



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA - UFPB  
CENTRO DE ENERGIAS ALTERNATIVAS E RENOVÁVEIS - CEAR  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIAS RENOVÁVEIS - PPGER



**FABIANA COSTA BEZERRA**

**FOTOCATÁLISE SOLAR HETEROGÊNEA PARA DEGRADAÇÃO  
DO CONTAMINANTE AZUL DE METILENO USANDO  
NANOFERRITAS**

**Orientadora:** Profa. Dra. Pollyana Caetano Ribeiro Fernandes

**Coorientadora:** Profa. Dra. Joelda Dantas

**JOÃO PESSOA - PB**

**2022**

**FABIANA COSTA BEZERRA**

**FOTOCATÁLISE SOLAR HETEROGÊNEA PARA DEGRADAÇÃO  
DO CONTAMINANTE AZUL DE METILENO USANDO  
NANOFERRITAS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal da Paraíba, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis do Centro de Energias Alternativas e Renováveis, área de concentração em energias renováveis.

**Orientadora:** Profa. Dra. Pollyana Caetano Ribeiro Fernandes

**Coorientadora:** Profa. Dra. Joelda Dantas

**JOÃO PESSOA - PB**

**2022**

**Catálogo na publicação**  
**Seção de Catalogação e Classificação**

B574f Bezerra, Fabiana Costa.

Fotocatálise solar heterogênea para degradação do  
contaminante azul de metileno usando nanoferritas /  
Fabiana Costa Bezerra. - João Pessoa, 2022.

99 f. : il.

Orientação: Pollyana Caetano Ribeiro Fernandes.

Coorientação: Joelda Dantas.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CEAR.

1. Fotocatálise. 2. Fotocatálise solar heterogênea.  
3. Efluentes têxteis - Degradação. 4. Corante azul de  
metileno. 5. Nanoferritas - Reutilização. I. Fernandes,  
Pollyana Caetano Ribeiro. II. Dantas, Joelda. III.  
Título.

UFPB/BC

CDU 544.526.5(043)

**FABIANA COSTA BEZERRA**

**FOTOCATÁLISE SOLAR HETEROGÊNEA PARA DEGRADAÇÃO  
DO CONTAMINANTE AZUL DE METILENO USANDO  
NANOFERRITAS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal da Paraíba, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis do Centro de Energias Alternativas e Renováveis, área de concentração em Energias Renováveis, para obtenção do título de Mestre.

*Pollyana Caetano Ribeiro Fernandes*

---

Profa. Dra. Pollyana Caetano Ribeiro Fernandes  
Orientadora  
(PPGER/CEAR/UFPB)

*Joelda Dantas*

---

Profa. Dra. Joelda Dantas  
Coorientadora  
(PPGER/CEAR/UFPB)

*Elvia Leal*

---

Profa. Dra. Elvia Leal  
Examinador Externo  
(PPG-CEMat/CCT/UFCG)

*Riuzuani M. B. P. Lopes*

---

Profa. Dra. Riuzuani Michelle B. Pedrosa Lopes  
Examinador Interno  
(DEER/CEAR/UFPB)

**JOÃO PESSOA – PB**

**2022**

*Dedico aos meus pais Francisco Bezerra e Francisca Costa Bezerra por toda trajetória de perseverança e incentivo aos estudos.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus pela graça de superar os obstáculos e concluir mais uma etapa na minha vida.

Aos meus pais, por toda dedicação, conselhos, orações e exemplo perseverante de vida. Aos meus irmãos e irmãs, por todos os ensinamentos, apoio, e pela certeza que sempre posso contar com eles.

Ao meu esposo Renato, por todo incentivo, apoio e companheirismo. A minha filha Gabriella, por todo amor, alegria e ânimo nos momentos difíceis.

Às minhas orientadoras Professoras Pollyana Caetano e Joelda Dantas, por toda paciência, disponibilidade, ensinamentos transmitidos ao longo dessa jornada, pela dedicação e solicitude, que foram fundamentais para o desenvolvimento desta pesquisa.

Aos meus amigos do Departamento de Engenharia Química (DEQ), Vanessa, Andréa, Simone, Débora, Clediana, Francisco e Rafael pela amizade, cumplicidade e por todo incentivo nos momentos de dificuldades.

A Arthur Cahino, Amanda e Ludmila por toda ajuda na realização dos experimentos, por sempre estarem disponíveis e por todos os ensinamentos.

À toda equipe do LabMaQ (Laboratório de Materiais e Química Ambiental), Professora Silvia Layara e o Técnico Jhonatas, pelo apoio e disponibilidade na realização dos experimentos.

À toda equipe do LABSAM (Laboratório de Saneamento Ambiental), Professora Carmem Gadelha, e aos Técnicos Romildo, Elson e Dorivaldo, pelo apoio na realização dos experimentos.

Às Professoras Silvia Layara, Riuzuani Lopes e Elvia Leal, por terem aceitado participar da banca examinadora de qualificação e defesa, e por suas valiosas contribuições.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desta pesquisa.

## RESUMO

Os problemas de poluição ambiental tornaram-se cada vez mais graves com o avanço das atividades humanas, gerando degradação dos recursos naturais, comprometimento da qualidade de vida e, ocasionando, inevitáveis prejuízos econômicos com os passivos ambientais. Normas e legislações, cada vez mais restritivas, resultado de uma crescente conscientização dos males trazidos pela poluição das águas, têm sido adotadas a fim de mitigar os impactos ambientais gerados. Do ponto de vista ambiental, social e econômico, é grande o interesse no tratamento dos efluentes industriais devido ao potencial da carga poluidora e sua difícil degradação pelos métodos de tratamento convencionais, que ocorrem muitas vezes de forma ineficiente. Com vistas em oferecer solução alternativa que contribua para resolver os grandes problemas de poluição dos efluentes, objetivou-se neste trabalho adotar uma linha de pesquisa voltada para uma tecnologia que degrade efluentes industriais têxteis como o corante azul de metileno (AM), sob energia solar, a partir do uso de nanocerâmicas avançadas (ferritas) como fotocatalisador. Para tanto, foram utilizadas ferritas de  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  pura e dopada com íons de cobre (Cu) variando entre  $0 \leq x \leq 0,3$  mol, conhecidas como materiais proeminentes em virtude de sua estrutura de espinélio invertido que resulta em excelentes propriedades, as quais foram sintetizadas de forma simples e rápida mediante o método químico da reação de combustão. As caracterizações realizadas por DRX, TG/DTG, BET/BJH, EDX e UV-Vis, confirmaram as boas propriedades estruturais, térmicas, texturais e ópticas das ferritas. Os testes fotocatalíticos foram divididos em 03 fases distintas, sendo iniciada a fase preliminar a partir de testes exploratórios em *jar test* para analisar e comparar o desempenho da ferrita Ni-Zn pura em relação as dopadas com mol de  $\text{Cu}^{2+}$ . Posteriormente, levando em consideração àquelas amostras dopadas que após 2 horas de exposição solar apresentaram melhor desempenho para a degradação do corante AM, a saber, as ferritas Ni-Zn dopadas com 0,2 e 0,3 de  $\text{Cu}^{2+}$ , cujas eficiências analisadas por aparelho espectrofotômetro UV-Vis foram de 79,3% e 97,4%, respectivamente. A segunda fase consistiu na utilização de uma mesa agitadora, juntamente com um planejamento fatorial completo  $2^3$ , adotando as ferritas Ni-Zn pura e a dopada com 0,3 de  $\text{Cu}^{2+}$  a fim de encontrar o ponto ótimo para aprimorar o processo de fotocatalise heterogênea solar. As principais variáveis interferentes foram a concentração do fotocatalisador (0,1 a 0,5 g/L), a concentração do peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) (90 a 110 mg/L) e o pH (3 a 5) das amostras. A ferrita dopada com 0,3 mol de  $\text{Cu}^{2+}$  se destacou com 93,03% de eficiência no planejamento, sendo que a concentração do fotocatalisador e do  $\text{H}_2\text{O}_2$  foram as variáveis mais significativas. Finalmente, numa terceira fase, esta mesma ferrita foi testada nas condições ótimas, em *jar test*, sendo obtida 97,8% de eficiência, além disso, após a sua recuperação magnética, foram realizados testes de reuso, em que ao fim de 04 ciclos consecutivos ainda foi possível obter eficiência de até 94,7%, o que demonstrou significativa estabilidade para reinserção em novos processos fotocatalíticos, sendo então uma alternativa comprovadamente relevante e que contribui de forma expressiva para o avanço das pesquisas na área do aproveitamento de efluentes contaminados.

**Palavras-Chave:** Fotocatálise solar heterogênea, efluentes têxteis, corante AM, nanoferritas, reutilização.

## ABSTRACT

The problems of environmental pollution have become increasingly serious with the advancement of human activities, causing degradation of natural resources, compromising the quality of life and, causing inevitable economic losses with environmental liabilities. More and more restrictive norms and legislation, as a result of a growing awareness of the harm caused by water pollution, have been adopted in order to mitigate the environmental impacts generated. From an environmental, social and economic point of view, there is great interest in the treatment of industrial effluents due to the potential of the polluting load and its difficult degradation by conventional treatment methods, which often occur inefficiently. With a view to offering an alternative solution that contributes to solving the major problems of effluent pollution, the aim of this work was to adopt a line of research aimed at a technology that degrades textile industrial effluents such as methylene blue dye (AM), under solar energy, based on the use of advanced nanoceramics (ferrites) as a photocatalyst. For this purpose, pure  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ferrites doped with copper ions (Cu) ranging from  $0 \leq x \leq 0.3$  mol were used, known as prominent materials due to their inverted spinel structure that results in excellent properties, which were synthesized in a simple and fast way through the chemical method of the combustion reaction. The characterizations carried out by DRX, TG/DTG, BET/BJH, EDX and UV-Vis confirmed the good structural, thermal, textural and optical properties of the ferrites. The photocatalytic tests were divided into 03 distinct phases, with the preliminary phase starting from exploratory tests in jar test to analyze and compare the performance of pure Ni-Zn ferrite in relation to those doped with mol of  $\text{Cu}^{2+}$ . Subsequently, taking into account those doped samples that after 2 hours of sun exposure showed better performance for the degradation of the AM dye, namely, the Ni-Zn ferrites doped with 0.2 and 0.3 of  $\text{Cu}^{2+}$ , whose efficiencies were analyzed by an apparatus UV-Vis spectrophotometer were 79.3% and 97.4%, respectively. The second phase consisted of using a shaker table, along with a full 23 factorial design, adopting pure Ni-Zn ferrites and the one doped with 0.3  $\text{Cu}^{2+}$  in order to find the optimal point to improve the solar heterogeneous photocatalysis process. The main interfering variables were the concentration of the photocatalyst (0.1 to 0.5 g/L), the concentration of hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) (90 to 110 mg/L) and the pH (3 to 5) of the samples. The ferrite doped with 0.3 mol of  $\text{Cu}^{2+}$  stood out with 93.03% efficiency in the planning, with the photocatalyst and  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration being the most significant variables. Finally, in a third phase, this same ferrite was tested under optimal conditions, in a jar test, obtaining 97.8% efficiency. consecutive years it was still possible to obtain efficiency of up to 94.7%, which demonstrated significant stability for reinsertion in new photocatalytic processes, thus being a proven relevant alternative that contributes significantly to the advancement of research in the area of the use of contaminated effluents.

Keywords: Heterogeneous solar photocatalysis, textile effluents, AM dye, nanoferrites, reuse.

## LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

**ABNT:** Associação Brasileira de Normas Técnicas

**AM:** Azul de metileno

**BC:** Banda de condução

**BET/BJH:** Brunauer-Emmet-Teller/Barrett-Joyner-Halenda

**BV:** Banda de valência

**C<sub>0</sub>:** Concentração inicial

**CONAMA:** Conselho Nacional do Meio Ambiente

**DCCR:** Delineamento Composto Central Rotacional

**DQO:** Demanda Química de Oxigênio

**DRX:** Difração de Raios X

**FeNiZn:** Ferrita de níquel-zinco

**FISPQ:** Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos

**FRX:** Espectroscopia de Fluorescência de Raios X

**g:** Unidade de medida de massa (grama)

**KWh:** Quilowatt-hora

**MEV:** Microscopia Eletrônico de Varredura

**mg/L<sup>-1</sup>:** Unidade de medida de massa (miligrama) por volume (litro)

**mL:** Unidade de volume (mililitro)

**mol.L<sup>-1</sup>:** Concentração da solução

**nm:** Unidade de medida de comprimento (nanômetro)

**°C:** Graus Celsius

**pH:** Potencial Hidrogeniônico

**POA's:** Processos oxidativos avançados

**RhB:** Rodamina B

**rpm:** rotação por minuto

**TGA:** Análise de Termogravimetria

**UV:** Radiação Ultravioleta

**α:** alfa

**γ:** gama

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Esquema representativo da partícula de um semiconductor. BV= banda de valência; BC= banda de condução.....	26
<b>Figura 2.</b> Estrutura de ferrita do tipo espinélio: (a) sítios tetraédricos, (b) sítios octaédricos, (c) célula unitária contendo sítios tetraédricos e octaédricos.....	33
<b>Figura 3.</b> Fluxograma do processo de síntese de materiais pelo método reação por combustão.....	38
<b>Figura 4.</b> Fluxograma representativo do desenvolvimento metodológico do trabalho.....	43
<b>Figura 5.</b> Testes fotocatalíticos usando <i>Jar test</i> : (a) Início do processo da degradação do corante AM e (b) final do processo da degradação do corante AM.....	45
<b>Figura 6.</b> Curva de calibração do corante azul de metileno gerada em equipamento espectrofotômetro.....	46
<b>Figura 7.</b> Captura fotográfica ilustrando a mesa agitadora usada na execução do planejamento experimental, (a) início e (b) final do processo.....	52
<b>Figura 8.</b> Diferentes concentrações dos fotocatalisadores usados no estudo de degradação efluente sintético com corante AM (a) e eficiência de degradação (b).....	55
<b>Figura 9.</b> Variação dos valores de pH para degradação do efluente sintético usando o corante AM.....	57
<b>Figura 10.</b> Testes realizados sem a presença do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> para verificar a influência na degradação do efluente sintético com corante AM.....	58
<b>Figura 11.</b> Variação da faixa do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> usados no estudo de degradação (a) e eficiência de remoção (b) do efluente sintético com corante AM.....	59
<b>Figura 12.</b> Difractogramas de raios X para: (a) NiZn e (b) NiZnCu <sub>0,3</sub> .....	61
<b>Figura 13.</b> Curvas TGA/DTA para: (a) NiZn e (b) NiZn Cu <sub>0,3</sub> .....	62
<b>Figura 14.</b> Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> para: (a) NiZn e (b) NiZnCu <sub>0,3</sub> .....	64
<b>Figura 15.</b> Espectrofotometria na região do UV-Visível para estimar a absorbância dos fotocatalisadores puro (a) NiZn e dopado (b) NiZnCu <sub>0,3</sub> .....	66
<b>Figura 16.</b> Espectrofotometria na região do UV-Visível para estimar o <i>band gap</i> dos fotocatalisadores puro (a) NiZn e dopado (b) NiZnCu <sub>0,3</sub> .....	67
<b>Figura 17.</b> Variação do pH em meios ácido (a) e básico (b).....	68

<b>Figura 18.</b> Gráfico de Pareto gerado para a resposta de descoloração do AM através do planejamento experimental $2^3$ usando o fotocatalisador NiZn puro.....	72
<b>Figura 19.</b> Gráfico de Pareto gerado para a resposta de descoloração do AM através do planejamento experimental $2^3$ usando o fotocatalisador dopado NiZnCu0,3.....	73
<b>Figura 20.</b> Curvas de Contorno e Superfície de Resposta usando a NiZn para a degradação do corante AM em função de: (a) $H_2O_2$ e concentração de fotocatalisador, (b) $H_2O_2$ e pH, (c) pH e concentração de fotocatalisador.....	74
<b>Figura 21.</b> Curvas de Contorno e Superfície de Resposta usando a NiZnCu0,3 para a degradação do corante AM em função de: (a) $H_2O_2$ e concentração de fotocatalisador, (b) pH e concentração de fotocatalisador, (c) $H_2O_2$ e pH.....	75
<b>Figura 22.</b> Resultados dos testes de reutilização do fotocatalisador NiZnCu0,3 quando utilizadas as condições otimizadas do planejamento experimental $2^3$ : (a) Uso e (b) Eficiência de remoção após 4 ciclos de reuso com tempo de radiação solar de cada reação de 240 minutos.....	78

