



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

GIULIA BEATRIZ MOTA DA SILVA

**USO DO ÓXIDO DE ZINCO (ZnO) E ENERGIA SOLAR NA DESCOLORAÇÃO DO  
EFLUENTE DE INDÚSTRIA PROCESSADORA DE FRUTAS**

JOÃO PESSOA

2019

GIULIA BEATRIZ MOTA DA SILVA

**USO DO ÓXIDO DE ZINCO (ZnO) E ENERGIA SOLAR NA DESCOLORAÇÃO DO  
EFLUENTE DE INDÚSTRIA PROCESSADORA DE FRUTAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, em cumprimento aos requisitos necessários para a obtenção do título de Bacharela em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal da Paraíba

**Orientadora:**

Profa. Dra. Elisângela Maria Rodrigues Rocha

JOÃO PESSOA

2019

## FICHA CATALOGRÁFICA

### Catálogo na publicação Seção de Catalogação e Classificação

S586u Silva, Giulia Beatriz Mota da.

Uso do óxido de zinco (ZnO) e energia solar na descoloração do efluente de indústria processadora de frutas / Giulia Beatriz Mota da Silva. - João Pessoa, 2019.

63 f. : il.

Orientação: Elisângela Maria Rodrigues Rocha.  
Monografia (Graduação) - UFPB/CT.

1. Energia solar. 2. Fotocatálise heterogênea. 3. POAs.  
4. Processamento de frutas. I. Rocha, Elisângela Maria Rodrigues. II. Título.

UFPB/BC

## FOLHA DE APROVAÇÃO

GIULIA BEATRIZ MOTA DA SILVA

### USO DO ÓXIDO DE ZINCO (ZNO) E ENERGIA SOLAR NA DESCOLORAÇÃO DO EFLUENTE DE INDÚSTRIA PROCESSADORA DE FRUTAS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado em 04 de outubro de 2019 perante a seguinte Comissão Julgadora:

*Elisângela M<sup>a</sup> R. Rocha*

Prof<sup>a</sup>. Dra. Elisângela Maria Rodrigues Rocha  
Departamento de Engenharia Civil e Ambiental – UFPB

*APROVADA*

(Aprovado/Reprovado)

*Silvia Layara Floriani Andersen*

Prof<sup>a</sup>. Dra. Silvia Layara Floriani Andersen  
Departamento de Engenharia de Energias Renováveis – UFPB

*APROVADO*

(Aprovado/Reprovado)

*Arthur Marinho Cahino*

Eng. Me. Arthur Marinho Cahino

*APROVADO*

(Aprovado/Reprovado)

*Elisângela M<sup>a</sup> R. Rocha*

Prof<sup>a</sup>. Dra. Elisângela Maria Rodrigues Rocha  
Coordenadora do Curso de Graduação em Engenharia Ambiental

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço, primeiramente, a Deus, por me guiar pelos altos e baixos da vida, me proporcionando toda a força, coragem e sabedoria necessárias para seguir em frente.

A minha querida orientadora, Elisângela, por todo o conhecimento passado, pela paciência e confiança em mim depositadas. Obrigada por ser esse exemplo de profissionalismo, generosidade, empatia e amor pela profissão, que inspira a todos os seus “pupilos”.

Aos doutorandos Samara, Iana e Arthur; as mestrandas Aurélia, Amanda e Raqueline; e aos colegas de curso Adrielle, Tallysson e Fábio pelas conversas, trocas de experiências e apoio na realização dos experimentos.

A equipe do Laboratório de Saneamento da UFPB, em nome da professora Carmem Gadelha, em especial aos técnicos Elson, Dorivaldo e Romildo. Ao professor Rennio Sena e as técnicas Fabiana e Simone pela disponibilização do Laboratório de Carvão Ativado para realização análises, sempre que necessário.

A empresa Intrafrut, especialmente a Almir, pelo fornecimento do efluente testado neste trabalho e pela oportunidade de conhecer o sistema de tratamento de efluentes da indústria; e a Camila Porto, pela disposição em me acompanhar na coleta.

Aos meus pais, Mauricéa e José Guilherme, meus exemplos de vida, fonte inesgotável de amor, dedicação e paciência, que sempre acreditaram no meu potencial de alcançar meus sonhos. A minha irmã, Giovanna, e a minha cachorrinha, Bella, sou grata por todos os momentos de carinho e alegria, que trazem leveza aos meus dias. Agradeço também aos demais familiares, por todo o apoio durante o curso.

Aos presentes que a Engenharia Ambiental me deu, em especial, Rafaela, Ademir, Mateus, Amanda, Matheus e Ana Vitória, por todos os maravilhosos momentos compartilhados nesses cinco anos de curso. Agradeço também a todos os membros da Empresa Júnior, ECO's, e a todos que pude conhecer durante o período da graduação e que foram importantes para minha formação pessoal e profissional.

À Universidade Federal da Paraíba e seu corpo docente pelo ensino gratuito e de qualidade e pela valiosa oportunidade de crescimento intelectual e moral.

*“Seja a mudança que você deseja ver no mundo”*

*(Mahatma Gandhi)*

## RESUMO

Este trabalho objetivou aplicar catalisadores heterogêneos a base de Óxido de Zinco (ZnO), Comercial e Pechini, no tratamento fotocatalítico solar do efluente de indústria processadora de frutas da cidade de João Pessoa – PB, avaliando sua descoloração ao longo do tempo. Inicialmente foi realizada a caracterização físico-química do efluente, seguindo o Standard Methods for Examination of Water and Wastewater e, em seguida realizou-se três etapas do processo fotocatalítico. Na primeira etapa foram feitos três ensaios preliminares para cada ZnO, variando: a concentração de ZnO, a aplicação de Peróxido de Hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e o tempo de reação para o efluente em pH natural, sendo definidas as condições mais favoráveis ao processo; realizou-se também um ensaio de adsorção para o referido efluente nesta primeira etapa. Na segunda etapa foram realizados dois experimentos, aplicando o planejamento fatorial  $2^3$  para o Processo Oxidativo Avançado (POA) solar de fotocatalise heterogênea para os dois tipos supracitados de ZnO, objetivando a descoloração do efluente. Fixou-se o pH no valor 6 e variou-se a concentração do ZnO, quantidade de  $H_2O_2$  e tempo de reação. Na terceira etapa avaliou-se a eficiência de reuso dos 2 catalisadores de ZnO por dois ciclos de ensaios, nas melhores condições alcançadas na segunda etapa. Os resultados do ensaio 1 da primeira etapa revelaram a necessidade da adição de  $H_2O_2$ , de forma a ampliar a descoloração do efluente, sendo assim, no segundo ensaio da etapa foi adicionado a cada amostra 25% da quantidade de  $H_2O_2$  necessária sozinha para degradar a Demanda Química de Oxigênio (DQO) do efluente, baseando-se em um fator de  $H_2O_2$  igual a 0,3, proporcionando remoções de até 75% da cor para ambos os catalisadores utilizados, tendo o ZnO Pechini alcançado o resultado em menor tempo (180 minutos); o terceiro teste mostrou que o processo de adsorção contribuiu pouco com o processo de descoloração. Na segunda etapa, foram alcançadas remoções de cor máximas de 66% com 25% de  $H_2O_2$  e  $0,25\text{ g.L}^{-1}$  de ZnO Pechini e 71% com 5% de  $H_2O_2$  e  $0,75\text{ g.L}^{-1}$  de ZnO Comercial. Esses resultados indicaram que o fator mais significativo para o processo é a concentração do catalisador. Por fim, os resultados da terceira etapa mostraram que o ZnO, tanto o Pechini como o Comercial, reutilizado não perde sua eficiência fotocatalítica, degradando até 75% da cor do efluente em ambos os ensaios de reciclo. Entretanto o ZnO do tipo Pechini apresenta maior potencial para aplicação em escala real devido ao seu menor índice de perdas na reciclagem (25% por ciclo), em relação ao ZnO Comercial (perdas superiores a 40%).

**Palavras-chave:** Energia solar, Fotocatálise heterogênea, POAs, Processamento de frutas.

## ABSTRACT

This paper aimed to apply heterogeneous Zinc Oxide (ZnO), Commercial and Pechini, based catalysts in the solar photocatalytic treatment of the fruit processing effluent from the city of João Pessoa – PB, evaluating its discoloration over time. Initially, the physicochemical characterization of the effluent was performed, following the Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, followed by three steps of the photocatalytic process. In the first stage, three preliminary tests were performed for each, varying: the concentration of ZnO, the application of Hydrogen Peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) and the reaction time for the effluent at natural pH, defining the most favorable conditions for the process; An adsorption test for said effluent was also performed in this first step. In the second stage, two experiments were carried out, applying the 2<sup>3</sup> factorial design for the heterogeneous photocatalysis Advanced Oxidative Process (AOP) for the two aforementioned types of ZnO, aiming at effluent discoloration. The pH was set at six and the conditions of concentration of ZnO, amount of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and reaction time were varied. In the third step, the reuse efficiency of the two ZnO catalysts was evaluated by two test cycles, under the best conditions achieved in the second stage. The results of test one of the first step revealed the need for the addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in order to increase effluent discoloration; Thus, in the second test of the step, 25% of the amount of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> needed alone was added to each sample to degrade the effluent's Chemical Oxygen Demand (COD), based on a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> factor of 0.3, providing 75% of color removal for both catalysts used, with ZnO Pechini achieving the result in the shortest time (180 minutes); the third test showed that the adsorption process was a little significant to the discoloration process. In the second stage, maximum color removals of 66% with 25% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and 0.25 g.L<sup>-1</sup> ZnO Pechini and 71% with 5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and 0.75 g.L<sup>-1</sup> Commercial ZnO were achieved. These results indicated that the most significant factor for the process is the catalyst concentration. Finally, the results of the third stage showed that the reused Pechini and Commercial ZnO do not lose their photocatalytic efficiency, degrading up to 75% of the effluent color in both recycling trials. However, Pechini ZnO has greater potential for full-scale application due to its lower recycling loss rate (25% per cycle), in relation to the Commercial ZnO (losses over 40%).

**Key words:** solar energy, heterogeneous photocatalysis, AOPs, Fruit processing.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mecanismo de ativação de um semicondutor. ....	21
Figura 2 – Vista frontal da Intrafrut. ....	28
Figura 3 – Coleta do efluente bruto na Intrafrut. ....	29
Figura 4 – Exposição das amostras, em Jar-test, para o ensaio de fotocatalise solar heterogênea: Etapa I, ensaio 1. ....	31
Figura 5 – Exposição das amostras do efluente, em Jar-test, para a fotocatalise solar heterogênea: Etapa 1, ensaio 2. ....	32
Figura 6 – Exposição das amostras em mesa agitadora para a fotocatalise solar heterogênea, etapa II. ....	34
Figura 7 – Procedimento para reciclo dos catalisadores: 7a – filtragem a vácuo e 7b – secagem em estufa, etapa III. ....	35
Figura 8 – Exposição das amostras em mesa agitadora para a fotocatalise solar heterogênea com catalisadores reutilizados, etapa III. ....	35
Figura 9 – Cinética da reação para a fotocatalise solar heterogênea utilizando ZnO Comercial em duas concentrações diferentes, etapa I, ensaio 1. ....	40
Figura 10 – Cinética da reação para a fotocatalise solar heterogênea utilizando ZnO Pechini, em duas concentrações diferentes, etapa I, ensaio 1. ....	40
Figura 11 – Aspecto visual das amostras contendo ZnO comercial (C) e Pechini (P), no teste de fotocatalise solar heterogênea, etapa I, ensaio 1. ....	41
Figura 12 – Cinética da reação para a fotocatalise solar heterogênea, etapa I, ensaio 2. ....	42
Figura 13 – Cinética da reação de adsorção, etapa I, ensaio 3. ....	43
Figura 14 – Diagrama de Pareto para a variável cor do processo de fotocatalise solar heterogênea, etapa II, experimento com ZnO Comercial. ....	45
Figura 15 – Diagrama de Pareto para a variável cor do processo de fotocatalise solar heterogênea, etapa II, experimento com ZnO Pechini. ....	45

Figura 16 – Varreduras espectrais das amostras* do efluente após o tratamento por fotocatalise solar heterogênea, etapa II: tempo de 60 minutos.....	46
Figura 17 – Varreduras espectrais das amostras* do efluente após o tratamento por fotocatalise solar heterogênea, etapa II: tempo de 120 minutos.....	47
Figura 18 – Varreduras espectrais das amostras* do efluente após o tratamento por fotocatalise solar heterogênea, etapa II: tempo de 180 minutos.....	47
Figura 19 – Aspecto visual das amostras do efluente após o tratamento por fotocatalise solar heterogênea com ZnO, etapa II.....	48
Figura 20 – Cinética da remoção de cor no primeiro ciclo de reuso do ZnO, etapa III. ....	51
Figura 21 – Cinética da reação no segundo ciclo de reuso do ZnO, etapa III.....	51
Figura 22 – Aspecto visual das amostras tratadas pelo POA, primeiro reuso dos catalisadores, etapa III.....	53
Figura 23 – Aspecto visual das amostras tratadas pelo POA, segundo reuso dos catalisadores, etapa III.....	53

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados.....	19
Tabela 2 – Condições e valores das variáveis de entrada para o processo de fotocatalise solar heterogênea para o efluente: Etapa I, ensaio 1. ....	30
Tabela 3 – Condições e valores das variáveis de entrada para o processo de fotocatalise solar heterogênea aplicada ao efluente: Etapa II. ....	33
Tabela 4 – Matriz do planejamento experimental 2 <sup>3</sup> , para o processo de fotocatalise solar heterogênea aplicada ao efluente: Etapa II. ....	33
Tabela 5 – Resultados da caracterização físico-química do efluente bruto do processamento de frutas e níveis máximos permitidos dos parâmetros analisados. ....	38
Tabela 6 – Variáveis de entrada e repostas do planejamento experimental 2 <sup>3</sup> para o teste de fotocatalise solar heterogênea, etapa II.....	44
Tabela 7 – Taxa de reaproveitamento do ZnO para os dois ciclos de reuso do catalisador, etapa III.....	49
Tabela 8 – Porcentagem de descoloração e pH final das amostras dos ensaios de reutilização do catalisador no processo, etapa III. ....	50
Tabela 9 – Remoção percentual da DQO do efluente após tratamento por fotocatalise solar heterogênea e reutilizações do catalisador, etapa III. ....	52

## LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS

**ABNT** – Agencia Brasileira de Normas Técnicas

**ANA** – Agencia Nacional de guas

**BC** – Banda de Condução

**BV** – Banda de Valência

**CETESB** – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

**CNA** - Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil

**COT** – Carbono Orgânico Total

**CT** – Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba

**DBO** – Demanda Bioquímica de Oxigênio

**DQO** – Demanda Química de Oxigênio

**ETE** – Estação de tratamento de efluentes

**FAO** – Food and Agriculture Organizations of the United Nations

**INMET** – Instituto Nacional de Meteorologia

**Intrafrut** – Indústria Transformadora De Frutas S.A.

**LABSAN** – Laboratório de Saneamento da Universidade Federal da Paraíba

**LACQUA** – Laboratório de Cromatografia e Quimiometria Aplicada da Universidade Federal da Paraíba

**LCA** – Laboratório de Carvão Ativado da Universidade Federal da Paraíba

**NBR** – Norma brasileira

**OMS** – Organização Mundial da Saúde

**pH** – Potencial Hidrogeniônico

**POAs** – Processos Oxidativos Avançados

**UFPB** – Universidade Federal da Paraíba

**UV** – Radiação ultravioleta

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	12
1.1	Definição do tema e problema .....	12
1.2	Justificativa .....	13
1.3	Hipóteses.....	14
2	OBJETIVO .....	15
2.1	Objetivos específicos .....	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	16
3.1	Agroindústria – o cenário brasileiro da fruticultura.....	16
3.2	Efluentes industriais.....	16
3.2.1	Efluentes de indústrias processadoras de frutas .....	17
3.3	Processos Oxidativos Avançados (POAs) .....	18
3.3.1	Fotocatálise solar heterogênea.....	20
3.3.2	Processos do tipo foto Fenton ou “foto-Fenton-like” .....	22
3.4	Semicondutor: Óxido de Zinco .....	23
3.4.1	Sintetização de catalisadores – Método Pechini.....	24
3.5	Estudo das variáveis interferentes.....	25
3.5.1	pH .....	25
3.5.2	Concentração dos reagentes e tempo de reação.....	25
4	PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS .....	27
4.1	Classificações e definições da pesquisa.....	27
4.2	Coleta e caracterização do efluente bruto .....	27
4.3	Procedimento experimental fotocatalítico .....	29
4.3.1	Etapa I – Ensaio preliminares .....	29
4.3.2	Etapa II – Aplicação de planejamento experimental 2 <sup>3</sup> .....	32
4.3.3	Etapa III – Avaliação da reutilização do catalisador .....	34

4.4	Determinações analíticas .....	36
4.4.1	Cor verdadeira .....	36
4.4.2	Demanda Química de Oxigênio .....	36
4.4.3	Varredura espectral.....	36
4.4.4	Eficiência dos processos.....	37
4.4.5	Análise estatística .....	37
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	38
5.1	Coleta e caracterização do efluente bruto .....	38
5.2	Etapa I – Ensaios preliminares.....	39
5.2.1	Ensaio 1 – Variação da concentração do catalisador e do tempo de exposição à radiação solar.....	39
5.2.2	Ensaio 2 – Variação do tempo de reação fotocatalise solar heterogênea .....	42
5.2.3	Ensaio 3 – Avaliação da adsorção .....	43
5.3	Etapa II - Aplicação de planejamento experimental 2 <sup>3</sup> .....	44
5.4	Etapa III – Avaliação da reutilização do catalisador .....	49
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	54
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	55

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 Definição do tema e problema

O desenvolvimento industrial e a globalização trouxeram inegáveis benefícios para a sociedade, todavia, o acentuado ritmo de produção incentivado pelo consumo excessivo gerou diversos impactos ambientais, que atualmente preocupam as principais potências mundiais e as motivam a promover eventos para discussão de possíveis soluções (CAMELO, 2015; CAHINO, 2019).

