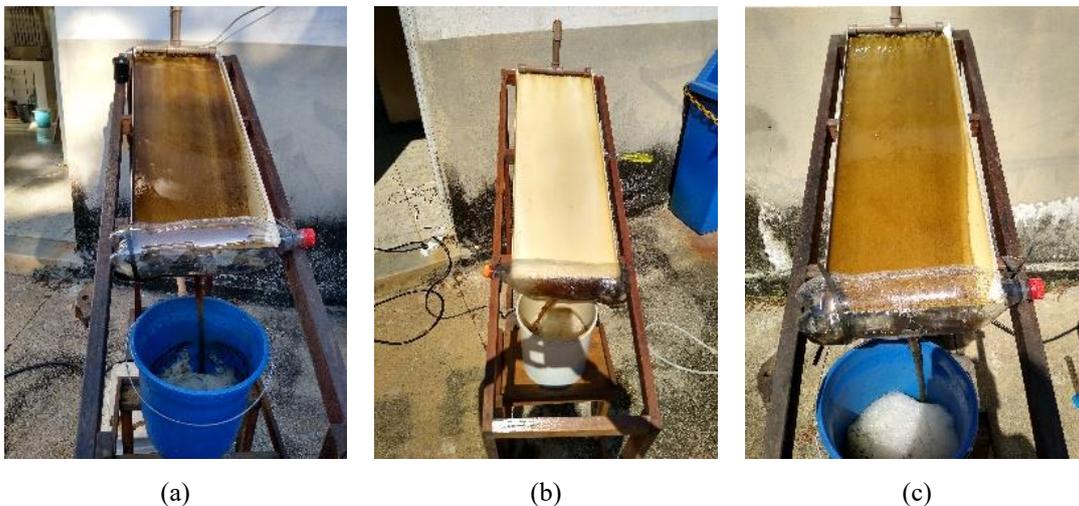
288

289 Liu et al. (2008) analisaram a capacidade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub> na degradação do AH.  
 290 Neste trabalho, foi encontrado que igualando o pH da solução com o potencial zeta do  
 291 fotocatalisador (4,0-7,0) há uma maior tendência de adsorção dos contaminantes na superfície  
 292 do TiO<sub>2</sub>. Sob maiores períodos de irradiação ( $\geq 150$  min), o mecanismo de fotocatalise ocorre  
 293 preferencialmente por oxidação direta. O efeito de adsorção é atenuado quando o pH é maior  
 294 ou igual a 9,0. Omar, Aziz and Stoll (2014) estudaram os efeitos de adsorção dos AH em  
 295 nanopartículas de ZnO. Segundo os autores, quando o pH está maior que 7,0 há uma maior  
 296 facilidade em promover a ionização das moléculas de AH na superfície do ZnO. Contudo, foi  
 297 observado um potencial para adsorção quando o pH < PCZ devido a uma complexa interação  
 298 entre forças eletrostáticas atrativas e repulsivas, ligações de van der Waals e outras interações  
 299 com as SHs. Por este motivo, uma maior degradação de fenóis nas frações de AH foram obtidas  
 300 na mistura contendo maior concentração de TiO<sub>2</sub>, independente do pH (Condição I). No  
 301 entanto, analisando todo o conjunto de dados, nota-se que não há essa mesma afinidade entre a  
 302 mistura com maior concentração de TiO<sub>2</sub> e as amostras de AF e huminas.

303

304 Em relação às amostras de AF e huminas, a máxima degradação de fenóis foi obtida  
 305 para a mistura com maior presença de ZnO (ZnO35TiO<sub>2</sub>) e em meio reacional básico (7,5-8,0)  
 306 (Condição IV). O segundo melhor resultado foi obtido para a mesma mistura, porém em pH  
 ácido (4,5-5,0). Cabe destacar que as huminas são insolúveis em meio aquoso, diferentemente

307 dos AF, solúveis em qualquer pH. Rajca e Bodzek (2013) estudaram a cinética de reação para  
308 os AF e AH em separado, utilizando  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ . Como resultados, encontraram que houve uma  
309 maior susceptibilidade para a fotodegradação do AF do que AH, em todos os casos. Isto não  
310 ocorreu no presente trabalho, devido à presença das huminas nas amostras de AF que são mais  
311 recalcitrantes que as demais frações húmicas (Vithanage; Wijesekara; Mayakaduwa, 2016).  
312 Além disso, existe a possibilidade de outros fatores terem interferido no processo, como a  
313 presença de metais pesados, ânions inorgânicos e outros elementos que teriam se adsorvido na  
314 superfície dos fotocatalisadores. No presente trabalho foi observada uma grande adsorção  
315 dessas substâncias na superfície das placas, conforme indicado na Figura 9.