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Combinações e sistemas de POAs.....	23
<b>Tabela 2.</b> Variação da concentração de fotocatalisadores usados no estudo de degradação de efluente sintético contendo o corante AM.....	47
<b>Tabela 3.</b> Variação de pH utilizado no estudo de degradação do corante AM.....	47
<b>Tabela 4.</b> Variação do processo sem a presença do peróxido de hidrogênio usados no estudo de degradação efluente sintético com corante AM.....	48
<b>Tabela 5.</b> Variação da faixa do peróxido de hidrogênio usados no estudo de degradação efluente sintético com corante azul de metileno.....	48
<b>Tabela 6.</b> Variáveis e níveis do planejamento $2^3$ para investigar o processo de fotocatalise heterogêneo na degradação do corante AM, tempo fixo em 180 minutos.....	52
<b>Tabela 7.</b> Matriz de ensaios do planejamento fatorial $2^3$ para investigação do processo de fotocatalise heterogênea no tratamento do efluente sintético com AM.....	53
<b>Tabela 8.</b> Média da radiação solar em cada dia do planejamento.....	53
<b>Tabela 9.</b> Média da radiação solar em cada reuso do fotocatalisador que apresentou a maior eficiência na degradação do corante AM.....	54
<b>Tabela 10.</b> Dados estruturais para a fase cristalina identificada para as nanoferritas.....	61
<b>Tabela 11.</b> Estabilidade térmica das amostras das nanoferritas NiZn e NiZnCu <sub>0,3</sub> .....	63
<b>Tabela 12.</b> Percentuais de óxidos presentes, teóricos e determinados por fluorescência de raios X para NiO, ZnO, CuO e Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	64
<b>Tabela 13.</b> Valores de área superficial específica, tamanho de partícula para NiZn e NiZnCu <sub>0,3</sub> .....	65
<b>Tabela 14.</b> Matriz de ensaios das variáveis de entrada (independentes) e saída (resposta) do planejamento fatorial $2^3$ para investigação do processo de fotocatalise heterogênea solar utilizando nanoferritas no tratamento do efluente sintético com AM.....	70
<b>Tabela 15.</b> Comparativo de eficiência da nanoferrita NiZnCu <sub>0,3</sub> com outros tipos de fotocatalisadores na degradação do corante AM.....	79

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>18</b>
<b>2.1 Objetivo geral</b> .....	<b>18</b>
<b>2.2 Objetivos específicos</b> .....	<b>18</b>
<b>3. REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>19</b>
<b>3.1 Efluentes Industriais Têxteis</b> .....	<b>19</b>
<b>3.2 Processos Oxidativos Avançados (POAs)</b> .....	<b>21</b>
<b>3.3 Fotocatálise Solar Heterogênea</b> .....	<b>23</b>
<b>3.4 Corantes</b> .....	<b>28</b>
<b>3.5 Azul de Metileno</b> .....	<b>29</b>
<b>3.6 Nanoferritas Magnéticas</b> .....	<b>31</b>
<b>3.7 Métodos de Sínteses</b> .....	<b>36</b>
<b>3.7.1 Método Reação de Combustão</b> .....	<b>38</b>
<b>3.8 Ferramentas Estatísticas para Planejamentos Experimentais</b> .....	<b>40</b>
<b>4. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>43</b>
<b>4.1 Etapa 1: Utilização Preliminar e Caracterização das Nanoferritas</b> .....	<b>44</b>
<b>4.1.1 Fase 1 - Testes fotocatalíticos exploratórios em Jar test</b> .....	<b>44</b>
<b>4.1.2 Fase 2 – Caracterizações dos fotocatalisadores</b> .....	<b>48</b>
<b>4.2 Etapa 2: Procedimentos Experimentais de Fotocatálise Solar Heterogênea</b> .....	<b>51</b>
<b>4.2.1 Fase 1 - Planejamento experimental fatorial completo 2<sup>3</sup></b> .....	<b>51</b>
<b>4.2.2 Fase 2 - Reuso do fotocatalisador</b> .....	<b>54</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>55</b>
<b>5.1 Etapa 1: Testes Preliminares e Caracterizações</b> .....	<b>55</b>
<b>5.1.1 Fase 1 - Testes fotocatalíticos exploratórios</b> .....	<b>55</b>

5.1.2 Fase 2 - Caracterização dos Fotocatalisadores .....	60
5.2 Etapa 2 - Procedimentos Experimental de Fotocatálise Solar	
Heterogênea.....	69
5.2.1 Fase 1 - Planejamento experimental fatorial completo 2 <sup>3</sup> .....	69
5.2.2 Fase 2 – Reuso do fotocatalisador .....	76
6. CONCLUSÕES.....	80
REFERÊNCIAS .....	82
ANEXO 1 – RESOLUÇÃO Nº 430, DE 13 DE MAIO DE 2011.....	97
ANEXO 2 – RESOLUÇÃO Nº 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005 .....	98

## 1. INTRODUÇÃO

Os resíduos oriundos das atividades humanas geram poluição, compreendida como a degradação da qualidade ambiental que, direta ou indiretamente, prejudica a saúde, o desenvolvimento das atividades sociais e econômicas, a segurança e o bem-estar da população, dificultando a vida da fauna e flora e as condições de equilíbrio do meio ambiente. Conforme Wang et al. (2020) os problemas de poluição ambiental tornaram-se cada vez mais graves com o aumento do número de indústrias que, em muitos casos, não tratam seus efluentes de acordo com a legislação.

No Brasil, por utilizarem elevadas quantidades de água e produtos químicos em seus processos de transformação, as indústrias têxteis são um dos segmentos que mais poluem os mananciais superficiais, que posteriormente são convertidos em efluentes (MELO, 2016). Esse aspecto é particularmente importante porque pesquisas reportam que o Brasil possui a maior cadeia têxtil completa do Ocidente, desde a produção de fibras (como o algodão) até os desfiles de moda (incluindo todas as etapas, como fiação, tecelagem, beneficiamento, varejo, exportação, entre outros) (GALATTI e BARUQUE-RAMOS, 2022). Assim, no âmbito de uma política verde e sustentável, os indicadores de poluição deste ramo de atividade se tornam muito expressivos e constituem um pedido contundente de ação urgente.

O descarte da indústria têxtil é responsável pelo grande volume de água contaminada com resíduos orgânicos, que podem trazer danos à vida aquática dos rios onde são descartados, podem causar danos para o meio ambiente e para a humanidade se não forem devidamente tratados, uma vez que esses materiais têm especificidades danosas. Os componentes dos efluentes dos processos são complexos, fazendo-se necessário requerer alta demanda energética para atender às exigências da legislação ambiental (DIAS et al., 2018).

As microfibras têxteis possuem como subproduto os microplásticos, os quais foram reconhecidos como uma grande preocupação ambiental, pois sua onipresença é um fato inegável. Suas características fazem dos microplásticos poluentes intrinsecamente arriscados, capazes de causar vários impactos ambientais, conseqüentemente têm recebido atenção especial, pois altas concentrações foram verificadas em produtos para consumo humano, como mariscos e água potável (BELZAGUI et al., 2019).

Poluentes orgânicos presentes nas águas residuais industriais, como corantes, biocidas, sujeira oleosa e solventes orgânicos tóxicos e potencialmente cancerígenos, são

prejudiciais à humanidade e poluem as águas. Entre os resíduos orgânicos encontra-se os corantes, como o azul de metileno, um corante catiônico muito empregado na indústria têxtil no tingimento de tecidos. Quando o azul de metileno é descartado nos corpos hídricos, sem o tratamento adequado, pode escurecer o corpo d'água, limitando a passagem dos raios solares (principalmente do raio UV) e diminuir a atividade fotossintética natural, prejudicando a biota aquática e originando toxicidade ao ecossistema (DIAS et al., 2018).

Nas últimas décadas, foram desenvolvidos alguns processos chamados de processos oxidativos avançados (POAs), consistindo em uma tecnologia efetiva de tratamento de água e efluentes para a remoção de poluentes orgânicos, que devido a sua baixa biodegradabilidade e ao elevado grau de toxicidade, não conseguem alcançar os padrões exigidos por lei nas estações de tratamento convencionais.

Dentre os processos oxidativos avançados tem-se a fotocatalise solar heterogênea, que por sua vez faz parte de uma subdivisão da química em que são estudadas as reações catalíticas que ocorrem sob o efeito da radiação (SILVA, 2016). Um estado de separação de carga é formado quando os elétrons excitados pela luz são capturados pelos íons metálicos nos aglomerados metálicos (GUO et al., 2023).

Como uma rota de solução conveniente, de baixo custo e escalável, a luz solar possui vantagens impressionantes quanto a atividade fotocatalítica de materiais de transporte de elétrons, alcançando eficiências recordes na descontaminação de efluentes. Em conformidade com Cahino et al. (2019) a utilização da irradiação solar além de ser eficaz em processos fotocatalíticos, é bastante promissora onde a radiação solar é abundante, diminuindo o custo adicional para o processo com lâmpadas UVs, convertendo assim, a energia proveniente da radiação solar em energia química.

Normas e legislações, cada vez mais restritivas, resultado de uma crescente conscientização dos males trazidos pela poluição das águas, têm sido adotadas a fim de mitigar o impacto ambiental. Do ponto de vista ambiental, social e econômico, é grande o interesse no tratamento dos efluentes industriais, devido ao potencial da carga poluidora e sua difícil degradação pelos métodos de tratamento convencionais, que ocorrem muitas vezes de forma ineficiente.

Há uma determinada quantidade de poluição ambiental sendo produzida nos setores industriais nos estados sólido, líquido ou gasoso, em variadas proporções, fazendo com que

se torne imprescindível o tratamento de seus efluentes, para que se enquadrem aos padrões ambientais (OLIVEIRA e SOUZA, 2003).

Desta maneira, este presente trabalho encontra grande viabilidade e importante contribuição para pesquisa na área pretendida, uma vez que, em conformidade com Belzagui et al. (2019), o modo de remover esses compostos orgânicos em um processo que oferece alta eficiência, seja ecológico e favoreça economia de energia, tornou-se uma questão urgente para os seres humanos.

Neste sentido, ferritas do tipo espinélio, conhecidas como materiais cerâmicos largamente investigados e utilizados devido as suas propriedades adequadas a inúmeras aplicações, como nanocatalisadores na produção de biocombustíveis (DANTAS et al., 2020; DANTAS et al., 2021), biomateriais e fotocatalisadores para degradação de efluentes (NGUYEN et al., 2020; HERMOSILLA et al., 2020), foram investigadas neste presente trabalho em relação ao desempenho fotocatalítico para degradação do azul de metileno. Este corante está presente na maioria dos efluentes industriais têxteis e possui fácil dissolução em água e fácil medição espectrofotométrica (POURAN et al., 2014).

Para tanto, ferritas de NiZn pura e de NiZn dopada com Cu, foram testadas no processo de fotocatalise solar heterogênea quanto ao potencial de eficiência na degradação do azul de metileno, em termos de remoção de cor e concentração do corante. As ferritas utilizadas como fotocatalisadores foram produzidas por reação de combustão, o qual é um método que possui dentre as vantagens inerentes ser de baixo consumo energético, ser de elaboração simples e em poucos minutos possibilitar a obtenção do produto final em escala piloto (DANTAS, LEAL e COSTA 2021).

Ademais, um dos principais diferenciais deste trabalho foi que a separação das nanopartículas do meio reacional foi facilitada pela recuperação magnética, o que propiciou a sua inserção em novos ciclos de fotocatalise solar heterogênea, e assim, ressaltando a grande vantagem da economia de escala, do custo-benefício e da estabilidade para reutilização sem perder eficiência.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Usar nanocerâmicas avançadas (ferritas) sintetizadas pelo método químico da reação de combustão e investigar o seu potencial como fotocatalisador no processo de fotocatalise solar heterogênea, em termos de remoção de cor e concentração do corante, para degradação do azul de metileno e avaliar a eficiência de reuso do fotocatalisador.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Utilizar como fotocatalisadores nanopartículas magnéticas tipo ferritas de NiZn pura e dopada com Cu obtidas por reação de combustão;
- Caracterizar as amostras por análise de DRX, TGA, BET/BJH, EDX e espectrofotometria na região do UV-Visível;
- Aplicar um planejamento experimental fatorial completo e analisar a influência dos parâmetros interferentes na concentração inicial do azul de metileno, concentração do fotocatalisador, concentração do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH da amostra, o tempo de reação e incidência de radiação solar.
- Executar testes de reuso do fotocatalisador de maior eficiência na descontaminação do azul de metileno.

### **3. REVISÃO DA LITERATURA**

#### **3.1 Efluentes Industriais Têxteis**

Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, na qual estabelece sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes nos corpos hídricos do Brasil, em seu Artigo 4º, conceitua efluente como o termo usado para caracterizar os despejos líquidos provenientes de diversas atividades ou processos.

Os efluentes do tipo têxtil têm como característica ser extremamente colorido por causa da presença dos resíduos de corantes que não conseguiram se fixar nas fibras no decorrer do processo de tingimento. Esses efluentes, de acordo com o tipo de atividade e processo industrial, podem apresentar alta complexidade e variabilidade. Geralmente, em torno de 90% dos produtos químicos que são usados no beneficiamento têxtil viram resíduos após cumprirem seus objetivos, dentre eles os corantes, que têm cerca de 20% do seu total não fixados às fibras dos tecidos durante o processo de tingimento, segundo os autores Cardoso (2012) e Tomassoni et al. (2019).

As indústrias têxteis constituem-se uma das principais fontes de poluição das águas, uma vez que de 10 a 15% dos corantes utilizados neste tipo de indústria são descartados nos efluentes como resíduos (KHATRI et al., 2018). Estudos recentemente difundidos reportam dados de pesquisas dando conta de que o Banco Mundial estimou que 17% a 20% das águas residuais industriais no mundo vieram da indústria de tingimento têxtil e que nos últimos anos, a escala da indústria de tingimento têxtil está se expandindo e a produção de lodo de tingimento têxtil também está aumentando durante o tratamento de águas residuais (LAI et al., 2023).

Devido ao grande potencial poluente existente das indústrias têxteis, esses efluentes são tratados por processos físicos, químicos e biológicos, por conta do grande volume de resíduos líquidos, da alta carga orgânica e da forte coloração derivada dos corantes. As consequências causadas pelos corantes e seus insumos afetam principalmente a penetração da radiação solar, os processos de fotossíntese e, posteriormente, a solubilidade dos gases, provocando ainda outros efeitos deletérios como a poluição visual e alterações em ciclos biológicos (SCHÄFER, 2017).

Devido à toxicidade, geralmente associada a muitos destes compostos, e sua difícil biodegradabilidade em condições naturais e de tratamento de esgoto, seu acúmulo e descarte inapropriados podem afetar tanto ecossistemas como seres humanos, pois são considerados

potencialmente irritantes para o meio ambiente, além de conferirem uma cor indesejável às águas, como citaram Jain et al. (2018).

De acordo com os autores Kaur et al. (2018) uma das grandes preocupações das últimas décadas diz respeito ao lançamento indiscriminado de produtos orgânicos resistentes à degradação em ambientes aquáticos, entre estes, os efluentes têxteis, que têm acompanhado o desenvolvimento industrial.

Dalponete et al. (2016) propuseram solucionar o problema da contaminação de mananciais de água por efluentes da indústria têxtil, utilizando-se de métodos biodegradáveis para degradação de corantes, como é o caso do azul de metileno, um corante aromático heterocíclico solúvel em água ou em álcool.

Silva et al. (2017) explicaram que os métodos de tratamento biológicos (que têm maiores custos), são ineficientes para a descoloração e degradação, devido a sua forte estabilidade e ao alto grau de aromaticidade das moléculas do corante. Estes autores destacaram que uma das possibilidades de tratamento destes efluentes é a fotocatalise heterogênea, um tipo de Processo Oxidativo Avançado (POA) utilizando semicondutores, que tem se mostrado como uma boa alternativa para a descontaminação de efluentes.