Entre os recursos que mais sofrem com a ação humana está a água, intrinsecamente ligada ao desenvolvimento e progresso de civilizações desde a antiguidade. Seu gerenciamento influencia a qualidade de vida das populações, uma vez que a poluição desta afeta diretamente aqueles que dela se beneficiam. A degradação desse recurso ligada a ação antrópica e à crença de que se trata de um recurso renovável, e, portanto, infinito, torna sua distribuição e gerenciamento uma tarefa árdua (GOMES, 2012; NASCIMENTO, 2015).

A indústria é um dos setores que mais polui os recursos hídricos. Entre os ramos industriais mais populares e rentáveis no mundo está a produção e comercialização de produtos provenientes de frutas tropicais. O Brasil se encontra na 3ª posição no ranking mundial, com uma produção de 42,60 milhões de toneladas (BRAZILIAN FRUIT, 2013).

As indústrias processadoras de frutas utilizam grandes quantidades de água e, exceto pelos volumes incorporados aos produtos e das perdas por evaporação, todo o restante se torna efluente, ou seja, águas contaminadas por resíduos do processo industrial ou pelas perdas de energia térmica (BRANDELERO, 2015; BRAGAGNOLLO E VARELA, 2015).

Yamanaka *et al.* (2005), em seu manual de sucos cítricos, relatam que os efluentes gerados na produção de sucos e seus subprodutos são oriundos das lavagens em geral, extração e moagem do bagaço da fruta e apresentam características de Demanda Química de Oxigênio (DQO) em torno de 5000 mg.L<sup>-1</sup>, Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO<sub>5</sub>) próxima a 2500 mg.L<sup>-1</sup>, temperaturas altas e pH ligeiramente ácido.

Na contemporaneidade, a preocupação com os recursos naturais não está limitada ao pensamento ambientalista e da comunidade científica, mas também preocupa o setor empresarial, devido as legislações regulatórias das atividades industriais, principalmente no

referente a geração de resíduos e efluentes. Isso leva a necessidade de tecnologias que minimizem os impactos e ainda possibilitem alta produtividade (BRAGAGNOLLO; VARELA, 2015).

Nesse sentido, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) vêm se destacando no tratamento de diversos tipos de poluentes recalcitrantes. Dentre os POAs encontra-se a fotocatalise, que por meio de reações químicas e radiação solar ou artificial gera radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), que são altamente oxidantes e reativos e promovem a destruição dos contaminantes (MELO, 2016; PEREIRA, 2018).

O processo foto Fenton-like encontra-se dentro da classe dos POAs fotocatalíticos e age de forma semelhante ao processo foto-Fenton tradicional, entretanto utilizando catalisadores a base de outros materiais, tais como dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e o óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ). Esses processos têm ganhado destaque devido à alta geração de radicais do tipo hidroxila sem formar subprodutos, característica inerente aos catalisadores a base de ferro, além disso, os processos Fenton-like têm a vantagem de não necessitarem de acidificação da amostra para aumentar a eficiência da reação e nem de posterior neutralização para precipitação do catalisador, trazendo assim economia de reagentes (BOKARE; CHOI, 2014; CAHINO, 2019).

A utilização de energia solar como fonte de radiação para os POAs se mostra uma alternativa interessante por ser uma fonte renovável e limpa, além de ser abundante no Brasil, pois, em média, a radiação incidente diretamente no país varia entre 4,4 kWh/m<sup>2</sup> a 5,5 kWh/m<sup>2</sup>, a região Nordeste apresenta uma radiação global média de 5,9 kWh/m<sup>2</sup> (INPE, 2018).

## **1.2 Justificativa**

Um dos grandes desafios enfrentados na atualidade é a gestão dos recursos hídricos, que deve equilibrar a necessidade dos usuários com a disponibilidade de água. A pressão sobre os recursos hídricos pode ser reduzida com o controle das demandas (CUNHA *et al.*, 2011). A busca crescente por água e a sua escassez quantitativa e/ou qualitativa em algumas localidades tem feito do reuso planejado um tema atual e de grande importância (CETESB, 2010).

Os efluentes gerados pelo processamento de frutas, ricos em matéria orgânica, são o principal fator poluidor desse setor industrial e, aliado a isso, há também um alto consumo de água potável, durante as fases do processo produtivo e, exceto a parcela incorporada ao produto final, todo o excedente de água se torna efluente (YAMANAKA *et al.*, 2005).

Esse tipo de efluente possui compostos orgânicos de difícil degradação, fato que faz com que os processos biológicos sejam insuficientes para realizar um tratamento que possa gerar um recurso com qualidade suficiente para ser reutilizado em usos não potáveis mais nobres. Nesse sentido, a melhoria da qualidade das águas residuárias através do uso dos POAs como tratamento ou pós tratamento, tem um papel fundamental no planejamento e na gestão sustentável dos recursos hídricos em uma indústria.

Ao se liberar as fontes de água de melhor qualidade para abastecimento público e outros usos prioritários e reutilizar a água gerada pelo tratamento do efluente por técnicas avançadas como o foto Fenton-like para irrigação, lavagem de pisos e maquinário, apesar de, a princípio, resultar na necessidade de um maior investimento de capital, agrega valor à empresa e à água tratada, pois contribui para a conservação dos recursos naturais, acrescenta uma dimensão ecológica ao planejamento dos recursos hídricos, na saúde pública, além de auxiliar no marketing ambiental das empresas que investem nessas ferramentas. Além disso, há também a possibilidade de redução de custos com a reutilização do catalisador (OLIVEIRA, *et al.*, 2016; MENESES, 2018) e o uso da radiação solar como fonte energética.

Diante do exposto, a ideia central da pesquisa é aplicar processos fotocatalíticos heterogêneos, utilizando como catalisador o ZnO comercial e o sintetizado por meio do método Pechini para a descoloração do efluente originado do processamento de frutas.

### 1.3 Hipóteses

- O uso da fotocatalise solar heterogênea empregando como catalisador o ZnO promove descoloração de efluente bruto do processamento de frutas.
- A reutilização dos catalisadores torna mais atrativa sua aplicação em escala industrial para o tratamento dos efluentes.

## 2 OBJETIVO

Aplicar catalisadores heterogêneos a base de ZnO em tratamento fotocatalítico solar visando a descoloração do efluente da Indústria Transformadora de Frutas S.A (Intrafrut), na cidade de João Pessoa – PB.

### 2.1 Objetivos específicos

- Estudar o efeito da variação dos parâmetros operacionais pH, concentração do catalisador, porcentagem de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e tempo de reação no processo de fotocatalise solar heterogênea;
- Analisar a eficiência dos dois tipos de catalisadores, ZnO comercial e ZnO sintetizado através do método Pechini, na descoloração do efluente do processamento de fruta;
- Avaliar a estabilidade fotocatalítica dos catalisadores estudados a partir de ensaios consecutivos de reutilização dos mesmos.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Agroindústria – o cenário brasileiro da fruticultura

O Brasil, por ser um país possuidor de vasta extensão territorial e ampla diversidade de climas e solos, se torna favorável às atividades do agronegócio, com destaque para a fruticultura. Segundo Vidal (2017), o país, em 2016, encontrava-se em terceiro lugar no ranking mundial de produção de frutas, atrás apenas da China e da Índia. A Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil (CNA) calcula que o volume produzido, em 2013 e 2014, superou 43 milhões de toneladas.

Apesar da alta produção, o Brasil participa com, aproximadamente, apenas 3% do comércio global do setor, demonstrando que a produção é quase inteiramente destinada ao consumo interno (KIST *et al.*, 2018). A fruticultura é uma atividade econômica presente em todos os estados brasileiros e é de extrema importância para geração de renda e o desenvolvimento agrícola nacional, gerando emprego para mais de 5 milhões de pessoas (FACHINELLO *et al.*, 2011).

A área plantada com plantas frutíferas tropicais no Brasil está distribuída em 1.034.708 hectares. A região Nordeste se destaca no cultivo irrigado da maioria das espécies frutíferas tropicais, apesar das restrições hídricas e de solo no semiárido, respondendo por 31% do valor de produção nacional de frutas (LOUZADA JUNIOR *et al.*, 2006).

Uma das explicações para o alto desempenho da região está associada a condições de alta luminosidade, temperaturas elevadas e baixa umidade do ar. Essas condições climáticas promissoras favorecem o Nordeste em relação a regiões como Sudeste e Sul, em diversos cultivos. O cenário pode se tornar ainda mais favorável se houver a ampliação do horizonte de produção para áreas além do litoral e irrigadas. Dentro desse contexto, a Paraíba se destaca na produção de abacaxi, respondendo em 2015 por mais de 43% do valor da produção brasileira da fruta (VIDAL, 2017).

#### 3.2 Efluentes industriais

A industrialização e a urbanização desenfreadas podem causar prejuízos socioambientais para a sociedade, especialmente no que se refere à qualidade da água. O

descarte inadequado de águas residuais e efluentes industriais é fator preocupante da sociedade e dos órgãos públicos, além de ser passível de sanção legal vigente. Esses efluentes, com características diversas, a depender do tipo de processo, podem conter compostos tóxicos e de difícil degradação, também chamados recalcitrantes (ARAÚJO *et al.*, 2016).

Os poluentes recalcitrantes não são degradados pelos processos convencionais de tratamento, como os biológicos, e, por terem a característica de bioacumulação, podem se acumular nos seres vivos, como peixes, e uma vez chegando na dose letal, causar a morte destes. Essas substâncias também são perigosas a saúde humana, ao se alimentar de organismos ou água contaminados (ARAÚJO *et al.*, 2016; CAHINO, 2019).

Muitos tipos de contaminantes provenientes dos processos industriais são detectados nos corpos d'água superficiais, destacando-se os esteroides, hormônios, detergentes, plásticos, corantes, fármacos e defensivos agrícolas, sendo esses últimos potencialmente perigosos pois além do princípio ativo tóxico, muitos destes produtos apresentam elementos ou compostos poluidores, como metais pesados, surfactantes, emulsificantes, entre outros (STEFFEN; STEFFEN E ANTONIOLLI, 2011; RODRIGUES *et al.*, 2018; LIMA *et al.*, 2017).

### **3.2.1 Efluentes de indústrias processadoras de frutas**

Os efluentes gerados no processamento de frutas e seus subprodutos são oriundos das lavagens gerais, extração e moagem do bagaço da fruta e, além disso, exceto pelos volumes de águas incorporados aos produtos e pelas perdas por evaporação, as águas tornam-se contaminadas por resíduos do processo industrial ou pelas perdas de energia térmica, originando assim os efluentes líquidos (YAMANAKA *et al.*, 2005; BRANDELERO, 2015).

Eles contam com características das matérias primas utilizadas no processo, das águas de abastecimento e do próprio processo produtivo. São ricos em matéria orgânica, possuem temperatura alta, pH ligeiramente ácido, cor e odor característicos, além de poder conter resquícios de defensivos químicos agrícolas e de materiais de limpeza que, ao serem lançados no ambiente, podem causar contaminação (BRAGAGNOLLO E VARELA, 2015).

Esse tipo de efluente pode também conter características inorgânicas, tais como os sulfatos reduzidos a sulfetos, nitratos, nitritos e sais de amônia. Nitrogênio e fósforo também podem se fazer presentes, oriundos de materiais detergentes e, apesar de serem nutrientes essenciais a vida, em excesso desencadeiam uma intensificada reprodução de plantas

aquáticas, fenômeno que pode levar a eutrofização do corpo hídrico (BRAGAGNOLLO E VARELA, 2015; CETESB, 2015).

O FAO Statistical Yearbook (2018) calcula que, do total de frutas processadas no Brasil, cerca de 40% se tornam resíduos. Tratando-se do segmento industrial fruticultura, um dos setores produtivos que merecem destaque é o da produção de sucos e polpas congeladas, pois o processo produtivo desse setor gera altas quantidades de resíduos sólidos e efluentes.

Cresce, cada vez mais, a procura por tecnologias que aumentem o poder de produção pelas indústrias, e reduzam a geração de resíduos, e também que gerem o tratamento eficiente dos efluentes, criando a oportunidade do reaproveitamento destes. Alguns estudos como os de Lousada Júnior (2006) apresentam como alternativa aos resíduos sólidos a secagem e mistura com ração animal, já para os líquidos, há a alternativa de tratamento, por processos físico-químicos ou biológicos e posterior reutilização menos nobre deste.

### **3.3 Processos Oxidativos Avançados (POAs)**

Os efluentes agroindustriais podem conter compostos orgânicos recalcitrantes, tais como: pesticidas, fertilizantes e corantes, que podem contaminar os corpos hídricos superficiais e o solo, representando um risco a saúde dos seres vivos que dependem desses ecossistemas, incluindo a humanidade (ARAÚJO *et al.*, 2016; CHENG *et al.*, 2016).

Por essa razão, o poder público e os pesquisadores têm reconhecido que a busca por tratamentos eficientes para esses contaminantes é imprescindível para a preservação da natureza e da qualidade de vida da sociedade atual, para que dessa forma ocorra gradualmente a transição para o modelo de desenvolvimento sustentável (CHENG *et al.*, 2016; CAHINO, 2019).

Os POAs consistem em técnicas utilizadas desde antigamente para o tratamento de água. De acordo com Lopes e Bidola (2011), em meados de 1886 já existiam trabalhos científicos acerca de processos de desinfecção da água utilizando como oxidante o ozônio (O<sub>3</sub>). Nessa lógica, atualmente os usos dos POAs vêm sendo difundidos para tratamento de águas e efluentes, bem como para a remediação do solo (PEREIRA, 2018).

Os POAs são baseados na geração de radicais livres, em especial o radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ). Este radical possui alto poder redox, inferior apenas ao do flúor, e age de forma não

seletiva, permitindo a degradação de numerosos contaminantes orgânicos tóxicos e recalcitrantes, independente da presença de outros compostos e em tempos relativamente curtos, oxidando os contaminantes, formando moléculas menores, ou mesmo transformando-os completamente em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (BOTTREL, 2012; FIORENZE, SANTOS E SCHMACHTENBERG, 2013).

A formação do ·OH durante a ação dos POAs é resultante de reações que envolvem a associação de oxidantes, como por exemplo o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e o O<sub>3</sub>, com catalisadores, como por exemplo o ferro, o titânio e o zinco (FIORENZE, SANTOS E SCHMACHTENBERG, 2013).

A produção de ·OH pode ser mais eficiente quando há a exposição à radiação UV solar ou artificial, pois há a geração de novas rotas de produção do radical, implicando assim em uma maior eficiência na degradação dos compostos recalcitrantes e na completa mineralização de compostos orgânicos (MALATO *et al.*, 2009; PEREIRA, 2018).

Nascimento (2015) e Melo (2016) afirmam que os radicais hidroxila podem ser gerados por meio de sistemas homogêneos ou heterogêneos, com ou sem radiação (Tab. 1). Os sistemas homogêneos são aqueles cujo catalisador e o substrato encontram-se na mesma fase (líquida), ao contrário do sistema heterogêneo, que é caracterizado pela presença de catalisadores sólidos.

Tabela 1 – Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados.

<b>Processo</b>	<b>Homogêneo</b>	<b>Heterogêneo</b>
<b>Com irradiação</b>	O <sub>3</sub> /UV	Fotocatálise heterogênea
	H <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /UV	TiO <sub>2</sub> /UV
	Foto-Fenton	ZnO/UV
<b>Sem irradiação</b>	O <sub>3</sub> /HO	TiO <sub>2</sub>
	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Eletro Fenton

Fonte: Adaptado de Fiorenze, Santos e Schmachtenberg, 2013.

A grande vantagem dos POAs frente aos processos químicos e biológicos é a de que esses processos podem ser ditos “ecologicamente corretos”, por não transferirem os poluentes de fase nem gerar altas quantidades de lodo residual tóxico. Em função das características apresentadas, pesquisadores como Pacheco e Peralta-Zamora (2004) e Cheng (2016) consideram os POAs como uma excelente alternativa para o tratamento para efluentes recalcitrantes, tóxicos, com elevada DQO e baixa biodegradabilidade.