316 **Figura 9** – Adsorção das SHs pelas tintas fotocatalíticas nas seguintes condições (a)  
317  $\text{ZnO}_{35}\text{TiO}_2$  em pH entre 4,5 e 5,0; (b)  $\text{ZnO}_{80}\text{TiO}_2$  em pH entre 4,5 e 5,0 e (c)  $\text{ZnO}_{56}\text{TiO}_2$  em  
318 pH entre 6,0 e 6,5.

319

320 Na Figura 9.a é indicada a adsorção das SHs para a placa com maior concentração de  
321 ZnO na mistura e em pH ácido (4,5-5,0) (Condição III), exatamente como o relatado por [Omar et al., \(2014\)](#). Na Figura 9.b é apresentada a adsorção das SHs na placa contendo a maior  
322 concentração de  $\text{TiO}_2$  operando com pH próximo do valor de PCZ (Condição I). Assim como  
323 o apresentado por [Liu et al. \(2008\)](#), isto ocorre devido o potencial zeta e o PCZ do  $\text{TiO}_2$   
324 coincidirem com o pH utilizado na operação (4,5–5,0); além de uma maior facilidade em ionizar  
325 as moléculas de AH predominantemente compostas por ácidos carboxílicos e fenóis ([Nguyen et al., 2020](#)). Já a Figura 9.c aponta o experimento em que as proporções entre ZnO e  $\text{TiO}_2$  são  
326 praticamente 1:1 e em pH próximo à faixa neutra (6,0–6,5) (Condição V). Comparando esses  
327 resultados com os anteriores mencionados, é possível concluir que aumentando a concentração  
328  
329

330 de ZnO nas misturas binárias, aumenta-se a facilidade em mineralizar as frações de AF e  
331 huminas. Em contrapartida, há um desfavorecimento para a degradação de AH.

332 Em relação às misturas binárias de ZnO-TiO<sub>2</sub>, de forma similar à apresentada neste  
333 trabalho, Turkten and Bekbolet (2020) obtiveram como melhores resultados, respectivamente:  
334 1:3 > 3:1 > 1:1, sem condiserar a separação das frações húmicas e possíveis interações com o  
335 pH. No presente trabalho, a mesma sequência em termos de eficiência de degradação foi  
336 encontrada, além de serem discutidas as interações com o pH e efeitos de adsorção na superfície  
337 das placas.

338

#### 339 **4. CONCLUSÕES**

340

341 A concentração de fenóis nas amostras de AH teve em todos os experimentos  
342 degradação superior a 37%. A máxima degradação de fenóis em AH foi obtida para a Condição  
343 I (73%), ou seja, com maior teor de TiO<sub>2</sub> em pH ácido. Em relação às amostras de AF e huminas,  
344 os experimentos tiveram níveis de degradação superiores a 33%, tendo a máxima (60%) para a  
345 Condição IV, ou seja, com maior teor de ZnO em pH básico. Provavelmente, as huminas  
346 limitaram o processo de fotocatalise deste conjunto amostral; considerando as taxas obtidas  
347 para fotodegradação.

348 Assim como o relatado na literatura, neste trabalho a concentração [ZnO-TiO<sub>2</sub>] foi o  
349 fator estatístico mais significativo para todos os experimentos que, de certa forma, tem  
350 influência sobre o sinal resposta devido os efeitos de PCZ e potencial zeta. Um resultado inédito  
351 obtido no presente trabalho foi o favorecimento da fotodegradação dos AF e huminas pela  
352 mistura ZnO35TiO<sub>2</sub> (tanto em meio alcalino quanto ácido), indicando uma maior afinidade de  
353 interação dessas substâncias com o ZnO. Este estudo se mostra importante na proposição de  
354 tratamento com baixo consumo energético desde o preparo do material até a operação do reator,  
355 obtendo taxas de degradação acima de 60% para a parcela mais recalcitrante (AF e huminas).

356

#### 357 **5. AGRADECIMENTOS**

358

359 Os autores gostariam de agradecer às Instituições EEL/USP e UNITAU pelo suporte.  
360 Este estudo foi financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior  
361 - Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001. Processo 88882.386947/2019-01 (vigência  
362 08/2018 a 05/2019, 06/2019 a 08/2019 e 09/2019 a 31/01/2021).

363  
364  
365  
366  
367  
368  
369  
370  
371  
372  
373  
374  
375  
376  
377  
378  
379  
380  
381  
382  
383  
384  
385  
386  
387  
388  
389  
390  
391  
392  
393  
394  
395

## 6. REFERÊNCIAS

ABRELPE – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. Panorama dos resíduos sólidos no Brasil 2019. (2021). São Paulo, SP: Abrelpe. Available at: <https://abrelpe.org.br/panorama-2020/> Accessed May 20, 2021.

Costa, A.M., Alfaia, R.G.S.M., and Campos, J.C. (2019). Landfill leachate treatment in Brazil – An overview. *Journal of Environmental Management*, 232, 110. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.11.006>.

Guo, X., Liu, H., Wu, S. (2019). Humic substances developed during organic waste composting: Formation mechanisms, structural properties, and agronomic functions. *Sci. Total Environ.*, 662, 501. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.137>.