De acordo com Wang et al. (2023) os POAs podem decompor poluentes e finalmente convertê-los em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  gerando oxigênio ativo, como  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,  $\text{O}_2^{\cdot-}$  e  $\text{O}_2^1$ . E, conforme Zhang et al. (2020), devido à sua alta eficiência e seletividade para poluentes orgânicos refratários, os POAs são amplamente utilizados no tratamento de águas residuais.

Segundo Munir et al. (2021) nanocompósito de ferrita de níquel/óxido de zinco ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ ) foram investigadas usando vários corantes, incluindo azul de metileno, violeta de cristal e laranja de metila sob irradiação de luz solar. Nos testes o  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$  degradou 49,2% de laranja de metila, 44,4% de azul de metila e 41,3% de violeta de cristal em 40 min. Os autores relataram que o efeito sinérgico da ferrita de níquel e do óxido de zinco pode reduzir a probabilidade de recombinação do portador de carga e aumentar a separação de carga, o que leva a um desempenho fotocatalítico notável. As propriedades magnéticas da ferrita de níquel reduziram a aglomeração de material e aumentaram a reciclabilidade.

Segundo estudo de Pereira et al. (2019) o fotocatalisador magnético ( $\text{TiO}_2/\text{C}/\text{Fe}$ ) foi usado para a degradação de corantes têxteis de amostras sintéticas e de águas residuais, demonstrando que a constante da taxa de reação aumentou sete vezes quando as melhores

condições foram utilizadas para a descoloração do *Remazol Black* (RB). Nos testes com a água residuária têxtil,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2/\text{C}/\text{Fe}$  apresentaram 99 e 46% de descoloração, respectivamente. Além disso, houve redução na demanda química de oxigênio, sólidos solúveis e turbidez, sendo mais eficiente que os tratamentos físico-químicos industriais comuns.

Oliveira (2020) investigou as propriedades fotocatalíticas e magnéticas da ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) e observou uma descoloração do corante azul de metileno de 60% em 120 minutos, ficando evidenciado a eficácia da descoloração para este corante e a possibilidade de recuperação da ferrita após o uso de um campo magnético, evidenciando a eficiência do processo.

Dinkar et al. (2021) investigaram as propriedades fotocatalíticas da ferrita de níquel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) e observaram eficiência de 93% da degradação do corante AM em 80 minutos exposto à luz solar, indicando excelentes propriedades fotocatalíticas. Com base nas propriedades observadas das nanopartículas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , os autores afirmaram a eficácia do material e as perspectivas positivas para a degradação de corante.

Diante dos trabalhos reportados, pode-se dizer que são de suma importância estudos voltados a ferritas do tipo espinélio, como as ferritas Ni-Zn pura e dopada com 0,3 de  $\text{Cu}^{2+}$  usadas na degradação do corante AM, pois estes tipos de estruturas são determinantes para eficiência em termos de remoção de cor e concentração do corante usado, o que beneficia os processos de tratamentos de efluentes do tipo têxtil.

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

Normalmente, os métodos utilizados no tratamento de efluentes precisam de longos tempos de degradação das substâncias orgânicas e muitas vezes não conseguem oxidar os compostos presentes. Nas últimas décadas, várias pesquisas na busca de novos processos mais convenientes estão sendo empregados.

Nesse contexto, uma área de extensa observação é a que vem estudando os Processos Oxidativos Avançados (POAs), descrita na literatura como uma área de tecnologias eficientes na degradação de poluentes presentes em águas residuais. Assim, torna-se interessante confrontar os fundamentos obtidos no âmbito laboratorial com a efetiva aplicação desses processos na indústria química (ARAÚJO et al., 2016).

Em nível global, os POAs são considerados uma poderosa técnica de eliminação de contaminantes orgânicos no meio ambiente (GIWA et al., 2021). As espécies altamente

reativas de oxigênio, como o radical sulfato ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ), radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), radical superóxido ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) e oxigênio único ( $^1\text{O}_2$ ) são geralmente geradas por termólise, fotocatalise, materiais de carbono e ativação de metais de transição (PHAM, KIM e KO, 2021; WANG et al., 2022).

Inúmeras pesquisas são focadas nos processos oxidativos avançados baseados em radicais hidroxila (RH-POAs). Como via radical tradicional,  $\cdot\text{OH}$  são comumente produzidos pela quebra da ligação do peróxido por meio de transferência de elétrons. Não só tem um alto potencial redox ( $E^0 = 2,8 \text{ eV}$ ) para atacar contaminantes orgânicos tolerantes, mas também uma ampla adequação ao pH ácido (DONG et al., 2023).

No trabalho de Xu et al. (2023) foram reportadas pesquisas dando conta de que o radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) tem atraído mais atenção na remoção de micropoluentes nos processos combinados de desinfecção e que devido ao seu alto potencial redox pode ser gerado via ativação peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) por irradiação ultravioleta. No trabalho de Deng et al. (2023) foram destacadas pesquisas relatando que até agora o processo ultravioleta/peróxido de hidrogênio (UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ) é um dos UV/POAs mais amplamente implementados e explorados na prática devido à geração eficiente de  $\cdot\text{OH}$  ( $E^0 = 2,3\text{-}2,7 \text{ V}$ ) através da fotólise de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Assim, os POAs constituem um grupo de técnicas caracterizadas pela geração de radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), altamente reativos e não seletivos, que possuem vida curta e elevado potencial redox. Em outras palavras, este tipo de tratamento é proveniente da produção de radicais hidroxila e, é atribuída aos íons de ferro ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ) que decompõe cataliticamente o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). O alto potencial de oxidação do radical hidroxila, que favorece a decomposição de poluentes orgânicos não biodegradáveis e de compostos insaturados em solução aquosa, tem como subproduto da reação, água e outras substâncias, a exemplo do dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) (RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017).

Os processos oxidativos avançados (POAs) quando aplicados ao tratamento de efluentes aquosos, e comparados aos processos convencionais de tratamento, além de apresentarem a capacidade de oxidar uma variedade de contaminantes orgânicos recalcitrantes, ainda possuem as vantagens de conseguir a mineralização completa de alguns compostos, à geração de subprodutos inócuos e o baixo consumo de energia (POZA-NOGUEIRAS et al., 2018).

Segundo Kunz et al. (2002) os POAs podem ser empregados em combinação com um tratamento prévio ou posterior, ou ainda, isoladamente. Se forem trabalhados de forma isolada, é necessário, na maior parte das vezes, uma oxidação das substâncias de forma completa, para torná-las degradáveis e assimiláveis do ponto de vista ecológico, ou seja, é preciso que haja uma peroxidação. Quando o POA trabalha em conjunto com o tratamento, prévia ou posterior a forma convencional, busca-se geralmente uma oxidação parcial, ou melhor, a transformação dos contaminantes em substâncias biologicamente degradáveis, ou ainda, procuram deixar as substâncias mais facilmente degradáveis para as fases físicas e químicas dos processos de tratamento convencional.

Os POAs podem ser classificados como heterogêneo e homogêneo, levando-se em conta as fases reativas, ou ainda usando a metodologia da geração dos radicais de hidroxila, com variações entre a química, eletroquímica, sonoquímica ou fotoquímica. Para cada tipo de condições operacionais e tipos de poluentes, vai existir um tipo ou combinação mais eficaz de POAs (OLIVEIRA, 2018). Na Tabela 1 estão exibidos alguns exemplos de combinações destes sistemas homogêneos e heterogêneos.

**Tabela 1.** Combinações e sistemas de POAs.

<b>Sistemas</b>	<b>Com radiação</b>	<b>Sem radiação</b>
<b>Homogêneo</b>	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	O <sub>3</sub> /UV	Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	
<b>Heterogêneo</b>	Catalisador/UV	Catalisador/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	Catalisador/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	Catalisador/O <sub>3</sub>

**Fonte:** Adaptado de OLIVEIRA (2018).

Levando em consideração os sistemas heterogêneos, é importante destacar que os catalisadores a base de metais de transição têm os méritos de reservas abundantes, baixo custo, alta resistência à toxicidade, boa estabilidade térmica e longa vida útil (DONG et al., 2023).

### 3.3 Fotocatálise Solar Heterogênea

Muitas tecnologias foram desenvolvidas e são usadas atualmente para a eliminação

e remoção de contaminantes. Vários processos de métodos físicos, químicos e biológicos foram investigados para o tratamento de efluentes nas últimas décadas (CARDOSO et al., 2016; BELLIDO et al., 2019). Tanto é que estudos são focados especialmente em informações valiosas sobre poluentes orgânicos e microbianos, bem como as vantagens e desvantagens das tecnologias convencionais físicas, químicas e biológicas que são usadas para sua eliminação. Além disso, parâmetros operacionais, como dose do fotocatalisador, concentração inicial, pH da solução, intensidade da luz, oxigênio dissolvido, adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, fotólise direta e temperatura da reação, aparecem como objetos imprescindíveis de investigação (JABBAR e EBRAHIM, 2022).

Um dos métodos seguros e menos dispendiosos para a remoção de contaminantes é a fotocatalise solar, que é o uso da luz solar para produzir radicais hidroxila ( $\bullet$ OH) por fotocatalise e sua aplicação para remover poluentes da água. A aplicação de processos fotocatalíticos de purificação de água vem mostrando-se eficaz na degradação e mineralização dos compostos orgânicos utilizando o espectro UV solar e luz visível (DALHAT e AHMAD, 2022).

Assim, a fotocatalise heterogênea tem sido extensivamente investigada para a degradação de poluentes orgânicos de águas residuais. As vantagens notáveis do processo de fotocatalise heterogênea dependem de sua capacidade de produzir espécies reativas de oxigênio sob irradiação de luz visível/UV/solar (KARIM, KRISHNAN e SHRIWASTAV, 2022).

Dentro dos processos oxidativos avançados (POAs) existe uma técnica de remoção de impurezas orgânicas, que tem como base semicondutores (fotocatalisadores) e uso de luz, para gerar substâncias oxidantes e redutoras (MOLINARI et al., 2017; WANG et al., 2022), que vem se sobressaindo devido a sua versatilidade, eficácia, sustentabilidade e economia, a fotocatalise solar heterogênea. Pesquisas nessa área têm sido extensivamente estudadas nas últimas décadas (GUO et al., 2023; BRASILEIRO et al., 2018; RAMALHO et al., 2017; DAS e SRIVASTAVA, 2016).

Os catalisadores ou fotocatalisadores exercem demasiada importância no processo de fotocatalise solar heterogênea, no entanto, conforme os autores Karim, Krishnan e Shriwastav (2022), a estabilidade a longo prazo e o potencial de reutilização desses catalisadores são de grande preocupação nos dias de hoje, ainda pouco estudados. O potencial de reutilização, determinadas características de superfície para melhorar a

fotoestabilidade e a atividade do catalisador, bem como o efeito sinérgico entre os materiais constituintes, são variáveis vitais que são reportadas na literatura especializada e que devem ser levadas em conta na busca por um fotocatalisador eficaz e eficiente.

Na fotocatalise heterogênea, nanoestruturas de materiais semicondutores são bastante utilizadas, e um dos motivos é porque mediante facetas de engenharia são capazes de apresentar atividade fotocatalítica ultravioleta, visível e infravermelho próximo (ZHANG et al., 2022). Modificações de semicondutores usando diferentes abordagens, como engenharia de superfície, dopagem, sensibilização, acoplamento, além de nanopartículas heterogêneas suportadas e núcleo/casca são reportadas em detalhes na literatura (JABBAR e EBRAHIM, 2022).

Fotocatalisadores heterogêneos comuns, como os baseados no semicondutor  $\text{TiO}_2$  estão entre os mais empregados (SILVA et al., 2022; JABBAR e EBRAHIM, 2022). Além destes, os semicondutores  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{WO}_3$  aparecem comumente empregados (DALHAT e AHMAD, 2022). Existem alguns trabalhos de pesquisas sobre materiais compostos de ferro usados como catalisadores heterogêneos de fenton, incluindo magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), ferritas de espinélio, perovskitas e ferro valente zero (ZVI). Entre elas, ferritas tipo espinélio ( $\text{MFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Co}$ , entre outros) têm sido um dos materiais mais importantes e promissores (QIU et al., 2016; GUO et al., 2019).

Muitos trabalhos comprovaram a eficiência da utilização luz solar como fotoativador das nanopartículas magnéticas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , pois o material absorve grande fração do espectro visível, é de fácil separação e reutilização, quando levado em consideração sua característica magnética (SILVA, 2020).

Um dos aspectos interessantes da fotocatalise heterogênea é a possibilidade de utilização da luz solar para a ativação do catalisador, que reduz custos operacionais e promove o aproveitamento de uma energia limpa e que está à disposição na natureza. Existe muita disponibilidade de energia solar por metro quadrado, em países tropicais como o Brasil, valores entre 2,5 e 7,5 KWh, dependendo da estação do ano e da região do país (GARCIA et al., 2009).

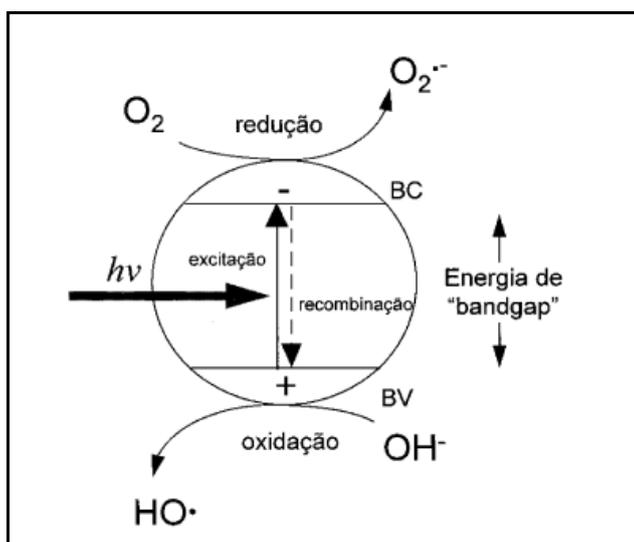
Pesquisadores têm demonstrado que a utilização da radiação solar na fotocatalise heterogênea implica em eficiência de remoções satisfatórias de esgotos sanitários, efluentes industriais e corantes (SILVA, 2016; CAHINO et al., 2019).

O sistema da fotocatalise, elétrons da banda de valência mudam para a banda de condução, ocasionando uma vacância na banda de valência e um excesso de elétrons na banda de condução, baseados na fotoexcitação dos semicondutores ocasionada pela incidência da luz solar ou por uma luz artificial. A velocidade depende de diversos fatores, sendo os principais, a área superficial de contato e a concentração do material (MORAIS, 2019).

O processo da fotocatalise heterogênea tem seu funcionamento baseado na irradiação de um fotocatalisador, um semicondutor inorgânico, no qual lacunas são geradas em sua banda de valência enquanto elétrons são elevados para a banda de condução, levando à formação de espaços mais ativos capazes de proporcionar reações de oxidação e redução na interface sólido/líquido, devido à absorção de energia pelos elétrons por conta do aumento de temperatura (SILVA, 2016).

Quando um semimetal recebe um estímulo de luz a ponto de desequilibrar sua órbita eletrônica, são gerados elétrons na banda de condução e lacunas na banda de valência, havendo conseqüentemente a possibilidade de reação da partícula semimetálica com outras partículas aceptoras como dos corantes e/ou oxigênio adsorvido, produzindo superóxidos. O radical  $\text{OH}\cdot$  que resulta é uma substância oxidante muito forte e pode causar a oxidação de boa parte dos corantes. Uma representação esquemática do processo de fotoativação de uma partícula do semicondutor é mostrada na Figura 1 (OLIVEIRA et al., 2020).

**Figura 1.** Esquema representativo da partícula de um semicondutor: BV = banda de valência e BC = banda de condução.



Fonte: OLIVEIRA et al. (2020).

Neste processo (Figura 1), os elétrons são excitados por meio da luz e são movidos da banda de valência para a banda de condução, decorrendo a geração de espaços oxidantes e redutores capazes de acelerar as reações químicas, mineralizando os compostos orgânicos. Quando isso ocorre, a região entre as duas bandas é chamada de *band gap* (OLIVEIRA et al., 2020).

O termo *band gap* é conceituado como a quantidade de energia necessária para que o elétron efetue a transição entre as bandas de valência e de condução. É neste processo que ocorre a formação de radicais hidroxila (OH•), causadores da degradação de compostos orgânicos, devido ao seu alto poder oxidante.