As técnicas mais utilizadas para o tratamento de efluentes agroindustriais, como é o caso do efluente da indústria processadora de frutas, são os tratamentos biológicos, principalmente o sistema de lodos ativados, devido a sua alta biodegradabilidade. No entanto, pesquisas de autores como Kondo *et al.* (2014) obtiveram reduções superiores a 90% na DQO aplicando os processos Fenton e foto-Fenton no tratamento de águas residuárias do processamento dos frutos do cafeeiro, comprovando a eficiência dos POAs também para a aplicação nesse segmento.

As limitações a aplicação dos POAs em escala real são principalmente relacionadas aos custos do processo e ao risco de formação de novos poluentes a partir da recombinação dos compostos com o  $\cdot\text{OH}$ , dificultando a degradação completa de compostos recalcitrantes (VILAR *et al.*, 2011a, b; MARCELINO *et al.*, 2013; PEREIRA, 2018).

Devido a essa razão há o crescente interesse por desenvolver e otimizar os POAs utilizando energia solar juntamente com catalisadores de baixo custo (FERNÁNDEZ-PEREIRA *et al.*, 2012; MALATO *et al.*, 2009; VILAR *et al.*, 2011a, b).

### 3.3.1 Fotocatálise solar heterogênea

O princípio da fotocatálise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor, como o  $\text{TiO}_2$  ou o  $\text{ZnO}$ , por luz solar ou artificial (CHENG, 2015; MELO, 2016).

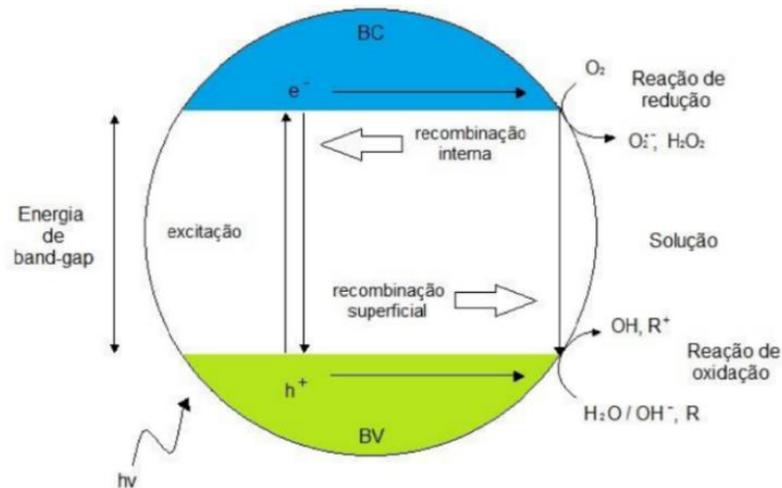
Os semicondutores que atuam como fotocatalisadores possuem duas regiões energéticas: a região de energia mais baixa é a banda de valência (BV), onde os elétrons não possuem movimento livre e a região de energia mais alta é a banda de condução (BC), onde os elétrons são livres para se moverem através do cristal, produzindo condutividade elétrica similar aos metais. A região existente entre elas é denominada de “band-gap” (TEIXEIRA E JARDIM, 2004).

A “band-gap”, ou banda proibida, é, visualmente, a largura existente entre a BV e a BC (Fig. 1). Quimicamente, é a “quantidade” de energia necessária para que o elétron faça a transição entre as duas bandas (GUTZ E BACCARO, 2017).

Quando o semicondutor é exposto a uma energia igual ou superior à energia “band-gap”, um elétron é excitado e sai da banda de valência para a banda de condução, formando um par elétron/lacuna ( $e^-$ ,  $h^+$ ), gerando sítios redutores e oxidantes na superfície do

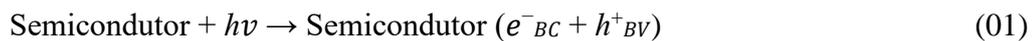
semicondutor, nos quais ocorre a redução e mineralização de compostos (TERAN, 2014; MELO, 2016; CAHINO, 2019).

Figura 1 – Mecanismo de ativação de um semicondutor.



Fonte: Nascimento (2015).

A foto ativação do semicondutor e a formação do par elétron/lacuna ocorre segundo a reação 1, exemplificada na figura 1.



Os sítios oxidantes e redutores, que possuem a capacidade de degradar diversos tipos de poluentes são gerados pela movimentação das cargas durante a formação do par elétron/lacuna. Essa lacuna permite a formação de radicais hidroxila (reação 2), a partir de moléculas de H<sub>2</sub>O devido a seu elevado potencial (FRANÇA, 2011, CAHINO, 2019).



De acordo com Nascimento (2015), as reações de redução ocorrem entre o elétron promovido para a banda de condução e o oxigênio molecular, formando o ânion superóxido (Reação 3).



Segundo Melo (2016), a eficiência do processo de fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par de elétron/lacuna o que resulta na liberação de calor (Reação 4).



O semicondutor na fotocatalise heterogênea pode ser ativado tanto por energia artificial, obtida através de lâmpadas UV, quanto por energia solar. A utilização de energia solar é especialmente interessante pois promove a redução de custos operacionais, além de proporcionar o aproveitamento de um recurso renovável e abundante na natureza.

Alguns pesquisadores como Melo (2016), Silva *et al.* (2018) e Cahino (2019) têm verificado que a utilização da radiação solar na fotocatalise heterogênea reflete em altas eficiências de remoção de carga orgânica em efluentes contendo corantes, esgotos e compostos ferrícos.

Devido a limitação de catalisadores populares, como o TiO<sub>2</sub>, em função da reduzida absorção do espectro solar, tem-se buscado pesquisar sobre catalisadores que apresentem maior capacidade de absorção na região do visível. O ZnO, quando comparado ao TiO<sub>2</sub> possui uma faixa de absorção mais ampla (SOBRINHO, 2013; MELO, 2016, CAHINO, 2019).

A principal vantagem dos catalisadores heterogêneos é a possibilidade de separação do catalisador para reuso e redução da corrosão de equipamentos; esta classe ainda pode ser fixada em uma superfície em reatores de fluxo contínuo, facilitando a separação e purificação dos produtos. Como desvantagens em relação à catálise homogênea, os sistemas heterogêneos podem apresentar menores rendimentos, exigem maiores tempos e maiores temperaturas de reação (ZATTA, 2012).

### 3.3.2 Processos do tipo foto Fenton ou “foto-Fenton-like”

A reação Fenton clássica envolve a utilização de íons ferrosos (Fe<sup>2+</sup>) ou férricos (Fe<sup>3+</sup>) como catalisadores, em meio ácido, para promover a decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, gerando radicais hidroxila, segundo as reações 5 e 6 (FENTON, 1894; BRILLAS *et al.*, 2009; ARAÚJO *et al.*, 2016).



O processo Foto-Fenton se destaca pelo adicional da presença da radiação UV/Visível e por possuir um poder de oxidação maior do que o Fenton tradicional, visto que há uma maior eficiência na geração de radicais hidroxila, decorrente da exposição à luz solar, que promove a fotólise do  $Fe^{3+}$  ou dos seus complexos pela ação da radiação UV/Visível, reduzindo os íons férricos ao número de oxidação inicial ( $Fe^{2+}$ ), os quais reagem novamente com o  $H_2O_2$ , promovendo uma contínua fonte de radicais hidroxila, reações 7 e 8 (FENTON, 1894; CHONG *et al.*, 2010 e ROCHA, 2010).



A utilização da hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) é bastante comum em processos Fenton por ser a fase mais estável do óxido de ferro, entretanto esse semicondutor apresenta limitações relacionadas rápida recombinação de elétrons e lacunas além da necessidade de acidificação do meio, visto que o processo funciona de maneira mais satisfatória em pHs ácidos, e posterior neutralização do efluente tratado antes do descarte, causando gasto com reagentes químicos necessários para esses processos (BOKARE E CHOI, 2014; CAHINO, 2019).

Além disso, há também geração de grande volume de lodo de ferro, dificuldades em reaproveitar o catalisador, assim como restrições nos padrões de lançamento estabelecidos por órgãos ambientais para este lodo (ARAÚJO *et al.*, 2016).

Devido a essa razão, estão cada vez surgindo mais estudos relacionados a investigação de catalisadores que possam substituir o ferro e reduzir as dificuldades técnicas a ele relacionadas. As reações realizadas utilizando esses outros catalisadores são denominadas reações do tipo foto-Fenton ou foto-Fenton-like (BOKARE E CHOI, 2014).

Neste sentido, o óxido de zinco (ZnO) tem sido estudado por diversos autores (BOKARE E CHOI, 2014; CAHINO, 2019) já que é um catalisador barato, pode ser reutilizado, possui maior estabilidade química, em comparação ao ferro, e não gera lodo ao final da reação.

### 3.4 Semicondutor: Óxido de Zinco

O óxido de zinco é um importante semicondutor intrínseco, do tipo n, de “gap” direto de 3,37 eV, alta energia de ligação de excitação (60 meV) e boa mobilidade eletrônica. É

encontrado naturalmente no mineral Zincita e se classifica como óxido condutor transparente (SCHIAVON *et al.*, 2014).

O ZnO vem sendo estudado para reações de fotocatalise por apresentar semelhante energia de “band-gap” e capacidade fotocatalítica semelhante ao TiO<sub>2</sub>, entretanto com uma vantagem: o ZnO absorve mais o espectro solar do que o TiO<sub>2</sub>, fazendo com que seja melhor aproveitado em experimentos de fotocatalise solar (SOBRINHO, 2013; MELO, 2016).

Houve um aumento das pesquisas e publicações em fotocatalise heterogênea utilizando o ZnO como catalisador, em substituição ao TiO<sub>2</sub> nos últimos 10 anos, devido a não ser tóxico e possuir menor custo (SOBRINHO, 2013; SCHIAVON *et al.*, 2014; MELO, 2016; CAHINO, 2019). Contudo, ainda são escassas as pesquisas objetivando a investigação da eficiência de catalisadores sintetizados por diferentes métodos na descoloração de efluentes.

### **3.4.1 Sintetização de catalisadores – Método Pechini**

No mundo globalizado atual há cada vez a maior necessidade em quantidade e qualidade de diversos insumos. Apesar de muitos deles poderem ser extraídos de forma natural, os estudos de métodos de sintetização têm crescido nos últimos anos, pois permitem produzir materiais (como óxidos, por exemplo) com características otimizadas para determinada finalidade (CAHINO, 2019).

Entre os métodos de sintetização mais utilizados está o método Pechini, ou método dos precursores poliméricos, que tem sido empregado para sintetizar óxidos metálicos combinando sais metálicos com etilenoglicol e ácido cítrico, que em condições controladas resultam no óxido metálico de interesse (COSTA *et al.*, 2007).

O método Pechini baseia-se na formação de um quelato de cátions, podendo ser cloretos, carbonatos, hidróxidos, isopropóxidos e nitratos. Estes, por sua vez, são misturados através de um ácido policarboxílico, que normalmente é o ácido cítrico. Posteriormente a mistura, é formada uma resina polimérica intermediária produzida pela poliesterificação entre o ácido policarboxílico e um álcool polihidróxido, que geralmente é o etilenoglicol (PECHINI, 1967; CAHINO, 2019).

Esse método destaca-se entre os demais métodos pois permite o controle na fase de interesse, no tamanho e na distribuição dos poros, a mistura homogênea dos reagentes em nível molecular, bom controle estequiométrico, baixa temperatura de processamento, homogeneidade composicional, menor toxicidade e menor custo, quando comparado com outros procedimentos experimentais (ARAÚJO *et al.*, 2017). Além disso, as temperaturas requeridas são mais baixas do que no método convencional de mistura de óxidos e permitem a obtenção de pós com alta pureza (COSTA *et al.*, 2007).

### **3.5 Estudo das variáveis interferentes**

#### **3.5.1 pH**

O pH é uma variável importante para os processos fotocatalíticos, todavia a investigação de sua real influência é uma tarefa complexa (MELO, 2016). O pH influi na distribuição de cargas na superfície do semicondutor, afetando a adsorção da molécula do efluente, a transferência interfacial de elétrons, e por consequência, o POA (SILVA, 2011).

Autores como Gogate e Pandit (2004) e Lansarin, Gibbon e Prestes (2010) defendem que o efeito complexo do pH na fotocatalise depende do poluente e do potencial de carga zero (PCZ) do catalisador, especificamente da interação eletroestática entre o catalisador e o poluente. O PCZ é o pH no qual o balanço entre cargas positivas e negativas é nulo (MELO, 2016). Ainda segundo os autores supracitados, a taxa de reação será máxima, próximo ao PCZ.

#### **3.5.2 Concentração dos reagentes e tempo de reação**

A concentração dos reagentes é um fator importante pois está diretamente relacionada a formação de radicais hidroxila, existindo assim uma faixa ótima, na qual os resultados são maximizados, acima da qual os resultados permanecem estáveis e abaixo da qual os resultados não são satisfatórios (MELO, 2016). Sendo assim, é necessária a investigação dessa faixa ótima, tanto para o ZnO quanto para o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, de forma a potencializar os resultados do processo e economizar recursos.

Autores como Melo (2016), que estudou o tratamento de efluente sintético contendo o corante Azul de Metileno por fotocatalise heterogênea utilizando como catalisador o ZnO

comercial, Pereira (2018), que usou como efluente o lixiviado de aterro sanitário e realizou tratamento deste por POAs homogêneos e heterogêneos isolados e conjugados, e Cahino (2019), que utilizou a fotocatalise heterogênea e o catalisador ZnO/CuO sintetizados através do método Pechini para degradar o corante Azul de Metileno, constataram que o tempo de exposição à radiação exerce uma influência positiva nos POAs, pois quanto maior o tempo de exposição, maior será a degradação dos compostos orgânicos recalcitrantes dos efluentes.

## **4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS**

### **4.1 Classificações e definições da pesquisa**

As pesquisas científicas podem ser classificadas de variadas formas, quanto à abordagem, natureza, objetivos, aos procedimentos efetivados para alcançar os dados e ao local de realização (SOUZA *et al.*, 2013).

A presente pesquisa é classificada quanto a sua abordagem como quantitativa, pois apresenta resultados que podem ser traduzidos na forma de dados numéricos, sendo assim, as linguagens matemática e gráfica podem descrever vários aspectos dos fenômenos estudados. É também uma pesquisa de natureza aplicada, que busca aliar a fundamentação teórica com a prática laboratorial (SILVA, 2017).

Trabalhou-se com dados primários, adquiridos por experimentação, e secundários, visto que algumas das variáveis foram resultantes de dados de levantamentos bibliográficos e otimização dos processos a partir de dados de terceiros.

Dessa forma, a pesquisa é, de acordo com seus objetivos, bibliográfica e experimental, realizando-se o levantamento de referências teóricas, coletando informações previamente estudados sobre o assunto pesquisado e realizando experimentos afim de determinar variáveis interferentes e formas de otimização de determinados processos (FONSECA, 2002; SILVA, 2017).

A parte experimental desse trabalho foi realizada nos laboratórios de Saneamento (LABSAN), de Carvão Ativado (LCA) e de Cromatografia e Quimiometria Aplicada (LACQUA), localizados no Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba (CT - UFPB). Os procedimentos metodológicos e etapas da presente pesquisa serão descritos nos tópicos subsequentes.

### **4.2 Coleta e caracterização do efluente bruto**

O efluente objeto deste estudo foi proveniente do processo produtivo da Intrafrut, localizada no Distrito Industrial de João Pessoa – PB, empresa cuja principal atividade é a industrialização de frutas e produção de sucos concentrados e integrais congelados (Fig. 2).

Seus produtos são certificados por TÜVRheinland® ABNT NBR/ISO 22000:2006, SGF – Alemanha e Kosher – ISRAEL.

A Intrafrut possui capacidade instalada para o processamento de 60000 toneladas/ano de abacaxi, 20000 toneladas de caju, 20000 toneladas de manga e 15000 toneladas de outras frutas tropicais, adquiridas preferencialmente através de fornecedores cadastrados na região da Paraíba, complementando a sua necessidade industrial com frutas provenientes de outros estados nordestinos.

Figura 2 – Vista frontal da Intrafrut.



Fonte: Google Earth Pro, 2019.

A indústria possui estação de tratamento de efluentes (ETE) própria, dessa maneira, os efluentes originados do processamento das frutas e lavagens do maquinário são direcionados através de uma calha até uma lagoa de equalização e, posteriormente, ao tratamento preliminar, com correção de pH, calha Parshall, gradeamento e estação elevatória que direciona o efluente para o sistema de tratamento biológico por lodos ativados.

A amostra utilizada foi proveniente da primeira lagoa de equalização da indústria, para onde seguem tanto os efluentes do processamento de frutas propriamente dito quanto os oriundos da higienização de pisos e maquinários utilizados. Vale salientar que esse efluente é bruto, ou seja, antes do tratamento biológico supracitado (Fig. 3).