Hayati, F., Isari, A.A., Fattahi, M., Anvaripour, B., and Jorfi, S. (2018). Photocatalytic decontamination of phenol and petrochemical wastewater through ZnO/TiO<sub>2</sub> decorated on reduced graphene oxide nanocomposite: influential operating factors, mechanism, and electrical energy consumption. *RCS Adv.*, 8, 40035. <https://doi.org/10.1039/C8RA07936F>.

Islam, M.D.T., Dominguez, A., Turley, R.S., Kim, H., Sultana, K.A., Shuvo, M., Alvarado-Tenorio, B., Montes, M.O., Lin, Y., Gardea-Torresdey, J., and Noveron, J.C. (2020). Development of photocatalytic paint based on TiO<sub>2</sub> and photopolymer resin for the degradation of organic pollutants in water. *Sci. Total Environ.* 704(20),135406. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135406>.

Klučáková, M. (2018). Conductometric study of the dissociation behavior of humic and fulvic acids. *React. Funct. Polym.* 128, 24. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2018.04.017>.

Liu, S., Lim, M., Fabris, R., Chow, C., Chiang, K., Drikas, M., and Amal, R. (2008). Removal of humic acid using TiO<sub>2</sub> photocatalytic process – Fractionation and molecularweight characterisation studies. *Chemosphere*, 72, 263. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.01.061>.

396

397 McDonald, S., Bishop, A.G., Prenzler, P.D., and Robards, K. (2004). Analytical chemistry of  
398 freshwater humic substances. *Analytica Chimica Acta*, 527(2), 105.

399

400 Munguti, L.K., and Dejene, F.B. (2021). Effects of Zn:Ti molar ratios on the morphological,  
401 optical and photocatalytic properties of ZnO-TiO<sub>2</sub> nanocomposites for application in dye  
402 removal. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 128(4), 105786.  
403 <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.105786>.

404

405 Omar, F.M., Aziz, H.A., and Stoll, S. (2014). Aggregation and disaggregation of ZnO  
406 nanoparticles: Influence of pH and adsorption of Suwannee River humic acid. *Science of The  
407 Total Environment* 468-469, 195. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.044>.

408

409 Pontoni, L., Panico, A., Matanò, A., Hullebusch, E.D.V., Fabbicino, M., Esposito, G., and  
410 Pirozzi, F. (2017). Modified Sample Preparation Approach for the Determination of the  
411 Phenolic and Humic-Like Substances in Natural Organic Materials By the Folin Ciocalteu  
412 Method. *J. Agric. Food. Chem.*, 65, 10666. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b04942>.

413

414 Rajca, M., and Bodzek, M. (2013). Kinetics of fulvic and humic acids photodegradation in  
415 water solutions. *Separation and Purification Technology*, 120, 35.  
416 <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.09.019>.

417

418 Said, K.A.M., Ismail, A.F., Karim, Z.A., Abdullah, M.S., Hafeez, A. (2021). A Review of  
419 Technologies for the Phenolic Compounds Recovery and Phenol Removal from Wastewater.  
420 *Process Safety and Environmental Protection*. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.05.015>.

421

422 Tait, P.W., Brew, J., Che, A., Costanzo, A., Danyluk, A., Davis, M., Khalaf, A., McMahon, K.,  
423 Watson, A., Rowcliff, K., Bowles, D. 2020. The health impacts of waste incineration: a  
424 systematic review. *Australian and New Zealand Journal of Public Health*, 44(1), 40.  
425 <https://doi.org/10.1111/1753-6405.12939>.

426

427 Turkten, N., and Bekbolet, M. (2020). Photocatalytic performance of titanium dioxide and zinc  
428 oxide binary system on degradation of humic matter. *J Photochem Photobiol A Chem* 401,  
429 112748. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112748>.

430

431 Upadhaya, D., Kumar, P., and Purkayastha, D.D. (2019). Superhydrophobic ZnO/TiO<sub>2</sub>  
432 heterostructure with significantly enhanced photocatalytic activity. Journal of Materials  
433 Science: Materials in Electronics, 30 (11), 10399. [https://doi.org/10.1007/s10854-019-01381-](https://doi.org/10.1007/s10854-019-01381-2)  
434 [2](https://doi.org/10.1007/s10854-019-01381-2).

435

436 Vithanage, M., Wijesekara, H., and Mayakaduwa, S.S. (2017). Isolation, purification and  
437 analysis of dissolved organic carbon from Gohagoda uncontrolled open dumpsite leachate, Sri  
438 Lanka. Environmental Technology, 38 (13-14).  
439 <https://doi.org/10.1080/09593330.2016.1235229>.

440

441 Yang, F., Tang, C., and Antonietti, M. (2021). Natural and artificial humic substances to  
442 manage minerals, ions, water, and soil microorganisms. Chem. Soc. Rev., 50, 6221.  
443 <https://doi.org/10.1039/d0cs01363c>.

444