Alguns semicondutores incorporam apenas a radiação ultravioleta por possuírem elevada energia de *band gap*. Sendo assim, para melhorar a eficiência do processo fotocatalítico se faz necessário o desenvolvimento de materiais ou de modificações para que dificultem a recombinação do par elétron-vacância e aumentem a área superficial do catalisador, aumentando assim a adsorção na superfície do mesmo, etapa imprescindível para a fotodegradação, e não diminua a energia de gap do semicondutor (MORAIS, 2019).

Bellido et al. (2019) usaram a fotocatalise heterogênea na degradação do corante rodamina B, um corante resistente à fotodegradação natural. O trabalho fundamentou-se na síntese de um reator fotocatalítico utilizando uma placa de vidro jateada e onde o catalisador dióxido de titânio foi colocado. A eficiência do reator foi calculada em relação à descoloração da solução. O melhor desempenho foi obtido para uma solução de 7,80mg/L<sup>-1</sup> a pH 5.0 que foi tratada por 430 minutos conseguindo um valor de 97,84 % na descoloração.

Dias et al. (2018) por sua vez, utilizaram o processo de fotocatalise heterogênea (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV) em um reator tubular com o objetivo de pesquisar o tratamento de efluente industrial através de POAs do tipo fotocatalise heterogênea, com a finalidade de reuso de água na indústria ou para outros fins. A solução teste usada nos experimentos foi produzida em laboratório com o corante remazol preto B 133%, e os melhores resultados de degradação de corante foram obtidas quando utilizadas as concentrações de 200 mM de peróxido de hidrogênio e 0,5 g/L de dióxido de titânio.

Desta maneira, durante as últimas duas décadas, várias estratégias tais como acoplamento de semicondutores, incorporação de cocatalisador, uso de agentes de sacrifício, dopagem de íons metálicos e não metálicos e controle da morfologia, foram desenvolvidas para melhorar as propriedades dos semicondutores, a fim de aumentar sua atividade para

diferentes aplicações em fotocatalise verde, como conversão de energia, degradação, antibacteriano e assim por diante. O aprimoramento de materiais semicondutores ainda é uma área de oportunidade que precisa ser atendida, pois é necessário entender o mecanismo dos efeitos na estrutura eletrônica, cristalina e superficial, que movem o *gap* de energia para a região do visível, criam sítios ativos, aumentam a mobilidade do portador, melhoram as cargas fotogeradas e aumentam a separação de cargas, fatores que influenciam a eficiência do fotocatalisador (ALFARO-CRUZ, JUÁREZ-RAMÍREZ e TORRES-MARTÍNEZ, 2021).

### **3.4 Corantes**

A liberação de águas residuais carregadas de corantes de várias indústrias é uma grande ameaça para os seres humanos devido aos seus efeitos nocivos à saúde (NAWAZ et al., 2022). A Resolução CONAMA nº 357/2005 proíbe a presença de qualquer tipo de corante nas águas doces. Define que para águas salinas os corantes devem estar virtualmente ausentes, desta forma, os corantes não podem ser perceptíveis pela visão, olfato e paladar. Porém, a mesma resolução, não faz citação a respeito da quantidade de corante que pode ser encontrada para a classe das águas salobras.

Por toda a história, os corantes e os pigmentos foram objetos de atividades industriais. Os corantes como compostos orgânicos são, entre outros contaminantes, um dos produtos químicos mais utilizados e descartados em indústrias têxteis, de cosméticos, de papel e de couro e possuem a característica de absorver luz visível (HE et al., 2018).

Para conseguir decompor os corantes disseminados em efluentes, provenientes de águas residuais têxteis, requer importante tratamento ambiental envolvendo processos físicos, químicos e biológicos. O tratamento dos despejos que incluam corantes em sua composição, principalmente efluentes da indústria têxtil, o método da oxidação, é um importante ganho ambiental por se tratar de substâncias, dentre outros problemas, com potencial de toxicidade elevado (BELLIDO et al., 2019).

Os processos convencionais de tratamento de efluentes, em geral, não são capazes de remover as estruturas moleculares complexas dos corantes, principalmente os corantes reativos, devido à sua estabilidade e difícil biodegradabilidade. E a depender do processo utilizado, o seu tratamento pode gerar subprodutos mais nocivos do que o poluente original, entre outras dificuldades como a geração de grandes quantidades de lodos contaminados. Devido a estas complicações ambientais, novas técnicas têm sido estudadas para a

degradação ou estabilização destes compostos, além do enquadramento dos efluentes tratados na legislação para lançamento no corpo receptor e ser feito o reuso da água na própria indústria (TOMASSONI et al., 2019).

Os corantes são atualmente considerados uma das principais e alarmantes fontes de contaminação orgânica da água e são motivo de grande preocupação. As águas residuais de tinturas normalmente descarregadas de indústrias e estabelecimentos farmacêuticos tendem a degradar o ambiente aquático e representar uma séria ameaça aos organismos vivos. Os corantes, como os corantes azo, são tóxicos e carcinogênicos por natureza (PUNIA et al., 2020).

### **3.5 Azul de Metileno**

O azul de metileno é um corante aromático heterocíclico que apresenta coloração azul quando se encontra no estado oxidado e incolor quando está no estado reduzido (TOY, 2016; SCHÄFER, 2017).

O azul de metileno tem fórmula molecular ( $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ ), e é muito usado na indústria têxtil, derivado de anilina e usado principalmente para adicionar coloração em acrílico, lã, nylon, seda e algodão, é também categorizado como corante básico, que pertence à classe das fenotiazinas. Um dos aspectos dos corantes básicos é que são solúveis em água e acarretam cátions coloridos em solução, desta forma, são caracterizados como corantes catiônicos (LEAL et al., 2012; OLIVEIRA et al., 2020).

A nomenclatura do corante azul de metileno na química é cloreto de 3,7-Bis (dimentilamino) feniltianium ou ainda, cloridrato de metilamina. Esse corante catiônico quando se encontra em uma solução aquosa dissocia-se em ânion cloreto, e cátion azul de metileno, ocorrendo na forma de monômero em soluções aquosas de concentração inferior a  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  (SCHÄFER, 2017).

O azul de metileno provoca efeitos indesejáveis se ingerido ou inalado, sua ingestão pode produzir náusea, vômito, sensação de queimação e diarreia, já sua inalação pode causar dificuldades respiratórias, embora não seja perigoso, de acordo com a Ficha de Segurança dos Produtos Químicos - FISPQ (ABNT, 2019).

O corante azul de metileno é altamente degradado por ferritas quando em combinação com outros fotocatalisadores. A eficácia na degradação do azul de metileno varia em função das proporções dos fotocatalisadores como também dos tratamentos de temperatura, tanto antes do uso quanto no processo de preparação (CASBEER et al., 2012).

Monrroy-López et al. (2022) degradaram o corante AM através da fotocatalise utilizando ferrita de níquel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ). Os testes fotocatalíticos mostraram eficiências de degradação em torno de 60% para todas as amostras sendo o  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  uma boa alternativa para seu uso como fotocatalisador sob luz visível e sua recuperação magnética.

Oliveira et al. (2020) degradaram através de fotocatalise o corante azul de metileno após a adição do catalisador  $\text{SnSrO}_3$ . Os resultados das amostras que usaram o catalisador dopado 1% mol de Ca, apresentaram uma efetividade média de remoção de corante em torno de 90%. Os materiais utilizados na atividade fotocatalítica foram avaliados em função da temperatura de tratamento térmico.

Gaikwada et al. (2019) utilizaram as ferritas de  $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Co}_x\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (com x variando de 0,0 a 0,5) que foram sintetizadas pelo método de autocombustão sol-gel usando ureia como combustível. O estudo do desempenho fotocatalítico das ferritas Ni-Cu substituídas com  $\text{Co}^{2+}$  foi realizado sob luz solar direta e visível para degradar o corante AM. O aumento na porcentagem de degradação foi observado com a substituição de  $\text{Co}^{2+}$  tanto no visível quanto no solar. O catalisador mostrou-se mais eficiente à luz solar com 91% de degradação de AM em 120 min.

Lassoued e Li. (2020) usaram diferentes composições de ferritas de espinélio  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (x=0, 0.2, 0.5, 0.8 e 1) na degradação do poluente orgânico azul de metileno através de atividade fotocatalítica sob irradiância de luz visível. O fotocatalisador ferrita de níquel obteve a maior taxa de degradação, 79% após 150 minutos, enquanto  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , compostos de  $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  e  $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  produziram uma taxa de decomposição de 41%, 52%, 59% e 74%, respectivamente.

Cahino et al. (2019) utilizaram catalisadores baseados na combinação de óxido de zinco e óxido de cobre ( $\text{ZnO}/\text{CuO}$ ) para a degradação do corante azul de metileno por meio de catálise heterogênea combinada com radiação solar, e obtiveram a eficiência de remoção em 93% de azul de metileno, com corante na concentração de 20 mg/L.

Gupta et al. (2020) sintetizaram ferritas mediada por surfactante ( $\text{MFe}_2\text{O}_4$ : M= Co, Ni, Cu, Zn) usando o método de co-precipitação-oxidação. Esses nanocatalisadores foram estudados para a degradação fotocatalítica de corantes orgânicos em um sistema UV-C/ $\text{H}_2\text{O}_2$  de 32W. Todas as quatro ferritas mostraram uma excelente taxa de degradação do corante na faixa de 2,065–2,417  $\text{min}^{-1}$  em pH neutro. Na condição otimizada, verificou-se que o NiF degradou 89% do corante AM no intervalo de 1 minuto de irradiação UV. Uma remoção de

40% de carbono orgânico total (COT) foi registrada após 5min de reação de degradação, que aumentou para 60% após 50min. O fotocatalisador mostrou-se eficiente na presença de alta concentração de sais. Os autores concluíram que esses fotocatalisadores são altamente adequados para a remediação de efluentes contaminados por corantes.

Dessa maneira, a partir dos trabalhos reportados pode-se destacar a importância para estudos voltados à ferritas do tipo espinélio, como as ferritas Ni-Zn pura e dopada com 0,3 de  $\text{Cu}^{2+}$  usadas na degradação do corante AM, pois são estruturas favoráveis em termos de remoção de cor e concentração do corante.

### 3.6 Nanoferritas Magnéticas

Com base no conjunto de informações apresentadas até aqui, uma corroboração geral dentro da contextualização é a de que, na área de fotocatalise, é relatado o passo a passo de uma metodologia de pesquisa que descreve ferramentas analíticas para inferir os mecanismos de reação, a via de reação, a cinética e a aplicação de várias técnicas para os campos da fotocatalise homogênea e heterogênea. Diferentes fotocatalisadores podem ser usados para sistemas fotocatalíticos homogêneos (foto-Fenton e foto-Fenton-like) e heterogêneos (como ZnO e  $\text{TiO}_2$ ) para remoção de contaminantes de águas residuais (DALHAT e AHMAD, 2022).

Entretanto, deve-se ainda acrescentar que, no campo da fotocatalise heterogênea, uma importante classe de materiais sólidos que possuem vantagens consideravelmente relevantes, são àqueles constituídos por nanopartículas magnéticas, tipo ferritas espinélios, por poder ser mais facilmente recuperadas de um meio reacional e pela potencial estabilidade para reutilização. Estes materiais têm propriedades adequadas para diversas aplicações na área de energias renováveis, principalmente quando obtidas por métodos de síntese que oferecem os méritos de simplicidade, rapidez, eficiência, reprodutibilidade, como a reação de combustão (DANTAS et al., 2021).

Ao longo das últimas décadas diversos pesquisadores seguiram com seus estudos objetivando compreender e explorar completamente os vários meios de tratamentos eficazes destinados para água contaminada e as águas residuais, que sejam eficientes e econômicos. Dentre esses meios de tratamento, o potencial de vários tipos de nanopartículas e suas derivações no tratamento de água contaminada estão sendo amplamente explorados devido às vantagens inerentes às nanopartículas (PUNIA et al., 2020).

A nanotecnologia lida com partículas de tamanhos muito pequenos (1–100 nm) de diferentes tipos de materiais (ZHANG et al., 2013). Numerosos tipos de nanopartículas como: à base de carbono, semicondutoras, de cerâmica, poliméricas, metálicas e magnéticas, entre outras, são amplamente testadas para confirmar sua aplicabilidade como potenciais candidatas para tratamento de águas residuais contaminadas.

As nanoferritas são categorizadas como um tipo de nanomateriais, e tem sua classificação por meio de duas qualidades, são as ferritas duras e as ferritas moles, que dependem do grau de sua coercitividade magnética para serem classificadas desta maneira, e reforçam seu vasto uso no tratamento de água contaminada, conforme citado por Punia et al. (2020).

Um dos tipos de nanomateriais, os semicondutores, tratam ou eliminam resíduos não biodegradáveis provenientes de industriais. Eles vêm sendo pesquisados para que possam dar um fim ecologicamente correto, principalmente em materiais que são descartados de forma incorreta no meio ambiente (OLIVEIRA, 2020). Um material que vem sendo aplicado como adsorvente para a remoção de corante no tratamento de águas residuárias é a nanopartícula magnética, pois possui alta capacidade de adsorção, baixo custo e forte caráter magnético (MELO, 2016). As nanopartículas de ferritas espinélio são materiais magnéticos de menor preço e são estáveis em várias circunstâncias. Podem ser recuperadas mais facilmente e recicladas para uso como catalisador no tratamento de águas residuais (MANOHAR, 2022).

As ferritas por apresentarem características magnéticas têm boa eficiência quando são utilizadas como catalisadores em seu estado puro, no entanto, quando usadas como fotocatalisadores compostos, e ainda junto a outros oxidantes, por exemplo o peróxido de hidrogênio, sua eficiência na degradação dos contaminantes pode ser aumentada (CASBEER et al., 2012).

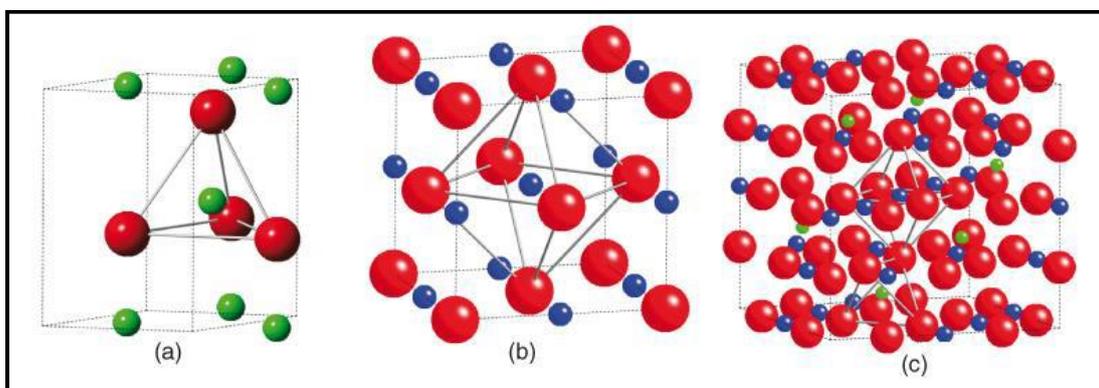
As ferritas são obtidas quando o átomo de ferro bivalente na magnetita é substituído por outro átomo de metal de transição. A fórmula para magnetita é  $\text{Fe}^{2+}\text{OFe}_2^{3+}\text{O}_3$  e para ferritas, a fórmula é  $\text{M}^{2+}\text{O}\cdot\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_3$ , (ou pode-se descrever como  $\text{MO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). O íon metálico substituído e sua proporção decidem as propriedades resultantes do material (CHAHAR et al., 2022), além disso, podem, por exemplo, melhorar suas propriedades catalíticas e magnéticas. Aqui, M é qualquer metal de transição, por exemplo, Ni, Zn, Cu, Co, Mn, Mg, Ca, Ba, Li, Cr, entre outros.

Numa visão ampla, as ferritas são consideradas materiais muito importantes, e isto se deve às boas e eficientes propriedades inerentes, como boa estabilidade térmica e química, magnetismo e alta resistividade. As ferritas têm aplicações em muitas áreas distintas, como na fabricação de ímãs permanentes (MIĆIĆ et al., 2023; BOLLERO e PALMERO, 2022), dispositivos de armazenamento de informações (AKHTAR et al., 2021), como catalisador e fotocatalisador (DANTAS et al., 2021; GHASEMI et al., 2022) e entrega magnética de drogas (JERMY et al., 2022).