Figura 3 – Coleta do efluente bruto na Intrafrut.



Fonte: Acervo da autora, 2019.

A amostra coletada foi armazenada recipiente plástico e encaminhada ao Laboratório de Saneamento do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba (LABSAN), onde foi conservada em refrigerador ( $\pm 4^{\circ}\text{C}$ ) para a preservação de suas características (APHA; AWWA; WEF, 2012). As amostras foram previamente deixadas à temperatura ambiente para posterior caracterização (PEREIRA, 2018).

A caracterização das amostras envolveu parâmetros físico-químicos como: pH, cor verdadeira, turbidez, condutividade elétrica, alcalinidade total, nitrogênio amoniacal, nitrato, cloretos, sulfato,  $\text{DBO}_5$ , DQO e sólidos totais, incluindo sólidos totais fixos e voláteis, seguindo o Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 22th (APHA; AWWA; WEF, 2012).

### **4.3 Procedimento experimental fotocatalítico**

#### **4.3.1 Etapa I – Ensaio preliminares**

Os três ensaios preliminares foram realizados no LACQUA com objetivo de determinar intervalos específicos para as variáveis de entrada, de acordo com as melhores respostas, visando obter condições para aplicar em um planejamento fatorial  $2^3$ , na etapa II.

É importante salientar que, para esses ensaios, o pH das amostras não foi ajustado, tendo sido utilizado o pH natural, aproximadamente 5 e que as amostras usadas em todas as etapas do presente trabalho foram filtradas, para que fosse reduzida a interferência dos sólidos suspensos no processo.

#### 4.3.1.1 Ensaio 1 – Variação da concentração do catalisador e do tempo de exposição à radiação solar

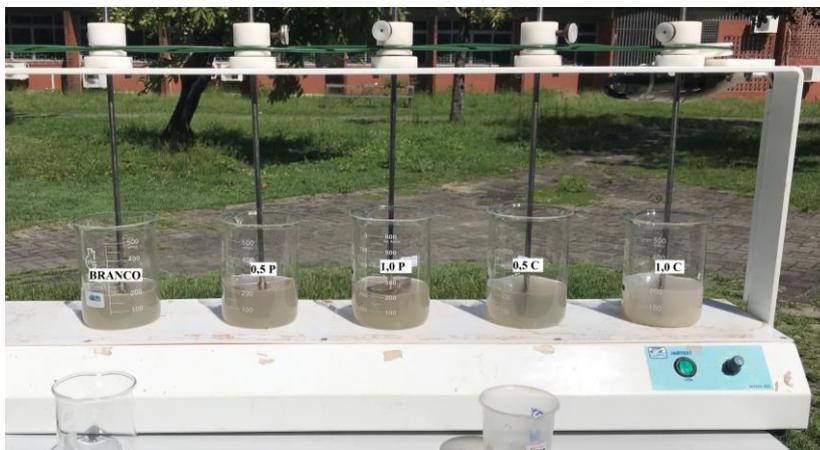
Para esse primeiro ensaio, foram utilizadas condições baseadas nos estudos de Cahino (2019), que investigou o processo de fotocatalise solar heterogênea para a degradação de efluente sintético contendo o corante Azul de Metileno, utilizando como catalisador a associação de ZnO com o óxido de cobre (CuO), preparados pelo autor através do método Pechini, tendo como condição ótima uma concentração de 0,50 g.L<sup>-1</sup> deste. Também foi investigada a reação utilizando o dobro da quantidade de catalisador, visto que o efluente tratado nesse trabalho possui maior complexidade (Tab. 2). No becker branco foi avaliado o processo de fotólise ao longo do tempo.

Tabela 2 – Condições e valores das variáveis de entrada para o processo de fotocatalise solar heterogênea para o efluente: Etapa I, ensaio 1.

<b>Becker</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
<b>Tipo Catalisador</b>	Branco	ZnO Comercial	ZnO Comercial	ZnO Pechini	ZnO Pechini
<b>Concentração de Catalisador (g.L<sup>-1</sup>)</b>	0,00	0,50	1,00	0,50	1,00
<b>Código</b>	BRANCO	0,5 C	1,0 C	0,5 P	1,0 P

As amostras foram submetidas aos ensaios com um volume de 200 ml. O ensaio, utilizando um Jar-test, da marca ALFAKIT, modelo 403 (Fig. 4), a uma rotação de 1300 rpm, foi realizado no dia 09/07/2019 e no intervalo de tempo no qual o experimento foi realizado, 12 às 16 horas, a radiação solar média foi 2479 kJ/m<sup>2</sup>, segundo dados do INMET (2019). Foram retiradas alíquotas para análises de cor verdadeira, varredura espectral e pH final a cada 30 minutos.

Figura 4 – Exposição das amostras, em Jar-test, para o ensaio de fotocatalise solar heterogênea: Etapa I, ensaio 1.



Fonte: Acervo da autora, 2019.

#### 4.3.1.2 Ensaio 2 – Variação do tempo de reação na fotocatalise solar heterogênea

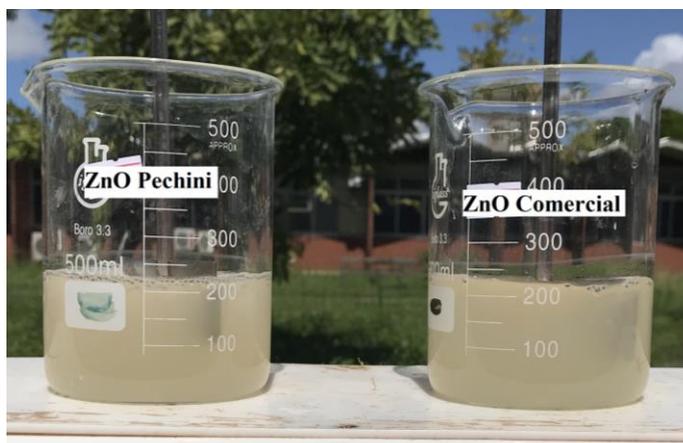
Nesse ensaio optou-se por testar a eficiência do processo fotocatalítico, utilizando a associação do ZnO com o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, afim de verificar se haveria aumento da remoção de cor, em relação ao ensaio anterior, pois o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> funciona como acceptor de elétrons, evitando a recombinação, e aumenta a transferência de massa (PEREIRA e FREITAS, 2012; CAHINO, 2019).

Os resultados do ensaio 1 mostraram que a utilização de ambos os tipos de ZnO a uma concentração de 0,50 g.L<sup>-1</sup> chegou a ser igualmente ou mais eficiente que a uma concentração de 1,00 g.L<sup>-1</sup>. Dessa forma, como maneira de otimização e economia de recursos, a menor concentração foi escolhida para o presente teste.

O segundo ensaio seguiu as mesmas condições do primeiro no referente ao Jar-test e ao volume utilizado das amostras. Em seguida, adicionou-se as amostras 25% da quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> necessária, sozinha, para degradar a DQO do efluente (3895 mg.L<sup>-1</sup>), baseando-se em um fator de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> igual a 0,3.

O ensaio foi realizado no dia 11/07/2019, entre 12 e 16 horas, e a radiação solar média durante o experimento foi de 2227 kJ/m<sup>2</sup> (INMET, 2019). Foram retiradas alíquotas para análises de cor verdadeira, varredura espectral e pH final a cada 60 minutos.

Figura 5 – Exposição das amostras do efluente, em Jar-test, para a fotocatalise solar heterogênea: Etapa 1, ensaio 2.



Fonte: Acervo da autora, 2019.

#### 4.3.1.3 Ensaio 3 – Avaliação do processo de adsorção

Esse ensaio foi realizado a fim de verificar se a remoção da cor do efluente se deu por influência de um processo de adsorção.

O ensaio de avaliação da adsorção foi realizado sob as mesmas condições experimentais referentes à concentração dos catalisadores e tempo de reação do ensaio 2 – etapa I,  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$  de ZnO, diferenciando-se apenas pela ausência de luz e de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no processo. Dessa forma, as amostras foram envolvidas em papel alumínio e acomodadas em agitadores magnéticos. As luzes do laboratório foram apagadas durante todo o experimento.

#### 4.3.2 Etapa II – Aplicação de planejamento experimental 2<sup>3</sup>

Nesta etapa, foram realizados dois experimentos simultâneos, um experimento para ZnO comercial e outro para o ZnO sintetizado pelo método Pechini, com as mesmas condições experimentais. Os ensaios foram realizados, no dia 02/09/2019, entre 12 e 15 horas. Nesse intervalo de tempo, a radiação solar média foi  $2019 \text{ kJ/m}^2$  (INMET, 2019).

Foram variadas as concentrações de ZnO, de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e o tempo de exposição à radiação solar (Tab. 3) em um planejamento experimental 2<sup>3</sup>, incluindo 3 repetições no ponto central (Tab. 4). O pH das amostras foi ajustado para 6, usando solução 6 M NaOH, baseando-se em resultados otimizados por Cahino (2019).

Tabela 3 – Condições e valores das variáveis de entrada para o processo de fotocatalise solar heterogênea aplicada ao efluente, etapa II.

<b>Variáveis de entrada</b>	<b>-1</b>	<b>0</b>	<b>+1</b>
Quantidade de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	5	15	25
Concentração de ZnO (g.L <sup>-1</sup> )	0,25	0,50	0,75
Tempo (minutos)	60	120	180

Tabela 4 – Matriz do planejamento experimental 2<sup>3</sup>, para o processo de fotocatalise solar heterogênea aplicada ao efluente, etapa II.

<b>Amostra</b>	<b>Quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (%)</b>	<b>Concentração de ZnO (g.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Tempo (minutos)</b>
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

As quantidades necessárias de ZnO e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram adicionadas a amostras com volume de 100 ml e estas foram levadas à mesa agitadora da marca Orbital SL 180/D, mantida a uma agitação constante de 1300rpm, durante todo o experimento (Fig. 6).

Figura 6 – Exposição das amostras em mesa agitadora para a fotocatalise solar heterogênea, etapa II.



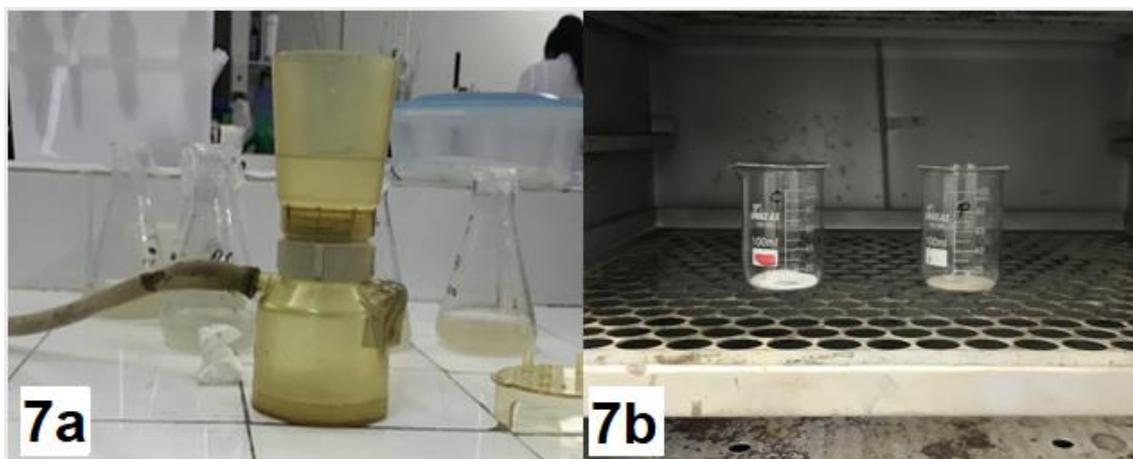
Fonte: Acervo da autora, 2019.

#### 4.3.3 Etapa III – Avaliação da reutilização do catalisador

Nesta etapa, os catalisadores, ZnO Comercial e ZnO Pechini, foram testados por 2 ciclos distintos, seguindo condições equivalentes as utilizadas nas amostras que alcançaram os melhores resultados na etapa II de ensaios, as quais foram, para o ZnO comercial: pH inicial 6,  $0,75 \text{ g.L}^{-1}$  de ZnO e 5% de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; e para o ZnO Pechini: pH inicial 6,  $0,25 \text{ g.L}^{-1}$  de ZnO e 25% de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Para a obtenção dos catalisadores para reuso (Fig. 7), as amostras foram filtradas a vácuo e o ZnO resultado da filtração, ainda envolto em alguma lâmina líquida, resultante da lavagem dos filtros, foi deixado em decantação por aproximadamente uma hora. Posteriormente, o excesso de líquido foi retirado com cautela usando uma pipeta de 10 ml e o ZnO restante foi colocado na estufa a  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ , até que estivesse completamente seco e pronto novamente para uso. Por fim as quantidades de ZnO, comercial e Pechini, restantes foram pesadas para fins de comparação.

Figura 7 – Procedimento para reciclo dos catalisadores: 7a – filtragem a vácuo e 7b – secagem em estufa, etapa III.



Fonte: Acervo da autora, 2019.

As quantidades necessárias de catalisador e de  $H_2O_2$  foram adicionadas a beckeres e em seguida estes foram levados para exposição ao sol em mesa agitadora, mantida em agitação constante de 1300 rpm durante todo o experimento (Fig. 8).

Figura 8 – Exposição das amostras em mesa agitadora para a fotocatalise solar heterogênea com catalisadores reutilizados, etapa III.



Fonte: Acervo da autora, 2019.

Foram retiradas alíquotas para análise nos tempos de 15, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos, para avaliar a cinética da reação. A dosagem de radiação entre os ensaios sofreu pequenas variações em virtude dos experimentos não terem sido realizados no mesmo dia. Na primeira batelada a média foi de 2305 kJ/m<sup>2</sup> e na segunda 3017 kJ/m<sup>2</sup>, segundo dados do INMET (2019).

#### **4.4 Determinações analíticas**

##### **4.4.1 Cor verdadeira**

Para as análises de cor verdadeira em 455 nm utilizou-se o espectrofotômetro visível digital microprocessado da QUIMIS (Q798DRM). As amostras, bruta e tratadas, foram introduzidos na centrífuga clínica da CENTERBIO (80-2B) em velocidades variando de 2000 a 3600 rpm por 5 a 10 min, em seguida estas foram diluídas 5 vezes e foi feita a leitura da absorvância no espectrofotômetro.

##### **4.4.2 Demanda Química de Oxigênio**

A DQO foi determinada pelo método da refluxação fechada e método espectrofotométrico, utilizando-se os blocos digestores das marcas Solab e Alfakit e o espectrofotômetro modelo DR 1900 da Hach, no comprimento de onda 600 nm. Para a realização dessa análise, as amostras foram diluídas 10 vezes.

##### **4.4.3 Varredura espectral**

A varredura espectral das amostras, nos comprimentos de onda entre 190nm a 1100nm foi realizada utilizando-se o espectrofotômetro modelo DR 1900 (Hach), em tubo de quartzo 10 mm de caminho óptico a fim de verificar o comportamento das amostras nesses comprimentos de onda. As amostras foram centrifugadas a 2000 rpm durante 5 minutos antes da análise, a fim de eliminar a influência da turbidez provocada pelo catalisador na leitura no espectrofotômetro.

#### 4.4.4 Eficiência dos processos

Para avaliar a eficiência de cada processo utilizou-se a Equação 1:

$$E (\%) = \frac{S_i - S_f}{S_i} \times 100 \quad (1)$$

Onde “S” corresponde ao parâmetro analisado, “i” corresponde à amostra inicial, e “f” corresponde à amostra tratada.

#### 4.4.5 Análise estatística

O *software* Statistica 8.0 foi utilizado para o tratamento estatístico dos dados. O diagrama de Pareto foi empregado para identificar os efeitos estatisticamente significativos a um nível de confiança de 95% e avaliar a influência das variáveis de entrada nas variáveis respostas.

O Diagrama de Pareto é um gráfico de colunas que ordena as frequências das ocorrências, da maior para a menor, baseado no princípio de Pareto (80% das consequências advêm de 20% das causas). Sua maior utilidade é a de permitir uma fácil visualização e identificação dos parâmetros mais significantes, possibilitando a concentração de esforços sobre os mesmos (TAGUE, 2004).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Coleta e caracterização do efluente bruto

A caracterização físico-química do efluente do processamento de frutas revelou os resultados descritos na tabela 5, em que apresenta também os níveis máximos permitidos de alguns dos parâmetros analisados, de acordo com as Resoluções CONAMA 357 de 2005, que classifica e enquadra os corpos hídricos, além de estabelecer condições e padrões de lançamento de efluentes, e 430 de 2011, que complementa e altera a resolução supracitada.

Vale salientar que os níveis máximos exibidos são para corpos hídricos de água doce de classe 3, na qual se enquadra o Rio Jaguaribe, para o qual são destinados os efluentes da Intrafrut, após o tratamento interno por lodos ativados. Essa classe engloba águas que podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano e dessedentação de animais, após tratamento convencional ou avançado; à irrigação; à pesca amadora e à recreação de contato secundário (BRASIL, 2005).

Tabela 5 – Resultados da caracterização físico-química do efluente bruto do processamento de frutas e níveis máximos permitidos dos parâmetros analisados.

Parâmetros	Coleta - mês/ano		Níveis máximos permitidos	
	Abril/2019	Julho/2019	Resolução CONAMA 357	Resolução CONAMA 430
<b>Condutividade (<math>\mu\text{Scm}^{-1}</math>)</b>	1373,00	1276,00	-	-
<b>pH</b>	5,50	4,83	6,00 a 9,00	5,00 a 9,00
<b>Cor verdadeira (<math>\text{mgL}^{-1}\text{Pt-Co}</math>)</b>	2218,50	5150,95	75,00	-
<b>Turbidez (NTU)</b>	460,00	629,00	100,00	-
<b>Alcalinidade (<math>\text{mg CaCO}_3\text{L}^{-1}</math>)</b>	17,25	4,80	-	-
<b>DQO (<math>\text{mg O}_2\text{L}^{-1}</math>)</b>	2589,26	4742,00	-	-
<b>DBO<sub>5</sub> (<math>\text{mg O}_2\text{L}^{-1}</math>)</b>	1115,00	1137,33	10,00	-
<b>DBO<sub>5</sub>/DQO</b>	0,43	0,24	-	-
<b>Sulfatos (<math>\text{mg SO}_4^{2-}\text{L}^{-1}</math>)</b>	44,81	37,70	250,00	-
<b>Nitratos (<math>\text{mg N-NO}_3\text{L}^{-1}</math>)</b>	0,10	0,53	10,00	-
<b>Amônia (<math>\text{mg N-NH}_3\text{L}^{-1}</math>)</b>	3,43	9,58	13,30	20,00
<b>Sólidos totais (<math>\text{mgL}^{-1}</math>)</b>	0,25	0,23	500,00	-
<b>Sólidos fixos (<math>\text{mgL}^{-1}</math>)</b>	0,16	0,15	-	-
<b>Sólidos voláteis (<math>\text{mgL}^{-1}</math>)</b>	0,09	0,08	-	-
<b>Cloretos (<math>\text{mg Cl}^{-1}\text{L}^{-1}</math>)</b>	79,97	62,50	250,00	-

Os resultados mostram que o efluente coletado em julho encontra-se muito mais concentrado com os poluentes orgânicos de difícil degradação, em termos de DQO, e com uma coloração mais escura que o coletado em abril. Resultados semelhantes aos de julho, em termos de DQO, foram encontrados por Bragagnollo e Varela, (2015), 5867 mg.L<sup>-1</sup>, quando investigando efluente proveniente da empresa Mais Fruta e por Curi e Mitma (2011), entre 4380 e 5650 mg.L<sup>-1</sup>, que analisaram efluente da fabricação de sucos de manga de uma processadora de frutas do Peru. Já a cor do efluente analisado pelos autores supracitados foi inferior aos resultados obtidos nesse trabalho (<750 mg.L<sup>-1</sup> Pt-Co).

A comparação entre os resultados obtidos na caracterização do efluente, em ambos os meses, e os níveis máximos permitidos pelas resoluções do CONAMA evidencia a necessidade do uso de tecnologias avançadas de tratamento, como os POAs, para a redução de parâmetros como cor verdadeira, turbidez e DBO<sub>5</sub>, que encontram-se em grande superioridade em relação ao permitido nas normativas.

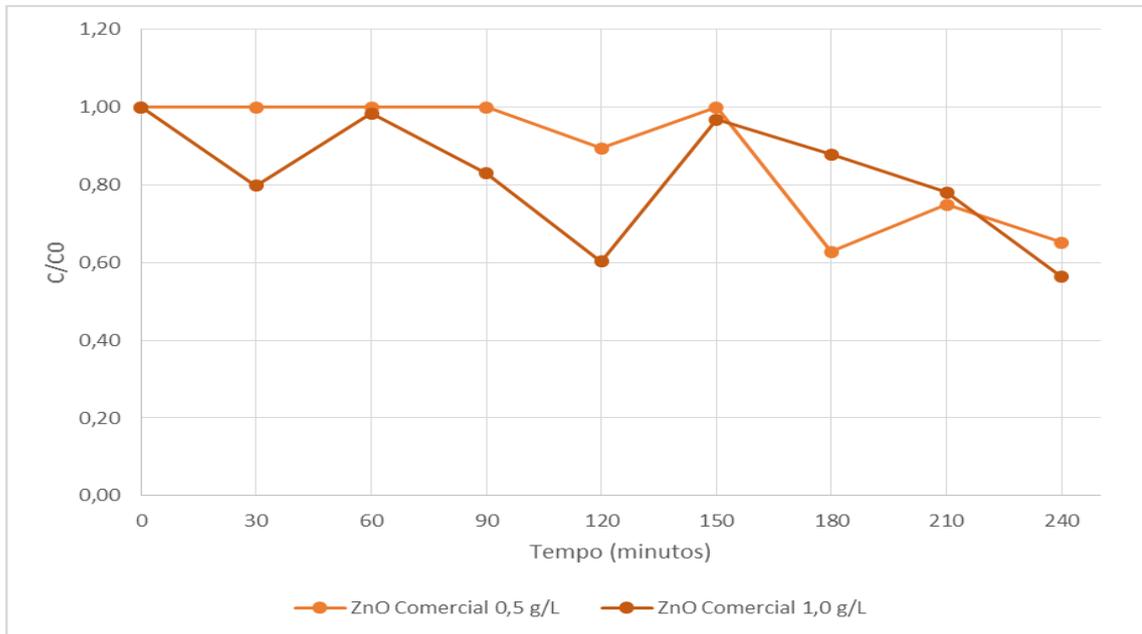
## **5.2 Etapa I – Ensaio preliminares**

### **5.2.1 Ensaio 1 – Variação da concentração do catalisador e do tempo de exposição à radiação solar**

Para a fotólise solar, o melhor resultado encontrado foi de 34,82% de remoção da cor em 180 minutos de exposição à radiação solar. O pH não sofreu grande variação em relação ao natural (4,83), tendo chegado a 4,75, em 180 minutos.

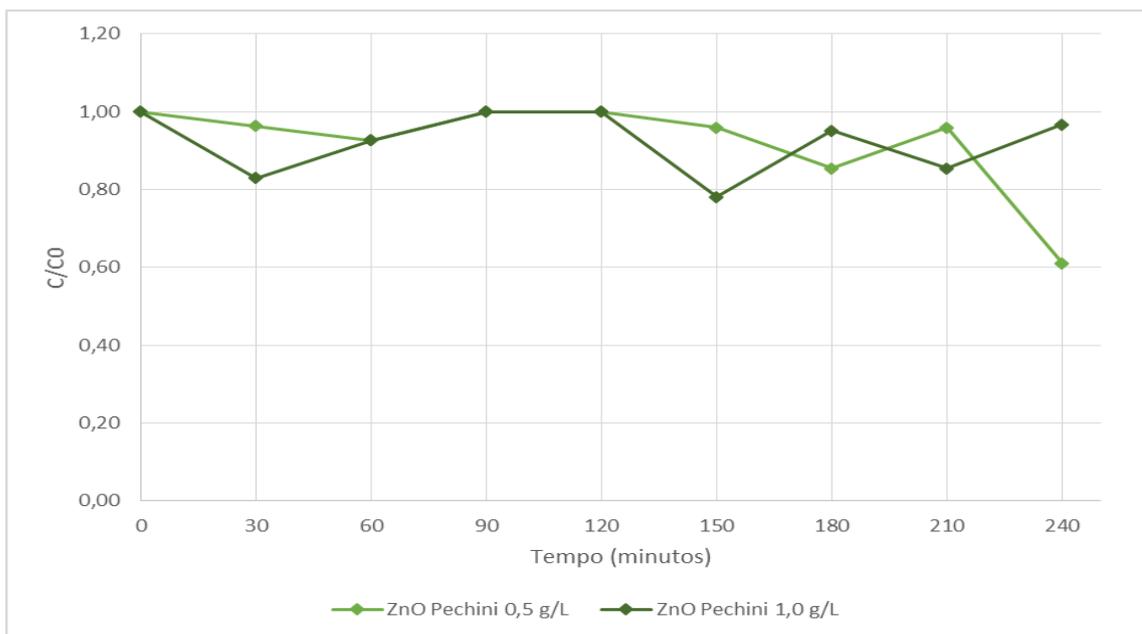
As figuras 9 e 10 apresentam a cinética da remoção da cor do experimento, respectivamente para as amostras contendo o catalisador ZnO Comercial e ZnO Pechini.

Figura 9 – Cinética da reação para a fotocatalise solar heterogênea utilizando ZnO Comercial em duas concentrações diferentes, etapa I, ensaio 1.



Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

Figura 10 – Cinética da reação para a fotocatalise solar heterogênea utilizando ZnO Pechini, em duas concentrações diferentes, etapa I, ensaio 1.



Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

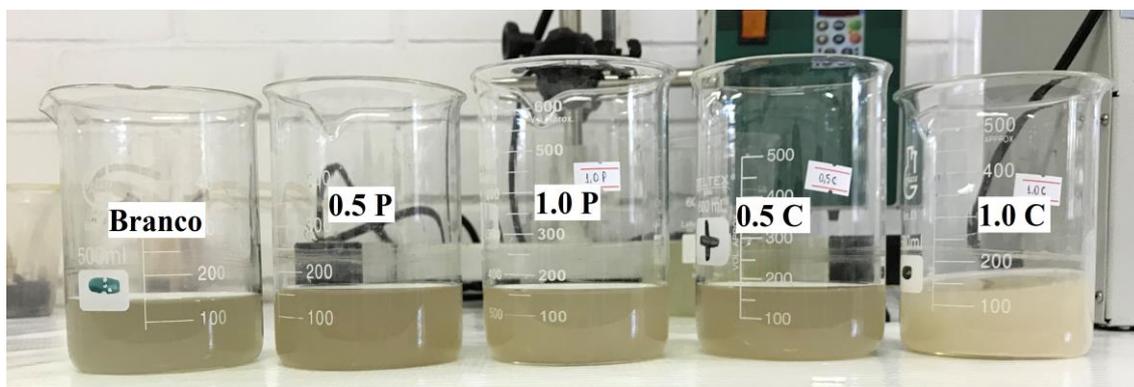
Pode ser observado (Fig. 9) que para ambas as concentrações de ZnO comercial houve o decaimento da cor do efluente, no entanto a maior eficiência na descoloração ocorreu quando o ZnO foi usado na concentração de  $1,00 \text{ g.L}^{-1}$ , atingindo aproximadamente 44% de remoção de cor em 240 minutos de reação, todavia, também foram alcançados resultados significativos para a concentração de  $0,50 \text{ g.L}^{-1}$ : 37% de descoloração, em 180 minutos.

No referente ao ZnO do tipo Pechini (Fig. 10), o processo de decaimento de cor ocorreu de forma semelhante para as duas concentrações utilizadas, entretanto a concentração de  $0,50 \text{ g.L}^{-1}$  foi a mais eficiente, chegando a máxima de 39% de remoção de cor em 240 minutos de exposição à radiação solar. Já para a concentração de  $1,00 \text{ g.L}^{-1}$ , não foram obtidos resultados significativos ( $<22\%$ ).

O pH final das amostras (6,30, em média) tendeu a se tornar mais básico que o inicial (4,83), isso ocorre pois, de acordo com Sakthivel *et al.* (2003), o pH do ZnO é aproximadamente 9. Dessa forma, os resultados tendem a ser melhores em pH próximos a neutro ou básicos.

Melo (2016) alcançou resultados acima de 98% para remoção de cor de efluente sintético contendo o corante Azul de Metileno, por fotocatalise heterogênea solar (ZnO do tipo comercial), em 120 minutos, usando concentrações menores de ZnO ( $15 \text{ mg.L}^{-1}$ ), em pH 5,00. Resultados como este enfatizam que as características do efluente influenciam significativamente na definição da concentração adequada de catalisador para o tratamento. A figura 11 apresenta o aspecto visual das amostras após tratamento.

Figura 11 – Aspecto visual das amostras contendo ZnO comercial (C) e Pechini (P), no teste de fotocatalise solar heterogênea, etapa I, ensaio 1.

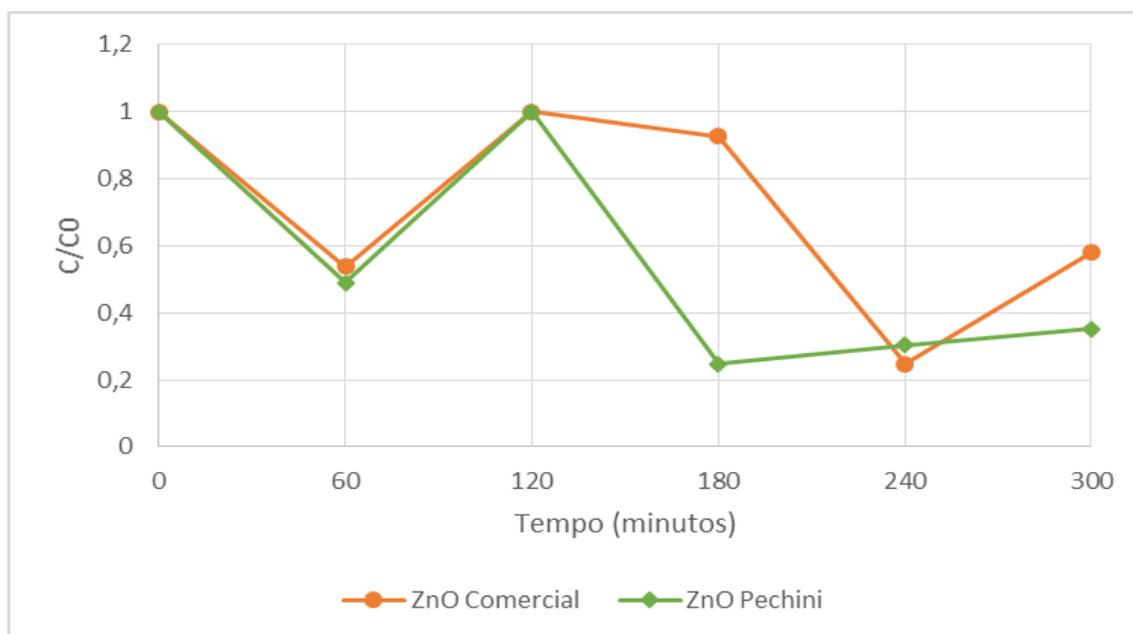


Verifica-se que não há geração de lodo ao fim do processo, o que representa uma vantagem frente a outros processos como o foto-Fenton tradicional.

### 5.2.2 Ensaio 2 – Variação do tempo de reação fotocatalise solar heterogênea

Observa-se (Fig. 12) que a remoção de cor do efluente aconteceu de forma semelhante para ambos os tipos de catalisador, alcançando resultados máximos aproximados de 75% de descoloração, para os dois tipos de ZnO, contudo, o ensaio contendo ZnO do tipo Pechini alcançou o resultado em um menor tempo (180 minutos), em comparação com o ZnO do tipo Comercial (240 minutos). Assim como no ensaio 1, o pH tendeu a tornar-se mais básico, em média 5,7.

Figura 12 – Cinética da reação para a fotocatalise solar heterogênea, etapa I, ensaio 2.



Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

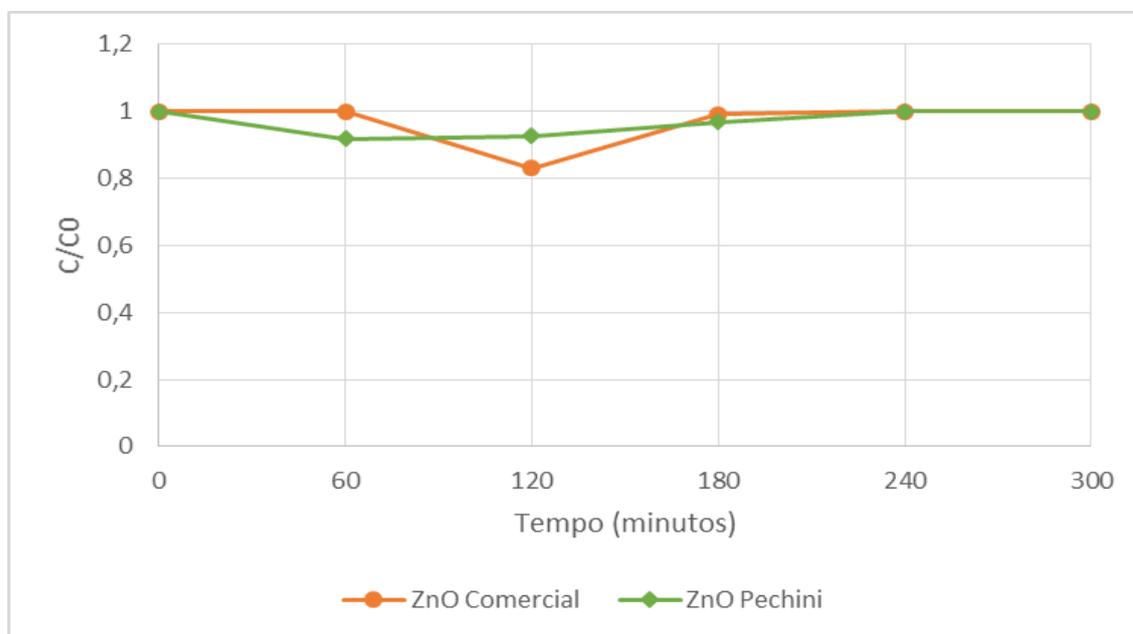
Resultados como esse foram semelhantes aos de Cahino (2019), que obteve até 92% de remoção de cor de um efluente sintético contendo Azul de Metileno em concentração de 20 mg.L<sup>-1</sup>, em 300 minutos, utilizando este POA com o catalisador o ZnO Pechini. Possivelmente a eficiência do presente teste foi menor do que a do autor citado devido à complexidade maior do efluente real utilizado, frente ao efluente sintético.