As propriedades das ferritas dependem de vários fatores, como método de síntese (DANTAS e COSTA, 2021); temperatura de sinterização (JI et al., 2022), distribuição de cátions, composição química e dopagem (LEAL et al., 2021), vazios de tamanho de grão, entre outros. No entanto, o tamanho das partículas e a distribuição de cátions decidem as propriedades físicas das ferritas (CHAHAR et al., 2022).

Ademais, as ferritas são formadas por uma mistura de óxidos metálicos, em que 70% de sua constituição total é formada por óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), e sua estrutura é classificada em espinela, granada e hexagonal. As ferritas do tipo espinélio possuem em sua composição íons de diferentes estados de oxidação, tanto em sítios tetraédricos (Figura 2(a)) quanto em octaédricos (Figura 2(b)) e em célula unitária contendo sítios tetraédricos e octaédricos como ilustrado na Figura 2(c) (PONTES et al., 2020). Cada célula unitária de ferrita de espinélio é composta por 24 íons metálicos e 32 íons de oxigênio distribuídos com base nos locais de coordenação tetraédricos e octaedros (QU et al., 2019).

**Figura 2.** Estrutura de ferrita do tipo espinélio: (a) sítios tetraédricos, (b) sítios octaédricos, (c) célula unitária contendo sítios tetraédricos e octaédricos.



Fonte: Adaptado de MELO, 2017.

Estes materiais compósitos à base de metal geralmente exibem alta eficiência para atender às cobiçadas características magnéticas e dielétricas (ELMAHAISHI et al., 2022).

As nanoferritas do tipo espinélio, são materiais que possuem estabilidade térmica e química, sendo bastante vantajosas por apresentarem baixo custo, serem de fácil processamento, e contêm propriedades magnéticas apreciáveis, baixa perda dielétrica e elevada resistividade elétrica (KALAM et al., 2018), possuindo excelentes propriedades eletromagnéticas (XIE et al., 2022).

Diferentes tipos de nanopartículas oferecem vantagens específicas dependendo de sua composição, características físicas, químicas, elétricas, magnéticas e estruturais, segundo Kesava, Moorthi e Raja (2016). Possuem ampla aplicação tecnológica, tais como: produção de sensores eletrônicos, dispositivos de memória, gravação magnética, portadores de drogas na biomedicina, dispositivos de ressonância magnética, ferrofluido e como catalisadores. As nanopartículas magnéticas de ferrita espinélio chamam mais atenção devido às suas propriedades características como propriedades catalíticas, ópticas, magnéticas e elétricas. Por exemplo, cita-se os trabalhos seguintes que endossam as boas propriedades apresentadas por diferentes ferritas.

Nimisha et al. (2022) reportaram que ferritas de Ni-Zn são de grande interesse na comunidade de pesquisa devido às suas propriedades ópticas, magnéticas, elétricas e catalíticas especiais. Estas ferritas podem atuar como um excelente fotocatalisador devido ao seu *band gap*. A propriedade fotocatalítica da ferrita  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0; 0,5; 1$ ) foi investigada na degradação do corante fluoresceína sob irradiação solar, sendo que a amostra  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  apresentou a melhor eficiência de fotodegradação entre as séries estudadas.

Zhang et al. (2023) utilizaram para redução de Cr aquoso uma nova classe de catalisadores a base de ferrita de zinco ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@ \text{ZnIn}_2\text{S}_4$ ), responsivos a micro-ondas (MW), os quais exibiram alta atividade catalítica. Aquele com a razão molar de 1:3 levou a uma redução de 100% Cr (VI) em 15 min em uma solução com concentração de Cr (VI) tão alta quanto 100 mg/L, que é superior nos casos de usar outros fotocatalisadores relatados anteriormente. Mais significativamente, os catalisadores utilizados exibiram uma excelente capacidade de redução de Cr (VI) mesmo em um valor de pH tão alto quanto 6, próximo ao de efluentes industriais, demonstrando sua grande viabilidade, sendo candidatos promissores para redução catalítica de alta eficiência de Cr (VI) em efluentes.

Dinesh et al. (2022) sintetizaram nanopartículas de ferritas de  $\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Ce}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  ( $x = 0,0; 0,3$  e  $0,5$ ) que foram analisadas sob irradiação de luz visível pela degradação de uma solução aquosa de vermelho do Congo e laranja reativo 16, sendo que a amostra

$Mn_{0.5}Zn_{0.5}Ce_{0.3}Fe_{1.7}O_4$  apresentou maior porcentagem de degradação de 97,25% e 98,42%, respectivamente, do que outras composições em 120 minutos com maior faixa de absorção de luz visível. Esses desempenhos expõem que esses nanomateriais são apropriados para aplicações de alta frequência.

Nawaz et al. (2022) sintetizaram um fotocatalisador de luz visível à base de ferritas ternárias  $Fe_2Zn_{0.5}Cu_{0.5}O_4$ -CM em que o *band gap* foi de 2,57 eV, que fica na faixa visível do espectro eletromagnético. As ferritas binárias fotocatalisadoras  $Fe_2CuO_4$ -CM e  $Fe_2ZnO_4$ -CM dos metais selecionados apresentaram menor eficiência fotocatalítica que as ferritas ternárias. Foi alcançado 94% de eficiência de degradação para o corante Rodamina B (RB) em condições otimizadas de concentração inicial do corante (40 ppm), dosagem do catalisador (0,7 g), pH 8 e tempo de contato de irradiação solar de 125 min. A degradação máxima (96%) do corante laranja de metila (MO) ocorreu em pH 6, em condições otimizadas semelhantes às do corante RB, podendo assim serem considerados eficientes entrantes para a descoloração de efluentes industriais.

Liang et al. (2020) em um estudo pioneiro usaram  $ZnFe_2O_4$  e conseguiram a redução fotocatalítica de urânio (VI) em águas residuais induzida por luz visível. A eficiência é demonstrada pela alta remoção de 98% com pequena dosagem do catalisador de 0,2 g/L em uma irradiação com tempo de 60 min. Além disso, as ferritas de zinco possuem boa estabilidade, reciclabilidade e separabilidade magnética, características que tornam um fotocatalisador promissor para remediação ambiental.

Kalam et al. (2018) utilizaram nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto ( $CoFe_2O_4$ ) para degradação de azul de metileno com  $H_2O_2$  pela luz visível. Os resultados indicaram que o catalisador foi mais ativo para o sistema da fotodegradação rápida do corante azul de metileno, no seu tipo foto-Fenton, e só foi possível devido ao *band gap* óptico estimado em 2,65 eV. Os autores concluíram que a porcentagem de eficiência de degradação aumenta até 80% após 140 minutos.

Qu et al. (2019) sintetizaram e usaram um compósito ( $NiFe_2O_4/SiO_2$ ), onde a maioria das amostras de  $NiFe_2O_4$  apresentaram excelentes fases cristalinas e forte magnetismo. A maior eficiência de degradação alcançou 72,80% na condição neutra e a estabilidade catalítica do compósito foi avaliada através de testes de reciclagem nas condições de reação otimizadas e após cada reação. Nos resultados da reciclagem foi possível verificar claramente que a estrutura de poros do catalisador não mudou significativamente após três

ciclos, indicando que a partícula do catalisador é extremamente estável e tem o potencial de uso repetido.

Sohail et al. (2018) sintetizaram nanocompósitos de  $\text{TiO}_2/\text{CNTs}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e aplicaram para a degradação do azul de metileno sob irradiação de luz UV. O catalizador foi facilmente reciclado pela aplicação de um campo magnético devido à presença de ferritas como a de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . O resultado apresentou uma taxa de degradação do azul de metileno de 96% e mesmo após a fotodegradação os nanocompósitos ainda possuíam propriedades magnéticas e puderam ser facilmente coletados.

Wang et al. (2019) sintetizaram nano-heterojunções  $\text{SnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , fotocatalisadores não tóxicos, facilmente recuperáveis, desejável para o tratamento de águas residuais, e degradaram a tetraciclina sob luz visível. Os resultados apresentaram desempenho fotocatalítico com eficiência de remoção de 93,2% e a DQO do efluente farmacêutico real diminuiu 77,5% usando apenas 30 mg, o equivalente a 5%  $\text{SnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  em 100 mL do produto farmacêutico real, em 12 horas, indicando grande potencial na indústria de tratamento de água poluída.

Logo, notoriamente, estudos que utilizam estruturas de ferritas exercem um importante papel, pois estes materiais possibilitam condições favoráveis em relação a aspectos esperados, como remoção de cor e concentração de corantes como o AM.

### **3.7 Métodos de Sínteses**

Na atualidade, têm sido pesquisados os processos de sínteses que sejam ambientalmente sustentáveis, mais econômicos, que permitam o controle das propriedades dos materiais e tenham fácil reprodução.

A partir de cada método, propriedades estruturais dos materiais sintetizados tais como forma do retículo cristalino, agregação dos cristais e propriedades termogravimétricas, são dependentes das condições empregadas (SILVA et al., 2020).

Nanopartículas como as nanoferritas magnéticas são descritas de fácil separação, pela possibilidade de serem resgatadas e reutilizadas ao final do processo, sem perdas significativas de suas propriedades, reduzindo os custos na operação (PUNIA et al., 2020).

No processo de síntese das nanoferritas, os nanomateriais são replicados com no mínimo dois elementos, e apresentam propriedades diferentes na sua composição, tanto de forma física quanto química (SERAFIM et al., 2014; CASBEER et al., 2012).

O composto formado por materiais magnéticos, pode ser recuperado e reutilizado em um novo processo. Quando se encontram unidos, estes componentes consistem em um compósito com propriedades com poucas chances de serem obtidas se fossem somente de uma substância pura. Suas proporções reduzidas conferem a eles uma série de características físico-químicas peculiares que os fazem diferenciados dos demais materiais, podendo ser aplicados em diversas áreas (PUNIA et al., 2020).

Para reproduzir as combinações dos elementos químicos que podem ser aplicados na preparação dos nanomateriais, existem diversos métodos de sínteses que apresentam as características necessárias para formar a estruturação das nanoferritas que podem ser usadas no campo da fotocatalise (SILVA et al., 2017).

A busca vai além da síntese destes compósitos para o tratamento dos efluentes industriais, procura-se igualmente por métodos mais eficazes e eficientes para os catalisadores, uma vez que tem-se como meta o desenvolvimento de meios menos agressivos de produzir estes materiais, para assim incorporar valor mais sustentável, e adequar-se no viés da química verde.

As sínteses mais usuais ocorrem utilizando métodos como o hidrotérmico, sol-gel, Pechini ou precursores poliméricos e por reação de combustão, sendo que este último apresenta um conjunto de vantagens que o diferencia dos demais.

O processo hidrotérmico é uma forma bem-sucedida de produzir nanopartículas de alta cristalização e amostras de pó fracamente aglomeradas. A temperatura necessária durante a reação é muito mais baixa do que outros métodos de síntese (PUNIA et al., 2020).

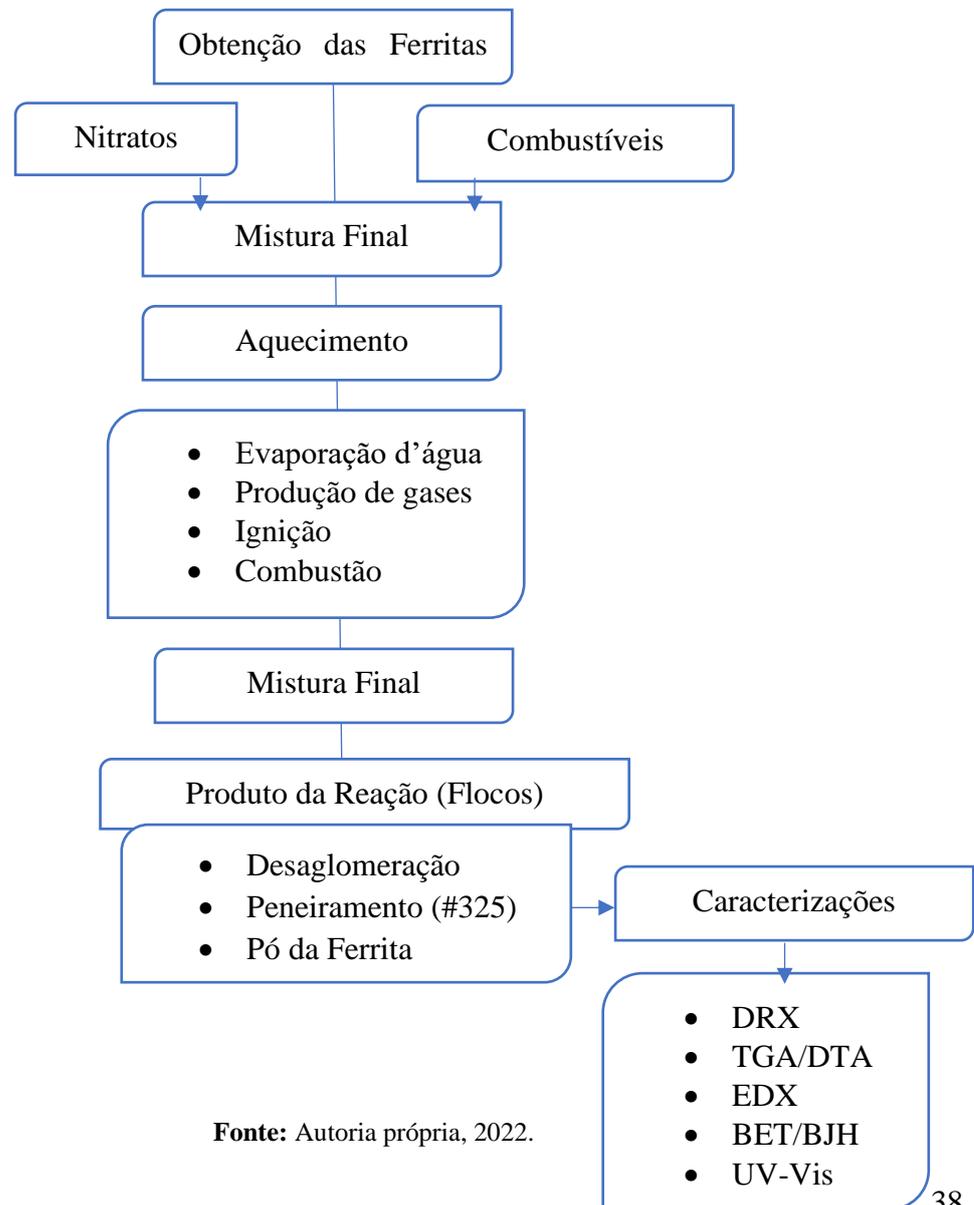
O método de sol-gel e citrato envolvem a adição de precursores de metal e ferro, junto com ácido cítrico, para formar um gel. O tempo de sinterização é normalmente variado e testado para estudar a formação (transição de fases) da fase ou fases desejadas e, conseqüentemente apresentarem boas propriedades para a aplicação requerida. A temperatura e o tempo vão mostrar também o tamanho do cristalino que vão interferir na área superficial do material. (CASBEER et al., 2012).

O método Pechini ou método dos precursores poliméricos utiliza uma mistura de reagentes de óxidos metálicos e carbonatos em proporções definidas no processo de fabricação de óxidos ou materiais cerâmicos com propriedades dielétricas a calcinação, produzindo pós-cerâmicos e filmes finos (PECHINI, 1967).

### 3.7.1 Método Reação de Combustão

O processo de síntese das nanoferritas vêm se manifestando como uma nova fronteira para obter-se cerâmicas com alto desempenho. O método por reação de combustão tem demonstrado ser muito vantajoso por ser rápido para sua obtenção, ter baixo consumo energético no decorrer da síntese, ser simples na elaboração, e com custo relativamente baixo, fácil de se repetir o método da fabricação de pós-cerâmicos, além da possível produção em escala piloto (DANTAS, LEAL e COSTA, 2021). Na Figura 3 está ilustrado um fluxograma do processo de síntese por reação de combustão.