Por outro lado, autores como Leifeld *et al.* (2017) obtiveram apenas 27% de remoção de DQO no tratamento da manipueira, um efluente derivado do processamento de farinha e fécula de mandioca, pelo processo foto-Fenton tradicional. As discussões com os autores supracitados abrem margem para a reflexão acerca da complexidade dos efluentes agroindustriais, tendo em vista a diversidade dessa indústria.

### 5.2.3 Ensaio 3 – Avaliação da adsorção

É possível observar na figura 13 que, dentro do intervalo de tempo estudado, houve um processo de adsorção decrescente ao longo do tempo, habitual e fundamental para a eficiência do processo de oxidação, pois a recombinação dos elétrons e buracos foto gerados ocorre rapidamente e, dessa maneira, a transferência de elétrons só é cineticamente competitiva quando ocorre pré-adsorção antes da fotocatalise (SILVA, V., 2011; MELO, 2016).

Figura 13 – Cinética da reação de adsorção, etapa I, ensaio 3.



Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

A remoção de cor pelo processo foi considerável, chegando a máximas de 17% para o experimento com o catalisador ZnO Comercial e 8% para o ZnO Pechini.

### 5.3 Etapa II - Aplicação de planejamento experimental 2<sup>3</sup>

Nesta etapa, os resultados mais satisfatórios ocorreram na amostra 6 que em 180 minutos, com 25% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 0,25 g.L<sup>-1</sup> de ZnO Pechini, o qual removeu 66% de cor. Verificou-se que a amostra 7 em 180 minutos, com 5% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 0,75 g.L<sup>-1</sup> de ZnO comercial removeu 71% de cor. Para essas amostras, a remoção de DQO foi aproximadamente 15% e 50%, respectivamente. O pH ficou entre os valores 6,80 e 7,30 em todas as amostras (Tab. 6).

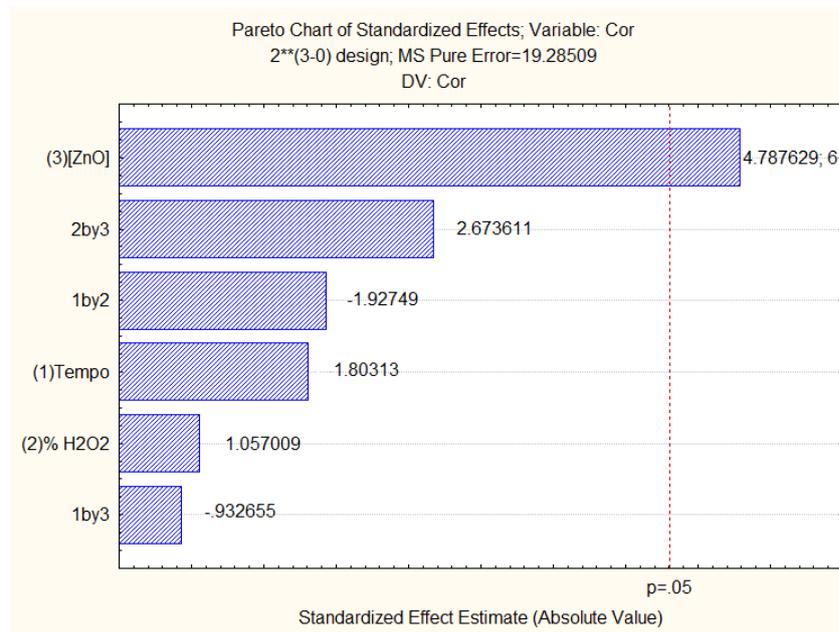
Tabela 6 – Variáveis de entrada e repostas do planejamento experimental 2<sup>3</sup> para o teste de fotocatalise solar heterogênea, etapa II.

Ensaio	Variáveis			Respostas ZnO Comercial		Respostas ZnO Pechini	
	Tempo (minutos)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	[ZnO] (g.L <sup>-1</sup> )	Remoção de Cor (%)	pH final	Remoção de Cor (%)	pH final
1	60	5	0,25	44,01	6,96	31,65	7,29
2	60	25	0,25	50,96	6,78	33,20	6,89
3	60	5	0,75	48,64	6,82	44,78	6,92
4	60	25	0,75	36,29	6,86	48,64	6,91
5	180	5	0,25	57,14	6,86	53,28	6,81
6	180	25	0,25	50,96	6,76	65,63	6,91
7	180	5	0,75	71,04	6,74	54,82	6,85
8	180	25	0,75	60,23	6,76	64,09	7,15
9	120	15	0,50	53,28	6,80	55,59	7,11
10	120	15	0,50	59,45	7,15	56,37	6,85
11	120	15	0,50	61,77	6,80	55,59	6,84

O Diagrama de Pareto foi utilizado para avaliação da influência dos fatores nas repostas do experimento (Fig. 14 e 15).

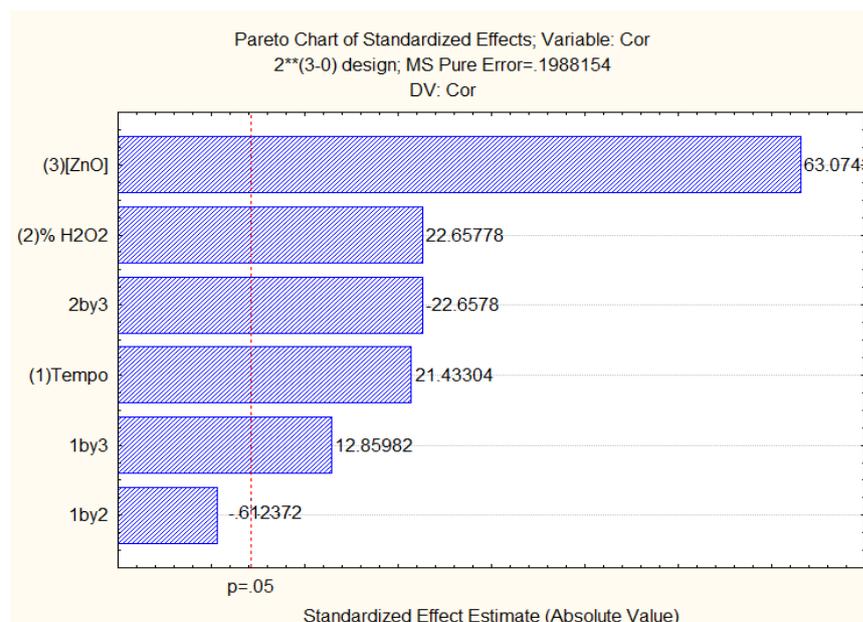
Pode ser observado nas duas figuras que a concentração do catalisador é a variável de maior significância para o processo, assim como observou Melo (2016), em seus estudos de degradação e descoloração do corante Azul de Metileno por fotocatalise solar heterogênea com ZnO. A concentração de ZnO possui efeito positivo, para ambos os experimentos, sendo assim, maiores concentrações de ZnO resultam em maiores reduções de cor do efluente do processamento de frutas. Contudo, até mesmo as concentrações mais baixas de ZnO alcançaram resultados acima de 50%, para os dois tipos de catalisador.

Figura 14 – Diagrama de Pareto para a variável cor do processo de fotocatalise solar heterogênea, etapa II, experimento com ZnO Comercial.



Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

Figura 15 – Diagrama de Pareto para a variável cor do processo de fotocatalise solar heterogênea, etapa II, experimento com ZnO Pechini.



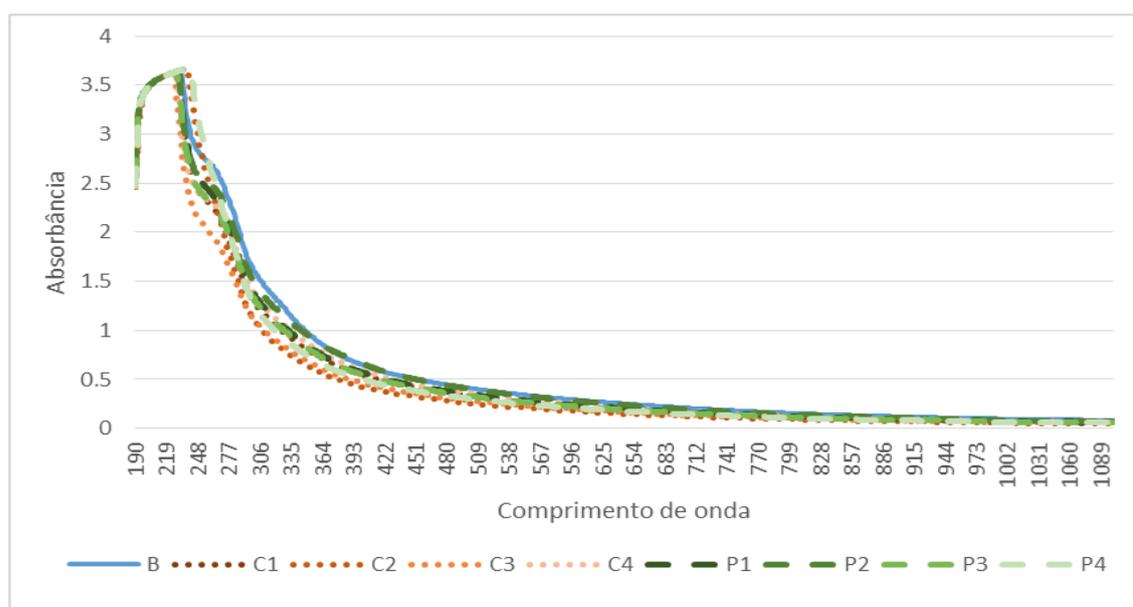
Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

No teste com ZnO do tipo comercial (Fig. 14), apenas o fator concentração de ZnO se mostrou estatisticamente significativa para o intervalo de confiança de 95%.

Já no referente ao teste com o ZnO Pechini (Fig. 15), todos os fatores analisados possuíram efeitos positivos para a descoloração do efluente, dessa forma, o emprego de maiores concentrações de ZnO e de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em um maior tempo de reação resultam em maiores reduções de cor do efluente do processamento de frutas. Todavia, a interação entre os fatores concentração de ZnO e tempo de exposição é positiva, ou seja, elas possuem relação diretamente proporcional, enquanto que entre a concentração de ZnO com a porcentagem de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é inversamente proporcional: os melhores resultados foram obtidos tanto com a concentração máxima do catalisador e o maior tempo, quanto com a concentração mínima do catalisador e a maior de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

As figuras 16, 17 e 18 apresentam as varreduras espectrais dos experimentos, correspondentes a faixa do UV-Visível, para o tratamento usando como catalisadores o ZnO Comercial e o ZnO Pechini, respectivamente nos tempos de 60, 120 e 180 minutos.

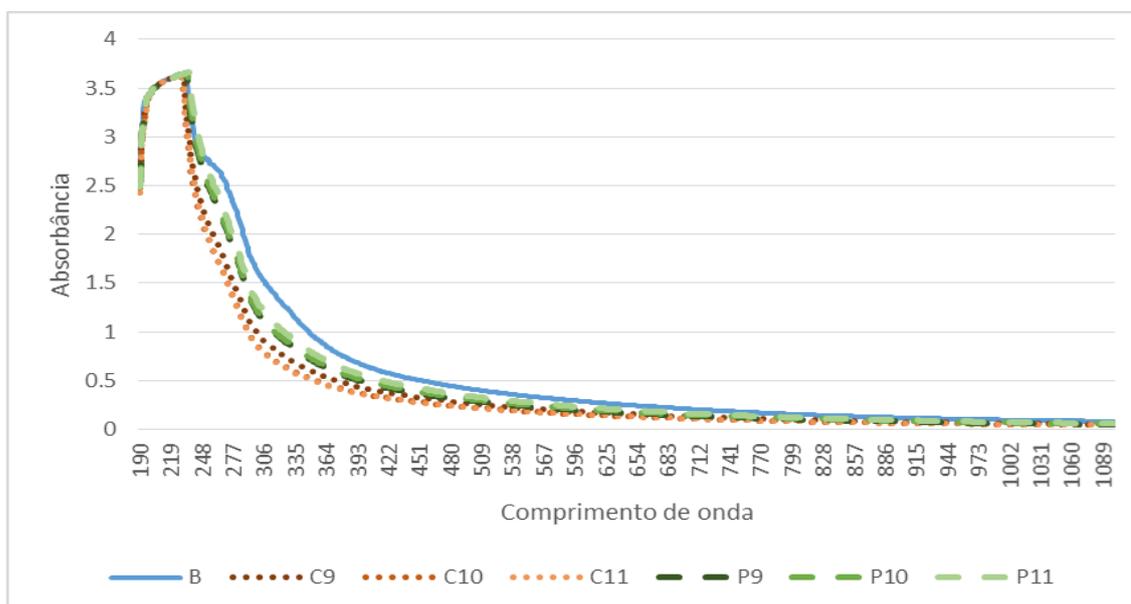
Figura 16 – Varreduras espectrais das amostras\* do efluente após o tratamento por fotocatalise solar heterogênea, etapa II: tempo de 60 minutos.



\*B=Bruta; C=ZnO Comercial e P=ZnO Pechini.

Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

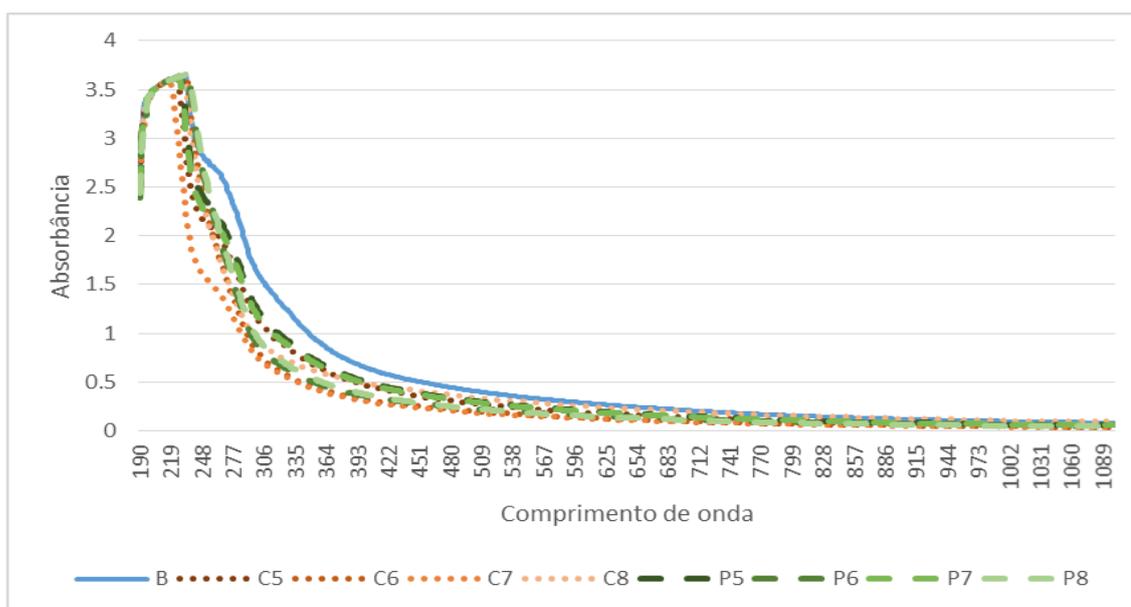
Figura 17 – Varreduras espectrais das amostras\* do efluente após o tratamento por fotocatalise solar heterogênea, etapa II: tempo de 120 minutos.



\*B=Bruta; C=ZnO Comercial e P=ZnO Pechini.

Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

Figura 18 – Varreduras espectrais das amostras\* do efluente após o tratamento por fotocatalise solar heterogênea, etapa II: tempo de 180 minutos.



\*B=Bruta; C=ZnO Comercial e P=ZnO Pechini.

Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

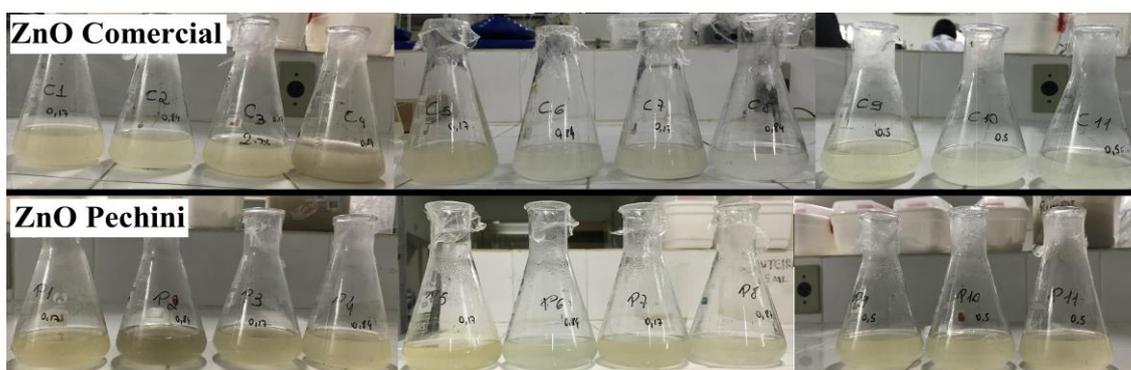
Percebe-se que, na amostra bruta, a região que contém os maiores picos de absorvância é a banda que vai de 190 a 325 nm, aproximadamente, característica de compostos aromáticos e cromóforos (SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH, 2006; SOUZA, 2008). O pico mais notável, na região de 230 nm, aproximadamente, pode representar, segundo Campos *et al.* (2017), a presença de Atrazina ou Sinvastatina, compostos comuns em agrotóxicos e fertilizantes artificiais, entretanto, é não é possível afirmar com segurança, pois não realizou-se análise cromatográfica da amostra.

Verifica-se que houve uma remoção da banda que vai de 190 a 325 nm em 60 minutos de reação, que aumenta conforme a passagem do tempo, corroborando com os resultados apresentados pelo Gráfico de Pareto. Não houve mudanças significativas na banda de 325 nm a 1100 nm.

Observa-se também uma maior remoção da banda nas amostras tratadas por ZnO Comercial (C1, C2, C3, C4, C9, C10 e C11), quando comparados aos tratados por ZnO Pechini, (P1, P2, P3, P4, P9, P10 e P11) de forma mais acentuada até os 120 minutos de reação. Todavia, ao final de 180 minutos de experimento, as varreduras mostram uma semelhança na eficiência desses dois catalisadores na remoção dos compostos presentes na banda (amostras C5, C6, C7, C8 e P5, P6, P7, P8). Esse fato também foi verificado nos resultados absolutos referentes a descoloração do efluente do processamento de frutas.

A figura 19 mostra os aspecto visual das amostras após o processo de tratamento, é possível verificar a clarificação gradual do efluente. Novamente não foi gerado lodo residual.

Figura 19 – Aspecto visual das amostras do efluente após o tratamento por fotocatalise solar heterogênea com ZnO, etapa II.



#### 5.4 Etapa III – Avaliação da reutilização do catalisador

Presumivelmente, ocorrem perdas de massa dos catalisadores em função dos métodos de reciclo dos mesmos, no processo de filtragem, a tabela 7 apresenta a taxa de reaproveitamento do ZnO para os dois ciclos de reuso consecutivos aplicados.

Houve menores perdas do ZnO Pechini (<25% por ciclo) em relação ao ZnO Comercial, fato que pode ter ocorrido em função do tamanho relativo dos cristais do catalisador, aproximadamente 24 nm para o ZnO Pechini (CAHINO, 2019) e 33 nm para o ZnO Comercial (SOUZA, 2008), fator que pode ter influenciado na perda da eficiência do filtro mais rapidamente para o ZnO comercial frente ao Pechini, fazendo com que fossem necessários mais filtros e, conseqüentemente aumentando as perdas nessa etapa.

Outro fator verificado durante o ensaio de reaproveitamento, que provavelmente influenciou no aproveitamento, foi a maior facilidade que o ZnO Pechini tem de ser separado da fase líquida do efluente, enquanto que o ZnO Comercial permanece por mais tempo em suspensão, muitas vezes passando a impressão de estar dissolvido na amostra.

Tabela 7 – Taxa de reaproveitamento do ZnO para os dois ciclos de reuso do catalisador, etapa III.

<b>Reaproveitamento ZnO</b>				
<b>Tipo de catalisador</b>	<b>ZnO Comercial</b>		<b>ZnO Pechini</b>	
	<b>Massa (g)</b>	<b>Perdas (%)</b>	<b>Massa (g)</b>	<b>Perdas (%)</b>
<b>Tratamento (etapa II)</b>	1.375	-	1.375	-
<b>Reuso 1</b>	0.6146	55.30	1.0224	25.64
<b>Reuso 2</b>	0.3594	41.52	0.8506	16.80

É possível observar (Tab. 8) que houveram resultados até mesmo mais altos de descoloração, em relação ao ensaio da etapa II, nesta etapa de reciclo e esse fato provavelmente se deve a maior intensidade da radiação solar incidente nos dias dos ensaios de reuso, em relação ao dia no qual o ensaio da etapa II foi realizado.

O tratamento usando o ZnO Pechini alcançou resultados máximos de 73% e 74% de remoção da cor, respectivamente para a primeira e a segunda aplicação do POA foto-Fenton solar heterogêneo utilizando o catalisador reutilizado; enquanto que a descoloração do efluente alcançou máximas de 67% e 74% usando o ZnO comercial para os referidos ensaios.

Tabela 8 – Porcentagem de descoloração e pH final das amostras dos ensaios de reutilização do catalisador no processo, etapa III.

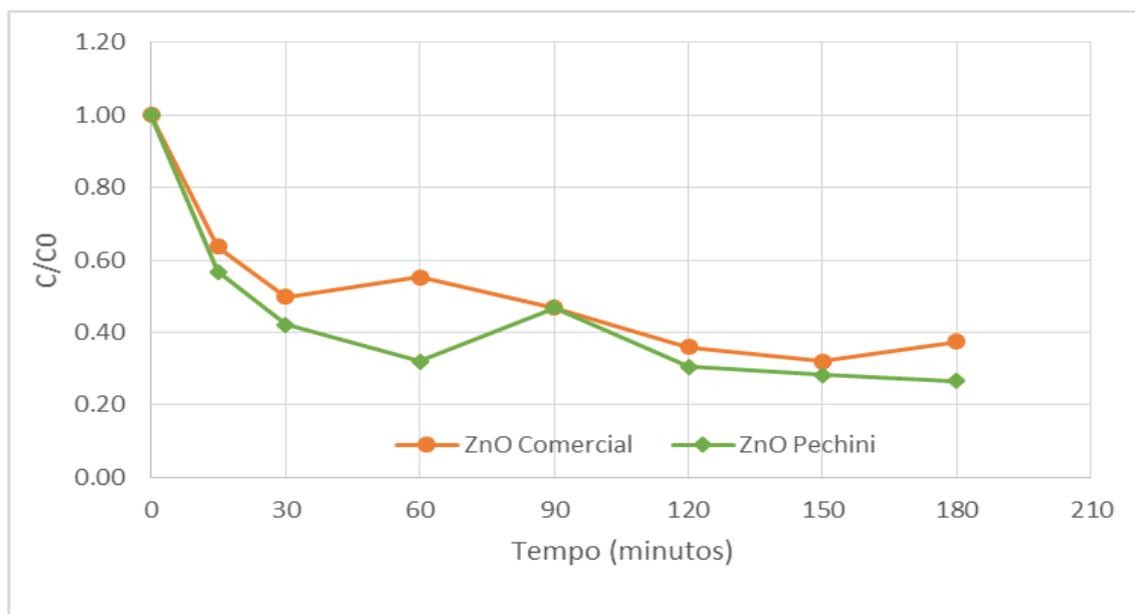
Tipo de ZnO	Comercial				Pechini			
	Reuso 1		Reuso 2		Reuso 1		Reuso 2	
Tempo (min)	Remoção de cor (%)	PH final						
15	36,29	6,94	36,29	6,80	43,24	6,68	36,29	6,70
30	50,19	6,90	43,24	6,89	57,91	6,78	48,64	6,78
60	44,78	6,91	53,28	7,09	67,95	6,73	55,59	7,02
90	53,28	6,95	52,50	6,88	70,27	6,76	51,73	6,93
120	64,09	7,00	57,14	7,15	69,49	6,70	60,23	6,84
150	67,95	6,82	74,90	7,15	71,81	6,82	74,90	6,93
180	62,54	6,82	64,09	6,97	73,36	6,80	64,09	7,21

Esses ensaios comprovaram a estabilidade química dos catalisadores reutilizados, pois não houveram perdas significativas de eficiência na remoção da cor do efluente em nenhum dos ciclos de reuso, em comparação com o teste realizado na etapa II, a primeira utilização dos catalisadores, assim como Cahino (2019).

A análise dos dados presentes nas tabelas 7 e 8 e das figuras 20 e 21 permite afirmar que o ZnO sintetizado pelo método Pechini possui eficiência igual ou superior a do ZnO Comercial na remoção da cor verdadeira do efluente do processamento de frutas, contando com a vantagem de ter potencial para reutilização por até 4 ciclos consecutivos, considerando o índice de perdas de massa máximo de 25% por ciclo.

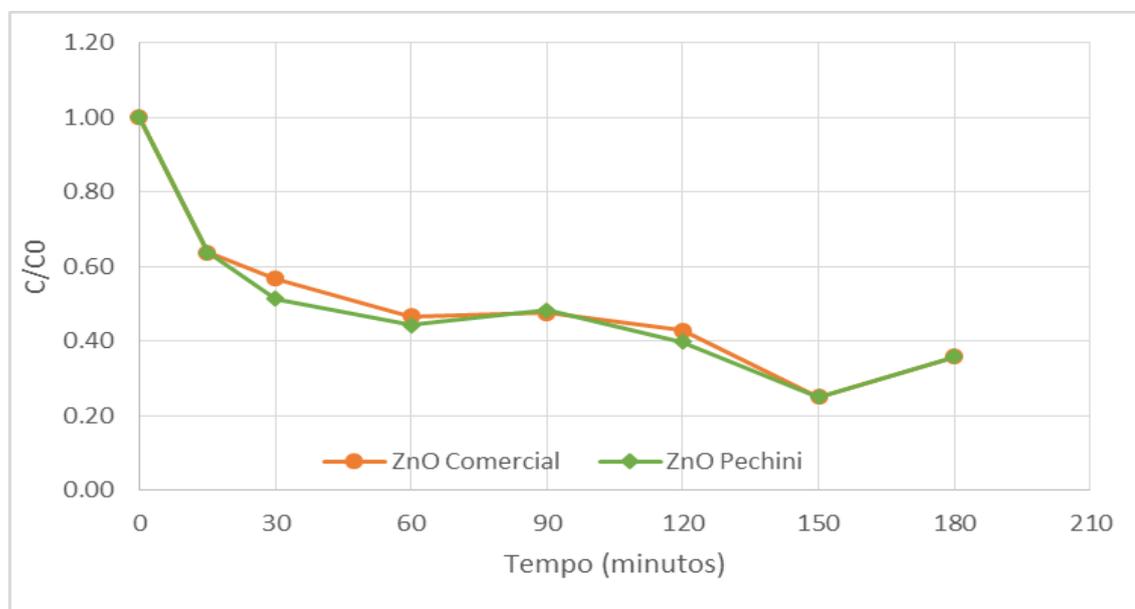
Esse fato representa um grande incentivo para a aplicação do processo em maiores escalas, dentro da indústria por exemplo, devido a economia de reagentes possível; enquanto que o ZnO comercial já perde mais de 50% da massa no primeiro ciclo, sendo insuficiente para a aplicação em mais de dois ciclos de reuso.

Figura 20 – Cinética da remoção de cor no primeiro ciclo de reuso do ZnO, etapa III.



Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

Figura 21 – Cinética da reação no segundo ciclo de reuso do ZnO, etapa III.



Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

Autores como Xu *et al.* (2017) estudaram o reuso do catalisador ZnO/CuO, sendo o ZnO sintetizado pelo método Pechini, por quatro ciclos consecutivos e observaram uma perda

de eficiência máxima com o avanço dos ciclos de 3%; Fukuro e Okuse (2018) também obtiveram resultados satisfatórios na reutilização do ZnO comercial, do POA fotocatalise heterogênea, atingindo cerca de 90% de degradação do corante Azul de Metileno em 120 minutos, em todos os três ciclos de reuso.

A tabela 9 apresenta os resultados da remoção da DQO do efluente após os procedimentos fotocatalíticos aplicados nas etapas II e III do presente trabalho.

Tabela 9 – Remoção percentual da DQO do efluente após tratamento por fotocatalise solar heterogênea e reutilizações do catalisador, etapa III.

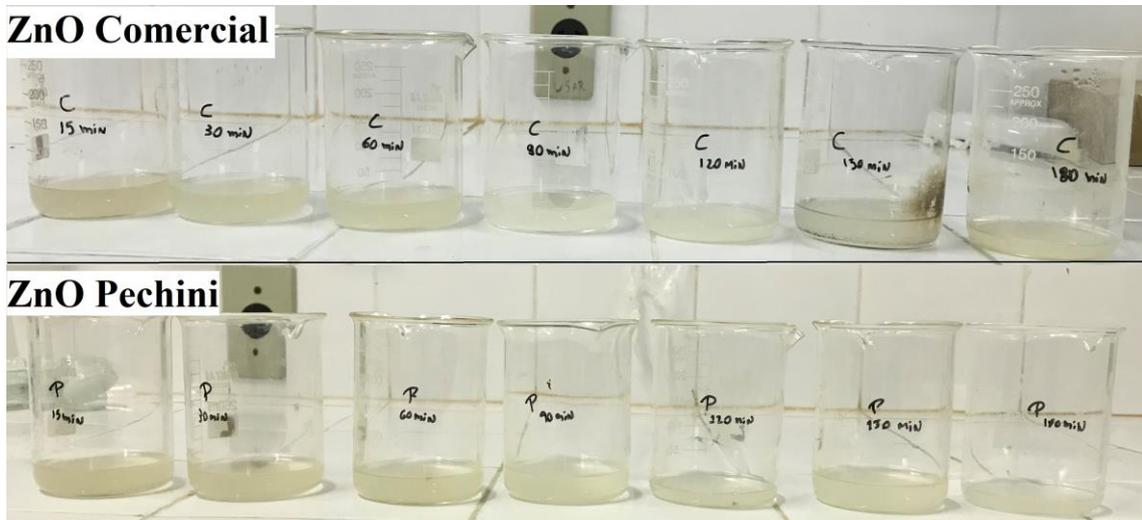
Tipo de ZnO	Comercial				Pechini			
	2 horas		3 horas		2 horas		3 horas	
Etapa	DQO	Remoção (%)	DQO	Remoção (%)	DQO	Remoção (%)	DQO	Remoção (%)
Bruto	4742,00	-	4742,00	-	4742,00	-	4742,00	-
Tratado	3427,90	27,71	2357,86	50,28	3456,30	27,11	2717,70	42,69
Reuso 1	3544,51	25,25	4037,01	14,87	4089,14	13,77	3097,14	34,69
Reuso 2	4463,75	5,87	4092,80	13,69	4658,68	1,76	4149,69	12,49

É possível constatar que houve uma eficiência menor na remoção de carga orgânica, em termos de DQO, em comparação aos resultados obtidos para a remoção da cor. Segundo Cahino e Rocha (2017) quando em concentrações elevadas, o  $H_2O_2$  gera um residual que afeta a geração de radicais hidroxila e análises como a DQO, por consumir o Dicromato de Potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ), levando a uma superestimação das medições. Os residuais de  $H_2O_2$  para os presentes ensaios foram por volta de 2% para o ZnO comercial e de 20% para o ZnO Pechini, refletindo os valores iniciais do reagente adicionados a cada um.

A solução estudada pelos autores supracitados para eliminar esse residual envolve o aquecimento e a utilização de inibidores, como o bissulfito de sódio, de maneira a cessar a reação do  $H_2O_2$ . Todavia, devido à baixa eficiência desses processos, neste trabalho, não foram usados inibidores, foi calculada a DQO teórica do  $H_2O_2$  e subtraída do valor final de todas as DQOs dos experimentos realizados.

As figuras 22 e 23 apresentam o aspecto visual das amostras após tratamento pelo POA, utilizando os catalisadores, respectivamente, pela primeira e segunda vez. Para ambos os tipos de ZnO é notável a clarificação do efluente.

Figura 22 – Aspecto visual das amostras tratadas pelo POA, primeiro reuso dos catalisadores, etapa III.



Fonte: Acervo da autora, 2019.

Figura 23 – Aspecto visual das amostras tratadas pelo POA, segundo reuso dos catalisadores, etapa III.