**Figura 3.** Fluxograma do processo de síntese de materiais pelo método reação por combustão.



A reação de combustão consiste na reação exotérmica que ocorre entre a combinação de nitratos metálicos com um combustível promovendo a obtenção do pó cerâmico. O processo se baseia no princípio da reação exotérmica, e se auto sustenta propiciando a obtenção do produto final em um curto intervalo de tempo. As condições da reação podem ser controladas ajustando a quantidade do combustível e controlando a temperatura. O produto resultante, é um pó cerâmico puro quimicamente, de alta cristalinidade e homogêneo.

Existem muitas outras vantagens do método através da síntese por reação de combustão aquosa. Este método tem sido utilizado na obtenção de diversos materiais, principalmente na manipulação de pós nanométricos de nanoferrita, com elevada área superficial e alto grau de pureza. Pode-se citar ainda que o método é autossustentável. Após o início da reação, há cristalização e formação de pós em um curto período, quando alcança altas temperaturas e à formação de uma quantidade minimizada de resíduos (COSTA e KIMINAMI, 2012).

Ferreira et al. (2017) prepararam compósitos magnéticos de ferrita de zinco ( $ZnFe_2O_4$ ) com óxido de zinco (ZnO), pelo método de síntese reação de combustão. Os autores concluíram que o compósito produzido apresentou eficiência considerável para fotodegradação do azul de metileno em meio aquoso.

Dantas et al. (2021) sintetizaram a ferrita  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  por reação de combustão com o forte diferencial de sua produção em escala piloto de 200 g/batelada. As caracterizações procedidas no trabalho validaram as boas propriedades da nanoferrita obtida, sendo ideal para aplicações em áreas como na catálise heterogênea, absorvedores de radiação eletromagnética e biomateriais.

Bessy et al. (2022) fabricaram com sucesso pelo processo de combustão nanopartículas de ferrita de magnésio e zinco ( $Mg_{0,8-x}Zn_xFe_2O_4$ , onde  $x = 0,2, 0,4$  e  $0,6$ ) para testes na degradação fotocatalítica. A partir do espectro ultravioleta, foi calculado o *gap* óptico que variou de 5,6 a 4,6 eV. Os estudos fotocatalíticos exibiram atividade melhorada que foi fortemente influenciada pelo *doping* com zinco. A degradação fotocatalítica revelou que as nanopartículas funcionam como um catalisador perfeito para degradar o corante azul de metileno e água residual de tingimento têxtil sob luz ultravioleta, revelando assim seu uso potencial em poluentes orgânicos.

Dessa maneira, pode-se dizer que o método de síntese por reação de combustão demonstra as vantagens inerentes, ser de baixo consumo energético e de elaboração simples, é de suma importância para estudos voltados a ferritas do tipo espinélio.

### **3.8 Ferramentas Estatísticas para Planejamentos Experimentais**

O planejamento de experimentos é um método que relaciona técnicas matemáticas e estatísticas usada para o planejar e aperfeiçoar os arranjos experimentais de forma eficiente, balanceados e econômicos, a partir dos quais é possível obter a maior precisão estatística possível na resposta e o menor custo ao otimizar um processo.

Dentre os diversos tipos de planejamento experimental, o delineamento fatorial completo é uma combinação dos fatores experimentais, planejadas para que cada variável independente seja experimentada em igual número de vezes em cada um de seus níveis. E se destaca por possibilitar a avaliação dos efeitos das variáveis, etapa importante para a compreensão dos processos que estão sendo monitorados em um determinado sistema, são consideradas ferramentas poderosas e que podem ser úteis a fim de se alcançar objetivos específicos (BOX, 2007; CAHINO, 2019).

Com o uso da metodologia de superfície de resposta é possível analisar a significância estatística do modelo de regressão da resposta, em razão das variáveis estudadas e representá-las com gráficos. Já a otimização multivariada é uma técnica satisfatória e amplamente empregada quando se pretende considerar mais de uma variável e suas inter-relações. Dessa forma, esses exemplos de planejamento fatorial merecem destaque pois permite que sejam avaliados de forma simultânea o efeito de grandes números de variáveis, a partir de um número limitado de ensaios (PERALTA-ZAMORA et al., 2005; MONTGOMERY, 2013).

Outro tipo que de planejamento experimental bastante usado é o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), é constituído por três partes: cúbica (fatorial), axial ( $\alpha$ ) e central, consiste na obtenção de um modelo matemático representativo em termos dos principais parâmetros que representam dentro de um nível de confiança certos fenômenos, utilizando o mínimo possível de experimentos. Assim, se permite o uso de métodos estatísticos para analisar os dados obtidos, o que irá resultar em objetividade científica das conclusões (CALADO e MONTGOMERY, 2003). A vantagem desse tipo de planejamento está na flexibilidade e na capacidade de poder realizar diferentes variações entre os fatores

estudados, permitindo a sua utilização em diferentes regiões de interesse experimental e da região de operação (MENDONÇA, 2012).

O uso de planejamentos experimentais tem sido bastante aplicado nas pesquisas envolvendo tratamento de efluentes pois permitem fazer a relação entre as variáveis interferentes aos experimentos fotocatalíticos e conseguir otimização nos processos.

Silva et al. (2020) utilizaram o planejamento experimental do tipo fatorial  $2^3$ , para avaliar a toxicidade de dois efluentes, sendo um modelo e outro real, de uma indústria têxtil, utilizando sementes de alface *Lactuca Sativa L.*, antes e depois do tratamento dos efluentes usando o processo foto-Fenton. E concluíram que, a partir do planejamento fatorial, demonstrou-se que o processo foto-Fenton utilizando radiação solar aplicado a um efluente têxtil modelo e real, respectivamente, resulta num efluente tratado com baixa toxicidade.

Barros et al. (2020) caracterizaram a casca de amendoim em sua forma natural e utilizaram como adsorvente para remoção de cor do corante azul de metileno a fim de possibilitar uma alternativa viável, e de baixo custo para o tratamento de efluentes da indústria têxtil utilizando o planejamento fatorial de três fatores ( $2^3$ ) com três repetições no ponto central. O bom ajuste do modelo proporcionou melhor precisão e confiabilidade dos dados experimentais realizados, e permitiu observar os fatores e os níveis mais influentes na operação de adsorção. A casca de amendoim obteve percentual de remoção de cor superior a 90% em todos os ensaios.

Martins et al. (2017) usaram a metodologia de superfícies de resposta, através do planejamento fatorial Box-Behnken, para analisar e otimizar a influência das condições operacionais através das variáveis, velocidade de agitação, frequência dos pulsos, espaço existente entre os eletrodos, sobre a remoção da demanda química de oxigênio (DQO) do efluente têxtil, visando à máxima remoção. O planejamento experimental demonstrou ser uma ferramenta simples e prática ao planejar os experimentos, e ainda permitiu a avaliação do efeito dos parâmetros (velocidade de agitação, frequência dos pulsos e o espaço existente entre os eletrodos) e suas inter-relações na remoção da demanda química de oxigênio do efluente. O modelo matemático que foi construído mostrou-se válido para prever a resposta, levando-se em conta o intervalo de valores das variáveis interdependentes estudadas.

A metodologia de superfície de resposta tem sido amplamente utilizada na modelagem e otimização de resíduos industriais e urbanos tratamentos de água. Os autores Lucena et al. (2018) usaram o planejamento experimental do tipo (DCCR) na otimização do

processo de foto-Fenton utilizando radiação solar para degradação de lixiviados de aterros sanitários, onde concluíram que, com o uso dos planejamentos fatoriais DCCR, foi possível obter as condições ótimas do processo foto-Fenton na remoção da matéria orgânica presente no lixiviado, uma vez que os resultados experimentais estavam em concordância com o modelo gerado a partir do planejamento estatístico.

Tomassoni et al. (2019) avaliaram a otimização do processo de eletrocoagulação através do método estatístico do tipo DCCR, considerando como principais parâmetros o pH inicial e a intensidade de corrente em função da remoção dos corantes do efluente têxtil sintético. O método estatístico usado demonstrou ser uma simples e prática ferramenta no planejamento dos experimentos, e ainda foi possível a avaliação do efeito das variáveis independentes e suas interrelações, na remoção de 85,3% dos corantes do efluente. Além do mais, com o uso do modelo matemático também foi possível ser útil a execução de previsões, em relação à degradação dos corantes do efluente têxtil no intervalo de valores das variáveis independentes estudadas.

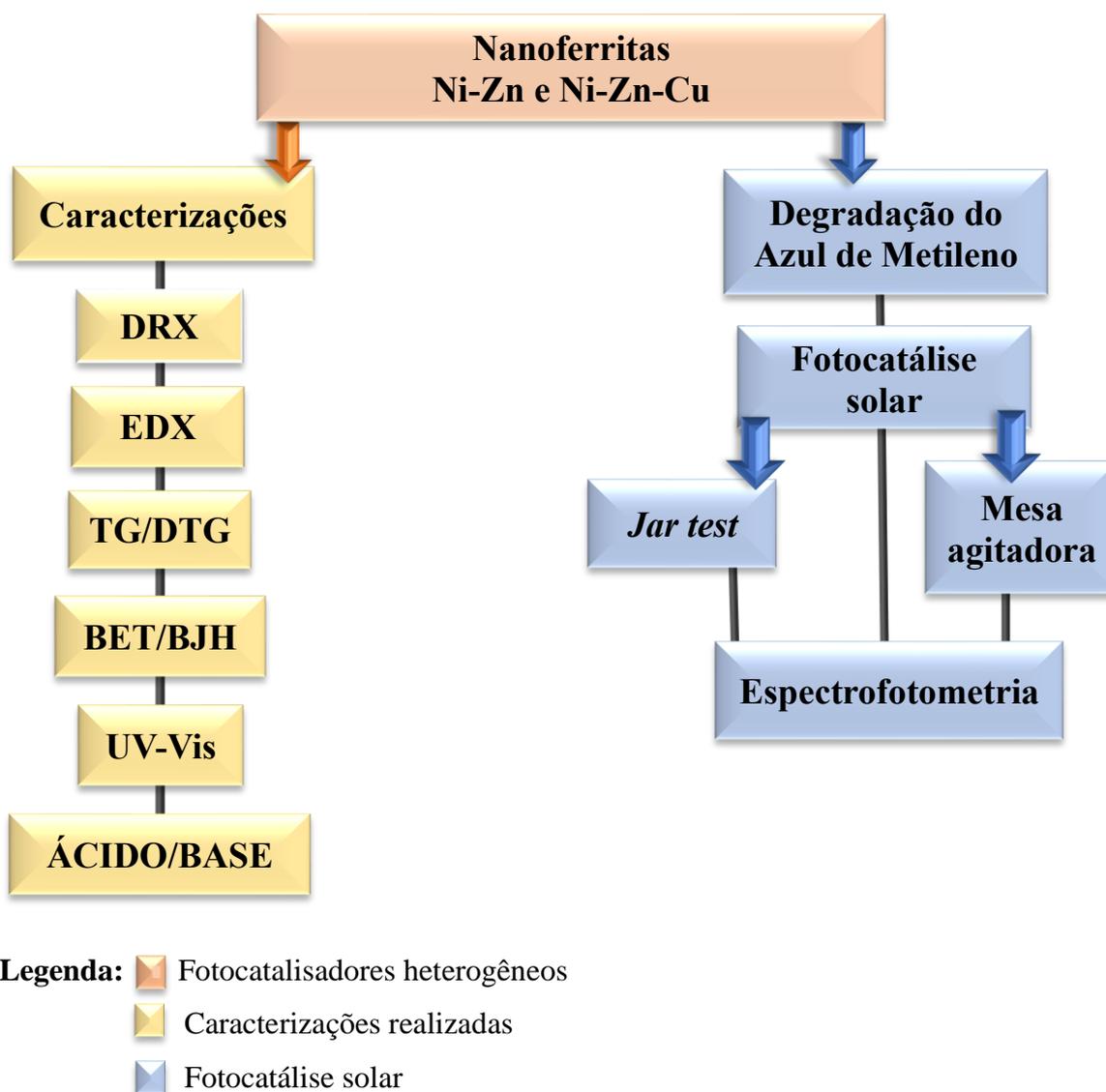
Cahino et al. (2019) utilizaram o planejamento experimental do tipo (DCCR) analisando as concentrações das variáveis independentes,  $H_2O_2$ , azul de metileno, o tempo de exposição à radiação e o pH para conseguir a degradação do corante azul de metileno por meio de fotocatalise heterogênea combinada com radiação solar. O desenho experimental mostrou que o catalisador calcinado a 500 °C exibiu a maior eficiência de 93% remoção do corante azul de metileno.

Diante dos trabalhos reportados, pode-se dizer que as ferramentas estatísticas para planejamentos experimentais são de suma importância para estudos voltados a ferritas do tipo espinélio ou ferritas NiZn pura e a dopada com 0,3 de  $Cu^{2+}$  usadas na degradação do corante AM, pois trazem a utilização de parâmetros a fim de encontrar o ponto ótimo para aprimorar processos, e a combinação de tais variáveis é determinante para eficiência em termos de remoção de cor e concentração do corante AM, o que beneficia a fotocatalise heterogênea solar.

#### 4. MATERIAL E MÉTODOS

Na Figura 4 está ilustrado um fluxograma representativo das etapas seguidas no desenvolvimento metodológico do trabalho, tanto em relação as caracterizações quanto ao uso de nanoferritas do sistema  $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (sendo  $x = 0,0; 0,1; 0,2$  e  $0,3$  mol de dopagem com  $\text{Cu}^{2+}$ ) para testes de eficiência na degradação do corante azul de metileno, usando a fotocatalise solar heterogênea.

**Figura 4.** Fluxograma representativo do desenvolvimento metodológico do trabalho.



O desenvolvimento experimental deste trabalho compreendeu 2 (duas) etapas distintas, a etapa 1 foi dividida em 2 fases de testes e etapa 2 também dividida em 2 fases de testes. As etapas ocorreram como descritas a seguir.

#### 4.1 Etapa 1: Teste Preliminar e Caracterização das Nanoferritas

As amostras utilizadas de nanoferritas Ni-Zn pura e dopadas com concentrações de  $\text{Cu}^{2+}$  variando entre  $0 \leq x \leq 0,3$  mol, foram produzidas por reação de combustão (DANTAS, 2012) no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC). Após o recebimento das 4 (quatro) amostras ( $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ni}_{0,4}\text{Cu}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ni}_{0,3}\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  e  $\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) procedeu-se com testes exploratórios na fotocatalise solar heterogênea, sendo selecionadas para caracterizações aquelas que, frente a um planejamento experimental aplicado, apresentaram maiores eficiências.

Na fase 1 ocorreram testes exploratórios, por meio de *jar test*, utilizando as 4 amostras de nanoferritas como fotocatalisadores para analisar e comparar o desempenho na fotocatalise solar heterogênea. As amostras testadas foram as nanoferritas de níquel-zinco pura ( $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ), e nanoferritas de níquel-zinco dopada com 1, 2, e 3% de íons de cobre ( $\text{Ni}_{0,4}\text{Cu}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ni}_{0,3}\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  e  $\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ). As nanoferritas foram nomeadas de NiZn; NiZnCu0,1; NiZnCu0,2; NiZnCu0,3.

Já na fase 2 foram realizadas caracterização estrutural (DRX), para confirmação das fases presentes nas amostras; térmica (TG), para investigar a estabilidade; química (EDX) para confirmar os elementos componentes; textural (BET/BJH), para medir o tamanho de partículas e área superficial; e óptica (UV-Vis) para obter os espectros de absorção e o *band gap*; além de medidas ácido-base (pH), objetivando estimar o tipo de sítios químicos ativos presentes nas amostras.

##### 4.1.1 Fase 1 - Testes Fotocatalíticos Exploratórios em Jar test

Os testes exploratórios foram realizados utilizando um *jar test* marca SP LABOR, em que foram analisados 06 pontos amostrais, de acordo com a capacidade do equipamento, conforme encontra-se demonstrativamente ilustrado na Figura 5. Foram executados os testes exploratórios para acompanhamento da degradação do corante AM em função das variáveis que influenciam o processo. O efluente sintético foi preparado em laboratório utilizando o corante AM da marca Synth.

Em cada *becker* foram adicionados 300 mL da solução do efluente sintético com AM, sendo a concentração inicial de 10 mg/L, pH 3,0 e variações nos valores de fotocatalisador (amostras do  $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Estes foram expostos

a radiação solar por um período de 2 horas, em que foram aproveitados os horários de maior incidência solar, e agitação constante de 200 rpm.

**Figura 5.** Testes fotocatalíticos usando *Jar test*: (a) Início do processo da degradação do corante AM e (b) final do processo da degradação do corante AM.

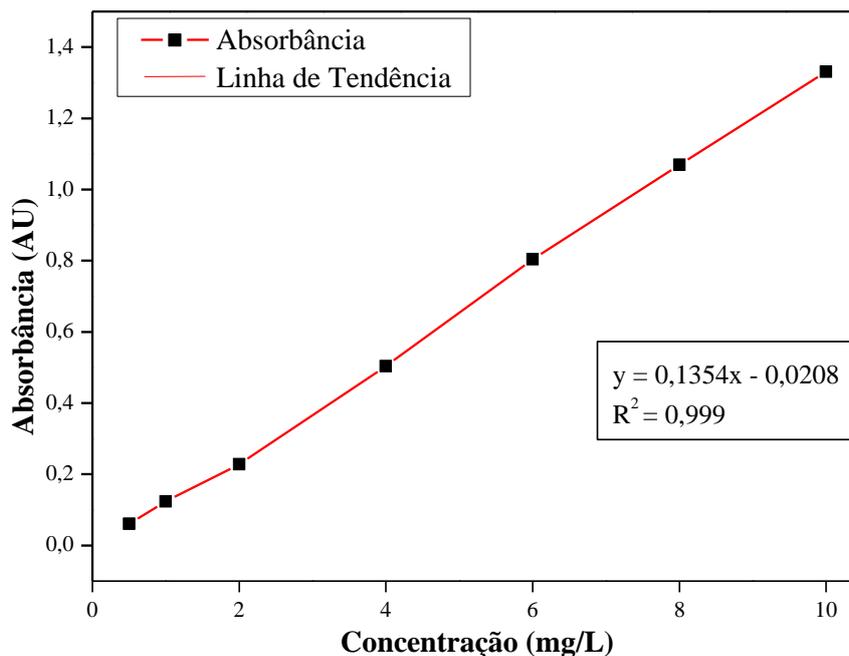


**Fonte:** Autora, 2022.

Os intervalos de tempo para retirada das alíquotas foram previamente determinados, e ocorreram a cada 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos. Cada alíquota de amostras foi centrifugada em equipamento da marca Centrilab (modelo CE 1161) durante 5 minutos a uma rotação de 3600 rpm, e logo depois verificadas a concentração do corante remanescente

através da leitura de absorvância em um equipamento espectrofotômetro Drawell (modelo DU-8200) no comprimento de onda 664 nm. Foi realizada uma curva de calibração, conforme Figura 6, no espectrofotômetro com a concentração de até 10 mg/L para realização dos cálculos de concentração do corante AM.

**Figura 6.** Curva de calibração do corante azul de metileno gerada em equipamento espectrofotômetro.



A eficiência da degradação do corante AM, em cada experimento, foi calculada segundo a Equação 1, onde  $C_i$  e  $C_f$  corresponderam aos valores de concentração inicial e final do corante. O percentual de degradação foi calculado com base nos valores de absorvância (664 nm), de acordo com a literatura é onde o corante AM tem a maior absorção pelo comprimento de onda.

$$\text{Degradação AM (\%)} = \left( \frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \times 100 \quad (1)$$

#### 4.1.1.1 Variação da Concentração dos Fotocatalisadores

Os fotocatalisadores analisados foram as 4 amostras de nanoferritas (NiZn; NiZnCu0,1; NiZnCu0,2; NiZnCu0,3). Seguindo a revisão da literatura, e a fim de evitar desperdícios do material, como também encontrar valores eficientes para o processo de

degradação do efluente sintético com corante AM, a faixa das concentrações seguiram de acordo com os trabalhos de Santos et al. (2019) e Cahino et al. (2019).

Para verificar o efeito da concentração dos fotocatalisadores nos testes reacionais, as demais variáveis do processo (concentração do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e do corante AM, e pH) foram mantidas constantes, conforme Tabela 2.

**Tabela 2.** Variação da concentração de fotocatalisadores usados no estudo de degradação de efluente sintético contendo o corante AM.

VARIÁVEIS	PONTOS					
	1	2	3	4	5	6
Concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	0	90	90	90	90	90
Concentração AM (mg/L)	10	10	10	10	10	10
Fotocatalisador (g/L)	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>1,0</b>	<b>1,8</b>	<b>2,0</b>	<b>0,3</b>
pH	3	3	3	3	3	3

#### 4.1.1.2 Variação do pH

Para verificar o efeito do pH durante o processo fotocatalítico foram utilizados diferentes valores que variaram de 3,0 a 9,0 em cada amostra, com a finalidade de analisar a influência no processo de degradação do efluente sintético com AM. O pH das amostras foram ajustados para os valores determinados previamente, com soluções de ácido sulfúrico 0,1N ou hidróxido de sódio 0,1N. As demais variáveis do processo foram mantidas constantes, conforme Tabela 3.

**Tabela 3.** Variação de pH utilizado no estudo de degradação do corante AM.

VARIÁVEIS	PONTOS					
	1	2	3	4	5	6
Concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	0	90	90	90	90	90
Concentração AM (mg/L)	10	10	10	10	10	10
Fotocatalisador (g/L)	0	0	0,3	0,3	0,3	0,3
pH	<b>3</b>	<b>7</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>5</b>

#### 4.1.1.3 Variação do Processo Sem a Presença do Peróxido de Hidrogênio

Foram realizados testes fotocatalíticos sem a presença do oxidante peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) com o objetivo de averiguar a influência no processo de degradação do

efluente sintético contendo o corante AM. As demais variáveis do processo foram mantidas constantes, conforme demonstrado na Tabela 4.

**Tabela 4.** Variação do processo sem a presença do peróxido de hidrogênio usados no estudo de degradação efluente sintético com corante AM.

VARIÁVEIS	PONTOS					
	1	2	3	4	5	6
Concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	0	90	0	0	0	0
Concentração AM (mg/L)	10	10	10	10	10	10
Fotocatalisador (g/L)	0	0	0,3	0,3	0,3	0,3
pH	3	3	3	3	3	3

#### 4.1.1.4 Variação do Peróxido de Hidrogênio

A faixa da concentração que foi utilizada na investigação da variável independente peróxido de hidrogênio variou de 90 a 408 mg/L, cuja faixa de investigação semelhante foi estudada por Santos et al. (2019), que buscaram verificar a influência do oxidante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no processo de degradação do efluente sintético com o corante AM. As demais variáveis do processo foram mantidas constantes, conforme demonstrado na Tabela 5.

**Tabela 5.** Variação da faixa do peróxido de hidrogênio usados no estudo de degradação efluente sintético com corante azul de metileno.

VARIÁVEIS	PONTOS					
	1	2	3	4	5	6
Concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	0	90	90	340	408	120
Concentração AM (mg/L)	10	10	10	10	10	10
Fotocatalisador (g/L)	0	0	0,3	0,3	0,3	0,3
pH	3	3	3	3	3	3

#### 4.1.2 Fase 2 – Caracterizações dos Fotocatalisadores

##### 4.1.2.1 Caracterização Estrutural por Difração de Raios X (DRX)

A determinação das fases presentes, cristalinidade e o tamanho de cristalito dos fotocatalisadores produzidos por reação de combustão foram realizadas por difração de raios X utilizando um difratômetro BRUKER (modelo D2 PHASER, radiação Cu-K $\alpha$ ), operando com tubo de alvo de cobre a uma tensão de 30,0 kV e 10,0 mA de corrente, com detector de 55D160. Para a determinação das fases presentes foi utilizado o banco de dados #PDF. A

crystalinidade foi determinada a partir da razão entre a área integrada do pico referente à fase cristalina e a área referente à fração amorfa, utilizando o *software* DIFFRAC.EVA. O tamanho médio de cristalito foi calculado a partir da linha de alargamento de raios X (d311) através da deconvolução da linha de difração secundária do césio policristalino (como padrão) pela Equação 2 de Scherrer (SEKAR e HALLIYAL, 1998), via *software* DIFFRAC.EVA.

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (2)$$

onde,  $D_{hkl}$  - diâmetro médio das partículas;  $K$  - constante que depende da forma das partículas (esférica = 0,94);  $\lambda$  - comprimento de onda da radiação eletromagnética (Cu-K $\alpha$  = 1,5406 Å);  $\theta$  - ângulo de difração e  $\beta$  ( $2\theta$ ) - largura na metade da altura do pico de difração (FWHM).

#### 4.1.2.2 *Análise por Termogravimetria (TGA)*

As análises termogravimétricas (TG/DTA) dos fotocatalisadores foram realizadas em um equipamento da marca Shimadzu, modelo DTG 60H. A análise foi realizada utilizando  $5 \pm 0,5$  mg das amostras, sendo acondicionadas em um suporte de alumina com razão de aquecimento de  $12,5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , numa faixa de temperatura variando da ambiente a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob uma atmosfera dinâmica de nitrogênio, com vazão de  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , buscando identificar a temperatura de eliminação da parte orgânica das amostras, dos formadores de poros e as possíveis transformações de fase a elevadas temperaturas.

#### 4.1.2.3 *Análise Química por Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)*

A análise semiquantitativa dos óxidos e elementos presentes que compõem os fotocatalisadores foi determinada por espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva, modelo EDX-720, da marca SHIMADZU.

#### 4.1.2.4 *Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET/BJH)*

A medida de área superficial dos fotocatalisadores foi realizada pelo método de adsorção/dessorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) visando determinar a área de superfície específica. Foi utilizado um equipamento modelo NOVA 3200, marca Micromeritics. Esta técnica também foi usada para determinar o

tamanho médio de aglomerados de partículas (diâmetro esférico equivalente) por meio da Equação 3 (Reed, 1996).

$$D_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \cdot \rho} \quad (3)$$

onde,  $D_{BET}$  é o diâmetro médio equivalente (nm),  $S_{BET}$  é a área superficial determinada pelo método BET ( $m^2/g$ ),  $\rho$  é a densidade teórica ( $g/cm^3$ ) e 6 é um fator teórico e adotado para partículas de formato consideradas esféricas e sem rugosidade.

O diâmetro médio superficial é importante para caracterizar materiais como os adsorventes e catalisadores sólidos. A densidade teórica ( $\rho$ ) utilizada foi de  $5,361 g/cm^3$  para ferrita de Ni-Zn, obtida de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 08-0278 do pacote de dados do programa da Shimadzu. O volume de poro e o diâmetro de poro foram determinados pela teoria desenvolvida por Brunauer, Joyner e Halenda (BJH).

#### 4.1.2.5 Espectrofotometria Eletrônica na Região do UV-Visível

Os fotocatalisadores foram analisados em relação à sua capacidade de reflexão na região UV-Vis usando um equipamento Espectrômetro Shimadzu UV-2600, com esfera de integração que amplia a faixa do espectro analisado. As análises de varredura foram no intervalo de 200 a 1400 nm, para obtenção dos percentuais de absorbância e reflectâncias de radiação das amostras de acordo com o comprimento de onda.

A técnica tem por finalidade determinar o espectro de absorção das ferritas, e estimar a energia de *band gap*. Os dados obtidos no equipamento podem ser transformados em reflectância por meio da Equação 4:

$$R = 10^{-A} \quad (4)$$

em que: A = absorbância e R = reflectância.

A representação dos espectros ocorre pelo uso da função de Schuster-Kubelka-Munk (SKM), conforme reportado por Borges, 2020, de acordo com a Equação 5.

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2 \cdot R} \quad (5)$$

sendo  $F(R)$  é a função de Schuster-Kubelka-Munk.

#### 4.1.2.6 Determinação dos Sítios Ácidos e Básicos

O comportamento dos fotocatalisadores puro (NiZn) e dopado (NiZnCu<sub>0,3</sub>) foram analisados em meios ácido e básico, observando as variações do pH, conforme a metodologia adaptada de Pereira (2013). Para a realização, foram pesadas 0,5 g/L de cada amostra de fotocatalisador e adicionados em 100 mL de solução de NaOH a 0,005 mol/L e da solução de HCl a 0,005 mol/L. As análises foram realizadas com duração de 90 minutos e foram registradas leituras em intervalos de 6 minutos, utilizando um pHmetro de bancada DEL LAB, modelo DLA-PH.

## 4.2 Etapa 2: Procedimentos Experimentais de Fotocatálise Solar Heterogênea

Os testes experimentais fotocatalíticos foram divididos em 02 fases distintas como descritas a seguir.

Na fase 1, a partir dos fotocatalisadores que apresentaram melhor desempenho para a degradação do corante azul de metileno (AM), foram realizados testes usando uma mesa agitadora, a fim de encontrar o ponto ótimo para aprimorar o processo de fotocatálise heterogênea solar. Os testes experimentais fotocatalíticos foram realizados de acordo com o planejamento experimental  $2^3$  e 3 (três) pontos centrais, de forma que os efeitos das variáveis de entrada (independentes) e de saída (dependentes) e suas interações pudessem ser compreendidas no processo da fotocatálise heterogênea executado para degradação do efluente sintético com o corante AM. Para gerar o *design* experimental foi utilizado o *software Statistica 12*. Os testes foram repetidos por três (03) vezes para se aproximar das provas dos testes em triplicata.

Finalmente, na fase 2, a partir do fotocatalisador que apresentou o melhor desempenho para a degradação do corante AM, foram realizados os testes de reuso, utilizando *jar test*, para verificar a estabilidade das nanopartículas magnéticas frente a novos ciclos reacionais.

### 4.2.1 Fase 1 - Planejamento Experimental Fatorial Completo $2^3$

As variáveis denominadas de entrada foram pH, concentração de fotocatalisador e concentração do oxidante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, e os níveis avaliados foram dispostos conforme Tabela 6. Tais variáveis são descritas na literatura como as principais interferentes no processo de degradação do corante AM. A faixa considerada para as concentrações seguiram as seguintes

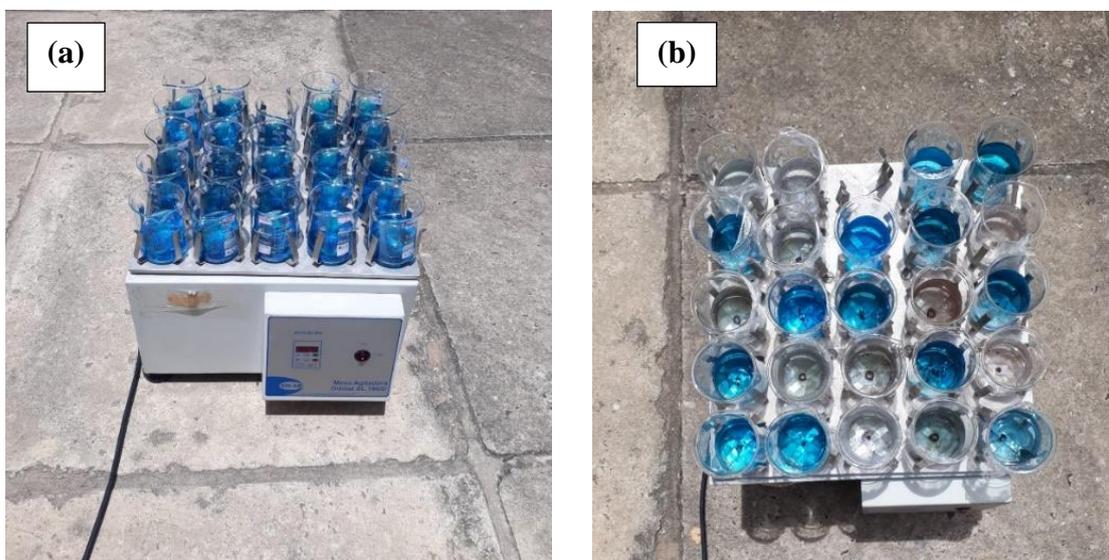
metodologias, concentração do catalisador por Dias et al. (2015), concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por Cahino et al. (2019), e pH por Aydoghmish et al. (2019).

**Tabela 6.** Variáveis e níveis do planejamento 2<sup>3</sup> para investigar o processo de fotocatalise heterogêneo na degradação do corante AM com tempo fixo em 180 minutos.