Fonte: Acervo da autora, 2019.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A busca por tratamentos eficientes para efluentes agroindustriais, como o efluente do processamento de frutas, é um processo desafiador, dado possuir tanto compostos orgânicos de fácil degradação quanto compostos recalcitrantes, limitando assim a atuação dos sistemas de tratamento convencionais.

O POA de fotocatalise solar heterogênea demonstrou grande potencial para o tratamento do efluente, promovendo altas taxas de remoção de cor, acima de 70%, tanto empregando o ZnO Comercial quanto o ZnO Pechini, sem a geração de lodo residual ao final do processo, vantagem frente aos catalisadores a base de ferro.

Os ensaios de reuso dos catalisadores revelaram que há conservação da capacidade fotocatalítica de ambos os tipos de óxido de zinco, entretanto há uma superioridade do ZnO Pechini frente ao ZnO Comercial, devido a sua maior facilidade em ser separado da fase líquida e reaproveitado por até 2 ciclos, sem perdas significantes de eficiência, em condições favoráveis de radiação, fato que representa economia maior de recursos.

A reutilização do catalisador aliado a utilização de radiação solar, fonte limpa e abundante no Nordeste brasileiro, para o processo de fotocatalise se mostrou alternativa eficiente e permite a redução dos custos operacionais do sistema de tratamento, abrindo espaço para ensaios em maiores escalas.

Sugere-se, para futuros trabalhos, a persistência em estudos de POAs heterogêneos aplicados a efluentes do processamento de frutas, a continuidade dos estudos em processos eficientes reaproveitamento de catalisadores, de forma a reduzir as perdas e aumentar o número de ciclos de reuso e a otimização da concentração de  $H_2O_2$  nos processos, de forma a aumentar a eficiência do processo no referente a análise de DQO. Outra sugestão é trabalhar com parâmetros suficientes nas análises, químicos, físicos e biológicos, tais quais se possa determinar possíveis tipos de reuso industrial para o efluente tratado.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALCARRAZ, C. M. I.; MITMA, J. Tratamiento de efluentes de una planta procesadora de frutas Industrial. *Data*, vol. 13, núm. 2, julho, 2010, pp. 99-104 Universidad Nacional Mayor de San Marcos Lima, Perú.

APHA; AWWA; WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 22. ed. Washington, DC, 2012.

ARAÚJO, D. S. et al. Photoluminescence evaluation of TiO<sub>2</sub> synthesized by Pechini method. **Cerâmica**, São Paulo, v. 63, n. 367, p. 350-360, 2017.

ARAUJO, 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. *Rev. Ambient. Água*, v. 11 n. 2, 2016.

BACCARO, A. L. B.; GUTZ, I. G. R. Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 41, n. 3, p. 326-339, 2018.

BAIRD, C. *Química ambiental*. 2ª ed. Porto Alegre, RG: Bookman Editora Ltda., Brasil, 622p, 2002.

BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 275, p.121-135, 2014.

BOTTREL, S. E. C. **Avaliação da remoção da Etilenotriuréia (ETU) e 1,2,4-Triazol através de processos oxidativos avançados e adsorção**. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Belo Horizonte, 2012.

BRAGAGNOLLO, A.P.V.; VARELA, Q.D. Os Desafios e Perspectivas na Implantação de uma Estação de Tratamento de Efluentes em uma Empresa de Sucos do Sul do Brasil. I Congresso Internacional de Responsabilidade Socioambiental, Caxias do Sul -RS, 2015.

BRANDELERO, E. **Tratamento e reciclagem do efluente de uma indústria de sucos**. 68f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Biotecnologia), Universidade do Oeste de Santa Catarina, Videira, 2015.

BRASIL, Resolução CONAMA n°357, de 17 de março de 2005. Classificação de águas, doces, salobras e salinas do Território Nacional. Publicado no D.O.U.

BRASIL, Resolução CONAMA n°430, de 13 de maio de 2011. Condições e padrões de lançamento de efluentes. Publicado no D.O.U.

BRAZILIAN FRUIT. Retrospectiva Analítica 2010 da Cadeia Produtiva das Frutas. **IBRAF**, 2013.

BRILLAS, E.; MUR, E.; SALUEDA, R.; SANCHEZ, L.; PERAL, J.; DOMENECH, X.; CASADO, J. **Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectron-Fenton processes.** Appl. Catal. B: Environ. 16 (1998).

CAHINO, A. M. ROCHA, E, M. R. Fotocatálise solar por UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no tratamento de lixiviado de aterro sanitário aliado ao uso de inibidor na remoção de DQO e cor. Revista DAE, v.65, n.208, p. 56-67, 2017.

CAHINO, A.M. **Caracterização e avaliação do catalisador ZnO/CuO na degradação do Azul de Metileno utilizando a fotocatálise solar.** 86f. Dissertação (Mestrado em Energias Renováveis) - Universidade Federal da Paraíba, 2019.

CAMELO, M. M. Sociedade de consumo e produção industrial em massa: influências na sustentabilidade ambiental. **Revista de Direito da Faculdade Guanambi** - Ano 1, nº 1, out. 2015.

CAMPOS, Flávio Arantes, et al. Degradação fotocatalítica de Atrazina na presença de catalisadores nanoparticulados. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 40, n. 1, p. 36-41, Jan. 2017.

CETESB. Reúso da água. São Paulo. SP. Disponível em: [https://cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/indice\\_iap\\_iqa.asp](https://cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/indice_iap_iqa.asp). Acesso em: 04 de abril de 2019.

CHENG, M.; ZENG, G.; HUANG, D.; LAI, C.; XU, P.; ZHANG, CH.; LIU, Y. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 582–598, 2016.

CHONG, M. N. et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. **Water research**, v. 44, n. 10, p. 2997–3027, 2010.

COSTA, A. C. F. M.; RAMALHO, M. A. F.; NEIVA, L. S.; ALVES JR, S.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, n. 3, 14-19, 2007.

CUNHA, A. H. N.; OLIVEIRA, T. H.; FERREIRA, R. B.; COSTA E SILVA, S. M. O Reuso de água no Brasil: a importância da reutilização de água no país. **Enciclopédia Biosfera**, Centro Científico Conhecer - Goiânia, v. 7, n. 13, p. 1225-1248, 2011.

FACHINELLO, J. C. et al. Situação e Perspectivas da Fruticultura de Clima Temperado no Brasil. **Revista Brasil Fruticultura**, Jaboticabal - SP, Volume Especial, E. p. 109-120, 2011.

FAO, FAO statistical yearbook 2018 world food and agriculture. Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2018.

FENTON, H. J. H. Oxidation of tartaric acid in the presence of iron. **J Chem Soc.** 65:899–910, 1894.

FERNÁNDEZ-PEREIRA, C., POBLETE, R., PRIETO-RODRÍGUEZ, L., OLLER, I., MALDONADO, M. I., MALATO, S., OTAL, E., VILCHES, L. F. Solar photocatalytic treatment of landfill leachate using a solid mineral by-product as a catalyst. **Chemosphere**, p. 1090–1096, 2012.

FIorenze, M.; Santos, E. P.; Schmachtenberg, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental - REGET**, v. 18, n. 1, p. 79-91, abril de 2014. E-ISSN 2236 1170.

FONSECA, J. J. S. **Metodologia da pesquisa científica**. Fortaleza, CE: Editora da UEC, 2002.

FRANÇA, M.D. **Degradação de paracetamol empregando Tecnologia Oxidativa Avançada baseada em fotocatalise heterogênea usando irradiação artificial e solar**. 122f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

FUKURO, I. Y.; OKUSE, J. W. Degradação do azul de metileno por fotocatalise heterogênea utilizando ZnO como catalisador. 2018. 42 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2018.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 3-4, p. 501-551, mar. 2004.

GOMES, L. M. **Tratamento de efluentes da indústria de coco utilizando os processos de Fenton e Eletroquímico**. 75f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Alagoas, 2012.

INMET – Instituto Nacional de Meteorologia. Disponível em <<http://www.inmet.gov.br/portal/>> acesso em: agosto de 2019.

INPE. Atlas Brasileiro de Energia Solar. Projeto SWERA. São José dos Campos: 2006. 60p.

KIST, B. B. *et al.* Anuário Brasileiro da Fruticultura. Santa Cruz do Sul: Editora Gazeta Santa Cruz, 2018. 88 p.

KONDO, M. M.; MORAIS, R. G. M.; ANDRADE, S. J.; SILVA, M. R. A. 06 Processos Fenton e Foto-Fenton no Tratamento de Águas Residuárias dos Frutos do Cafeeiro. **Coffee Science**, Lavras, v. 9, n. 4, p. 506 - 515, out./dez. 2014.

LEIFELD, V.; ZENI, J. C.; LEON, G. V.; IGARASHI-MAFRA, L. Reações tipo Fenton para remediação de efluente do processamento de mandioca. 6<sup>th</sup> International Workshop Advances in Cleaner Production, São Paulo-SP, 2017.

LIMA, D. R. S.; TONUCCI, M. C.; LIBÂNIO, M.; AQUINO, S. F. Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras: ocorrência e técnicas de remoção. **Eng Sanit Ambient**, v.22, n.6, p. 1043-1054, 2017.

LOPES, P. R. M.; BIDOLA, E. D. Tratamento de efluentes por fotocatalise heterogênea. Rio Claro: **Clube dos autores**, 2011. 105 p.

LOUSADA JÚNIOR, J. E. *et al.* Caracterização físico-química de subprodutos obtidos do processamento de frutas tropicais visando seu aproveitamento na alimentação animal. **Revista Ciência Agronômica**, v. 37, p. 70 -76, 2006.

MALATO, S., FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P., MALDONADO, M.I., BLANCO, J., GERNJAK, W., 2009. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. **Catal. Today** 147, 1–59.

MARCELINO, R. B. P. *et al.* Tendências e desafios na aplicação de tecnologias avançadas para o tratamento de efluentes industriais não biodegradáveis: atuação do grupo de pesquisas POA Control da UFMG. **Revista UFMG**. v. 20, n.2, p. 358-383 jul./dez. 2013.

MAYRINCK, C.; RAPHAEL, E.; FERRARI, J. L.; SCHIAVON M. A. Síntese, Propriedades e Aplicações de Óxido de Zinco Nanoestruturado. **Revista Virtual de Química**, Minas Gerais, v. 6, n. 5, p. 1185-1204, 2014.

MELO, M. M. M. **Fotocatálise heterogênea solar com óxido de zinco (zno) na degradação de corantes utilizados na indústria têxtil**. 2016. 74 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Curso de Engenharia Ambiental, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016.

MENESES, J. M. Utilização de catalisadores heterogêneos suportados em carvão ativado: síntese de biodiesel de óleo de algodão. **Environmental Smoke**, Campina Grande, v. 1, n. 1, p. 173, 2018.

NASCIMENTO, K. N. da S. **Processos fotocatalíticos em corantes orgânicos**. 2015. 91 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais), UNIVASF, Juazeiro, 2015.

OLIVEIRA, J. S. de *et al.* Preparation of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZSM-5 system for use as catalyst in photo-Fenton reaction. **Cerâmica**, São Paulo, v. 62, n. 363, p. 281-287, Sept. 2016.

PACHECO, J. R. e PERALTA-ZAMORA, P. Integração de processos físico-químicos e oxidativos avançados para remediação de percolado de aterro sanitário (chorume). **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.9, n.4, p.306-311, 2004.

PECHINI, M. P. Methodology of preparing lead and alkaline: earth, titanates and niobates and coating. Method using the same to for a capacitor. Us Patent 3.330.697, 1967.

PEREIRA, A. R. B. P.; FREITAS, D. A. F. Uso de Microorganismos para a Biorremediação de Ambientes Impactados. *Rev. Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*. v. 6, n. 6, p. 975–1006, 2012.

PEREIRA, S. T. **Investigação de Processos Oxidativos Avançados isolados e conjugados no tratamento de lixiviado bruto e antigo visando reuso**. 86f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) - Universidade Federal da Paraíba, 2018.

PRESTES, T. H.; GIBBON, D. O.; LANSARIN, M. A. Degradação fotocatalítica do fungicida Tebuconazole em solução aquosa. **Quím. Nova**, Porto Alegre, v. 33, n. 4, p. 798-801, 2010.

ROCHA, E. M. R. **Avaliação de sistemas de pós-tratamentos de lixiviados por processos biológicos e oxidativos avançados e o desenvolvimento analítico para detecção e quantificação de compostos recalcitrantes**. 245f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Ceará, 2010.

RODRIGUES, J. S.; CORDEIRO, J.; CALAZANS, G. M.; CORDEIRO, J. L.; GUIMARÃES, J. C. S. Presença de fármacos e hormônios na água: uma análise cienciométrica. **Research, Society and Development**, v. 7, n. 6, p. 01-22, 2018.

SAKTHIVEL, S. *et al.* Solar Photocatalytic Degradation of Azo Dye: Comparison of Photocatalytic Efficiency of ZnO and TiO<sub>2</sub>. **Solar energy materials & solar cells**. v. 77, n. 1, p. 65-82, 2003.

SILVA, E. L. **Estudo da fotodegradação solar do corante azul de metileno e do efluente têxtil por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV**. 77f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Ambiental, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2017.

SILVA, J. A.; SANTOS, G. B.; MADEIRA, V. S.; RAMALHO, M. L. A.; BRASILEIRO, I. L. O.; CAHINO, A. M. Use of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> in solar photo-Fenton process for the phenol degradation. **Engevista**, v. 20, n.5, p.757-771, 2018.

SILVA, J. D. **Avaliação isolada e integrada dos processos de coagulação-floculação-decantação e foto-Fenton para o tratamento de chorume**. 157f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.

SILVA, V. F. da. **Tratamento fotocatalítico de efluente têxtil empregando TiO<sub>2</sub> em pó e suportado**. 211f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011.

SILVA, V. R. *et al.* Avaliação do processo de adsorção e processo oxidativo Fenton para a remoção de corante de efluente da indústria têxtil. **Revista Tecnológica: publicada pela Universidade Estadual de Maringá**, Maringá, v. 20, n. 1, p. 55-62. 2011.

SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH, **Fundamentos de Química Analítica**, Tradução da 8ª Edição norte-americana, Editora Thomson, São Paulo-SP, 2006.

SOBRINHO, J. F. A. S. **Emprego de óxidos de zinco e titânio na oxidação fotocatalítica do azul de metileno**. 63f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos), UNIT, Aracajú, jun. 2013.

SOUZA, D. I.; MULLER, D. M.; FRACASSI, M. A. T.; ROMEIRO, S. M. B. **Manual de orientações para projetos de pesquisa**. Fundação Escola Técnica Liberato Salzano Vieira Da Cunha, Novo Hamburgo, 2013.

SOUZA, K. V.; PERALTA-ZAMORA, P.; ZAWADZKI, S. F. Imobilização de ferro (II) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processos Fenton. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 31, n. 5, p. 1145-1149, 2008.

STEFFEN, G. P. K.; STEFFEN, R. B.; ANTONIOLLI, Z. I. Contaminação do solo e da água pelo uso de agrotóxicos. **Tecno-lógica**, Santa Cruz do Sul, v. 15, n. 1, p. 15-21, jan. 2011. ISSN 1982-6753.

TAGUE, N. R. Seven Basic Quality Tools. The Quality Toolbox. **Milwaukee, Wisconsin: American Society for Quality**. p. 15. 2004.

TEIXEIRA, C. P. de A. B.; JARDIM, W. de F. Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos. **Caderno temático**, v. 3. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Instituto de Química – IQ, Laboratório de Química Ambiental – LQA. Campinas, 2004.

TERAN, F. Aplicação de fotocatalise heterogênea e homogênea para a remoção de cor em efluentes provenientes de indústria de processamento de couro. **Revista Monografias Ambientais**, [S.l.], v. 13, n. 3, p. 3316-3325, ago. 2014. ISSN 2236-1308.

VIDAL, M. de F. Comportamento recente fruticultura na área de atuação do BNB. **Caderno Setorial ETENE**. Ano 2, número 15, setembro de 2017.

VILAR, V.J.P., *et al.* (2011b) Treatment of a sanitary landfill leachate using combined solar photo-Fenton and biological immobilized biomass reactor at a pilot scale. **Water Res** 45:2647– 2658 40.

VILAR, V.J.P., *et al.*, 2011a. Solar photo Fenton as a pre-oxidation step for biological treatment of landfill leachate in a pilot plant with CPCs. **Catal Today** 161, 228–234.

XU, L.; ZHOU, Y.; WUA, Z.; ZHENG, G.; HEA, J.; ZHOUA, Y. Improved photocatalytic activity of nanocrystalline ZnO by coupling with CuO. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 106, p. 29-36, 2017.

YAMANAKA, H. T. Sucos cítricos. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB).

ZATTA, Flávio Leandro, *et al.* Montmorilonita modificada como catalisador heterogêneo em reações de esterificação (m)etílica de ácido láurico. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 35, n. 9, p. 1711-1718, Ago. 2012.