VARIÁVEIS	NÍVEIS		
	-1	0	+1
Concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	90	100	110
Concentração do fotocatalisador (g/L)	0,1	0,3	0,5
pH	3	4	5

Os testes fotocatalíticos foram realizados em escala de bancada com 100 mL de amostra de efluente sintético produzido com corante AM, e transferidos para béqueres de 250 mL dispostos sobre uma mesa agitadora (Orbital SL 180/D - SOLAB) (Figura 7), para garantir a mistura rápida a 150 rpm. As amostras foram preparadas e utilizadas nos mesmos dias de realização dos testes. O ajuste do pH foi realizado com ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e com hidróxido de sódio (NaOH). Todos os testes foram executados ao ar livre entre às 10 h e 13 h, que corresponde normalmente ao horário de maior incidência de radiação solar.

**Figura 7.** Captura fotográfica ilustrando a mesa agitadora usada na execução do planejamento experimental, (a) início e (b) final do processo.



Fonte: Autora, 2022.

Nesta fase foi adotada a amostra da nanoferrita de (NiZn) pura e a amostra dopada com 0,3 mol de Cu (NiZnCu<sub>0,3</sub>), o peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) da marca Dinâmica Química Contemporânea Ltda., para cada experimento de acordo com o planejamento

experimental 2<sup>3</sup> dispostos na Tabela 7, com a finalidade de analisar a degradação do efluente sintético e comparar o desempenho das nanoferritas.

**Tabela 7.** Matriz de ensaios do planejamento fatorial 2<sup>3</sup> para investigação do processo de fotocatalise heterogênea no tratamento do efluente sintético com AM.

Experimentos	Variáveis independentes – codificadas			Variáveis independentes – reais		
	Fotocatalisador (g/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	pH	Fotocatalisador (g/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	pH
1	-1	-1	-1	0,1	90	3
2	-1	-1	+1	0,1	90	5
3	-1	+1	-1	0,1	110	3
4	-1	+1	+1	0,1	110	5
5	+1	-1	-1	0,5	90	3
6	+1	-1	+1	0,5	90	5
7	+1	+1	-1	0,5	110	3
8	+1	+1	+1	0,5	110	5
9	0	0	0	0,3	100	4
10	0	0	0	0,3	100	4
11	0	0	0	0,3	100	4

Dentre os fotocatalisadores utilizados nesta fase, apenas aquele que apresentou maior eficiência na descontaminação do corante AM, foi adotado para utilização nas condições otimizadas e para os testes de reutilização.

Os dados de radiação foram disponibilizados pela estação meteorológica do Centro de Energias Alternativas e Renováveis – CEAR, onde são obtidos pelo radiômetro Ammonit (modelo Si-V-10TC). Para cada dia dos testes realizados foram calculadas a média do horário de exposição à radiação, conforme Tabela 8.

**Tabela 8.** Média da radiação solar em cada dia do planejamento.

Experimentos	Radiação (W/m <sup>2</sup> )
Teste I	503,72
Teste II	852,42
Teste III	848,73

#### 4.2.2 Fase 2 - Reuso do Fotocatalisador

O fotocatalisador que apresentou o melhor desempenho para a degradação do efluente sintético com AM durante as fases anteriores, foi testado em *Jar test* na condição otimizada de acordo com o planejamento experimental procedido, sendo também recuperado magneticamente para testes de reutilização.

O tempo de exposição à radiação solar foi de 4 horas, sendo aproveitados os horários de maior incidência. Os intervalos de tempo para retirada das alíquotas foram previamente determinados (30, 60, 120, 180 e 240 minutos). Após cada ciclo o fotocatalisador foi separado com auxílio de um ímã simples de neodímio, lavado 3 (três) vezes com água destilada, em seguida seco a 100 °C para ser reutilizado.

Nos dias referentes aos ciclos 4 e 5, os testes de reutilização foram interrompidos com 2 (duas) horas de duração devido a incidência de intempéries adversas às reações. Os dados de radiação foram fornecidos pela Estação Meteorológica do Centro de Energias Alternativas e Renováveis – CEAR, e calculados a média do horário em que foram realizados, conforme Tabela 9.

**Tabela 9.** Média da radiação solar em cada reuso do fotocatalisador que apresentou a maior eficiência na degradação do corante AM.

<b>Ni<sub>0,2</sub>Cu<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	<b>Radiação (W/m<sup>2</sup>)</b>
<b>Uso</b>	808,45
<b>Reuso 1</b>	747,36
<b>Reuso 2</b>	804,72
<b>Reuso 3</b>	788,28
<b>Reuso 4</b>	797,61

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Etapa 1: Testes Preliminares e Caracterizações

#### 5.1.1 Fase 1 - Testes Fotocatalíticos Exploratórios

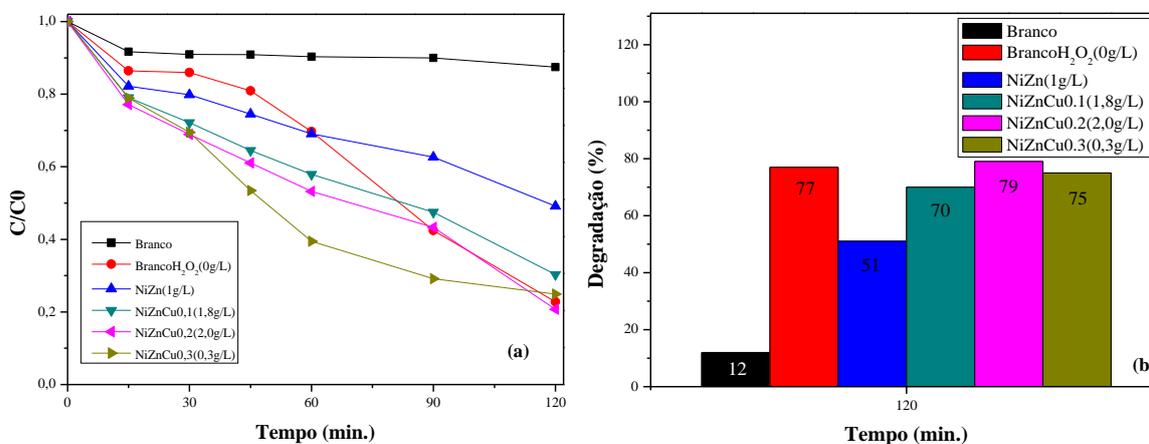
Nesta seção estão apresentados os resultados encontrados a partir dos testes de fotocatalise heterogênea solar, em que foi realizada a avaliação dos fotocatalisadores na degradação do efluente sintético com o corante AM. Os fotocatalisadores foram analisados com a finalidade de comparar o desempenho da nanoferrita de níquel-zinco pura (NiZn) em relação as dopadas com mol de  $\text{Cu}^{2+}$ , que foram as amostras de níquel-zinco dopada com 0,1 de  $\text{Cu}^{2+}$  (NiZnCu0,1), níquel-zinco dopada com 0,2 de  $\text{Cu}^{2+}$  (NiZnCu0,2) e níquel-zinco dopada com 0,3 de  $\text{Cu}^{2+}$  (NiZnCu0,3).

##### 5.1.1.1 Variação da Concentração do Catalisador

Para verificar o efeito da concentração dos fotocatalisadores na degradação do corante AM (10 mg/L) através dos testes fotocatalíticos solar, a faixa usada foi de 0,3 até 2,0 g/L e os demais parâmetros pH (3,0) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  (90 mg/L) foram mantidos constantes, com duração de 2 horas de experimento.

Observa-se a maior eficiência na degradação do corante AM de 79% para a ferrita de NiZn dopada com 0,2 mol de  $\text{Cu}^{2+}$ , onde a concentração usada foi de 2,0 g/L. Na Figura 8, nos gráficos (a) e (b) estão dispostos os melhores resultados encontrados.

**Figura 8.** Diferentes concentrações dos fotocatalisadores usados no estudo de degradação efluente sintético com corante AM (a) e eficiência de degradação (b).



Na Figura 8 (a) é possível observar o comportamento da descoloração durante o tempo de exposição à radiação solar. Todos os fotocatalisadores NiZn dopados apresentaram eficiência significativa acima de 70% ao final do processo quando comparados ao fotocatalisador de NiZn puro, o qual apresentou menor degradação, alcançando 51%, sendo a concentração usada de 1,0 g/L. Quanto a amostra do branco com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, nota-se um crescimento após 60 minutos de exposição, já o branco (fotólise) sem a presença de fotocatalisador, chegou a 12% nas mesmas condições do experimento e rotação constante de 200 rpm.

Jasrotia et al. (2022) utilizaram nanoferritas de zinco-magnésio não modificadas e modificadas com cobre [Zn<sub>0,7</sub>Mg<sub>0,3-x</sub>Cu<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (x = 0,0; 0,02; 0,04; 0,06)] para degradação fotocatalítica do corante AM sob luz solar, onde o nanofotocatalisador Zn<sub>0,7</sub>Mg<sub>0,24</sub>Cu<sub>0,06</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> apresentou 90% de eficiência de degradação fotocatalítica quando foi testado na concentração de 45 mg. Estes autores reportaram que a modificação com cobre foi responsável por aumento na eficácia da degradação fotocatalítica e atribuíram a boa eficiência para eliminar o corante AM.

#### 5.1.1.2 Variação do pH

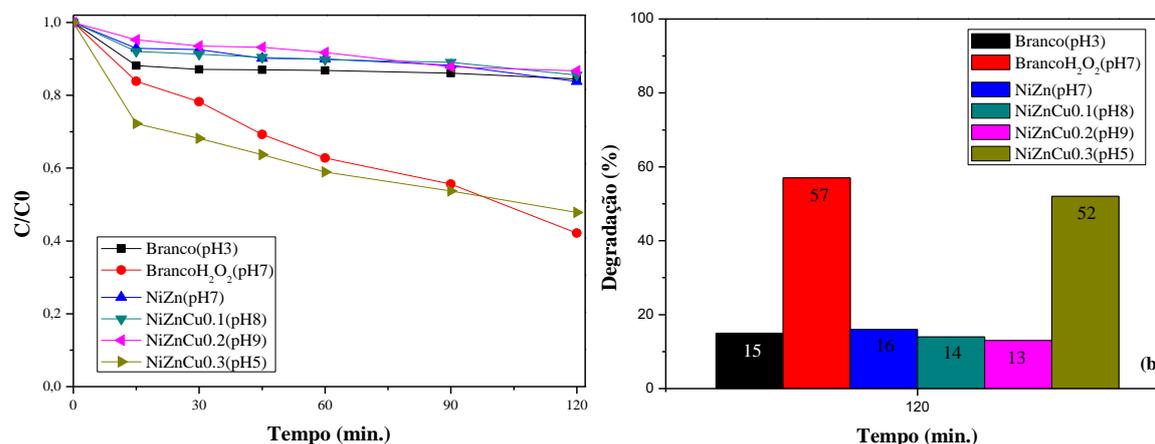
Para verificar a influência do pH durante o processo fotocatalítico solar, foi analisado diferentes valores que variaram de 3,0 até 9,0 em cada amostra de nanoferrita, conforme demonstrado na Figura 9. Os valores de corante AM (10 mg/L), fotocatalisador (0,3 g/L) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (90 mg/L) foram fixados e testados por 2 horas.

Observa-se que o fotocatalisador NiZn dopado com 0,3 de Cu<sup>2+</sup> apresentou 52% de eficiência, sendo esta a maior porcentagem obtida na degradação do corante AM com pH 5,0, após 2 horas de exposição à radiação solar. Também é possível verificar que ocorreu uma diminuição na atividade de fotocatalise quando foram testados valores partindo da neutralidade para o meio básico, ou seja, nos testes em que foram usados pH 7, 8 e 9, os valores ficaram aproximados ao do branco (fotólise), que foi de 15%.

Aydoghmish et al. (2019) investigaram o efeito do pH (5, 7 e 9) no processo de degradação do corante AM onde, a concentração do corante foi igual ao do presente estudo (10 mg/L). Usaram o nanocompósitos NiO-ZnO-1%Ag sob irradiação UV por tempo de 90 minutos e obtiveram resultado de 90% de eficiência para o pH 9, já a presente pesquisa obteve maior remoção de 52% com pH 5 após 120 minutos de reação exposta a radiação

solar. Tal comportamento pode ser explicado devido ao fotocatalisador (NiZnCu0,3) apresentar comportamento estável quando se encontra na presença de meio ácido, como foi possível verificar na análise de caracterização dos sítios ácidos e básicos.

**Figura 9.** Variação dos valores de pH para degradação do efluente sintético usando o corante AM.



Santos et al. (2019) usaram óxidos mistos de níquel-ferro (NiFe) e cobalto-ferro (CoFe) para estudar a degradação do corante têxtil Reactive Black 5 (RB5) através do processo foto-Fenton heterogêneo em pH 3, e obtiveram eficiência de 90% após decorrido 1 hora de experimento sob irradiação de lâmpada (300 w), o que acarreta consumo de energia elétrica no processo. No presente experimento o melhor resultado foi para pH 5, com eficiência de 52%, após 2 horas de exposição solar, o uso da energia solar tem diversos benefícios ambientais como a vantagem de ser renovável, ser fonte de energia limpa e sustentável.

Na presente pesquisa a maior eficiência ocorreu para o experimento usando pH 5, apesar do valor do efluente estar situado dentro da faixa de lançamento previsto pela Legislação em vigor, em que estabelece valores de pH entre 5 e 9 (BRASIL, 2011), tal proximidade do valor limite inferior sugere a correção para valores próximos a neutralidade.

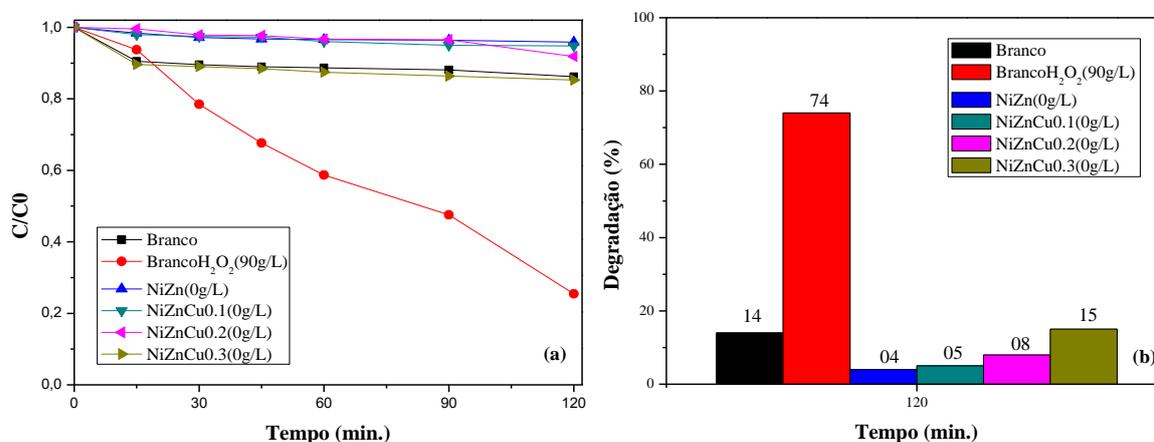
### 5.1.1.3 Variação do Processo Sem a Presença do Peróxido de Hidrogênio

Para esse estudo foram realizados testes fotocatalíticos solar sem a presença do oxidante peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), com o objetivo de averiguar a influência no processo, conforme demonstrado na Figura 10 (a) e (b). As demais variáveis foram mantidas

constantes pH (3,0), fotocatalisador (0,3 g/L), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (90 mg/L) e corante AM (10 mg/L) por 2 horas de experimento.

Observa-se na Figura 10 (a) que a ausência do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no meio reacional a maior eficiência de remoção do corante AM, foi de 15%, e praticamente igual ao valor do branco (fotólise) para o catalisador NiZn dopado com 0,3 de Cu<sup>2+</sup>, sendo possível verificar que após 30 minutos de exposição à radiação solar os testes se mantiveram estáveis, em torno de 15%, sem aumentar os valores de degradação. Já a amostra branco com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> apresenta eficiência superior quando comparados com as demais usando somente o fotocatalisador.

**Figura 10.** Testes realizados sem a presença do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para verificar a influência na degradação do efluente sintético com corante AM.



Ao analisar a Figura 10 (b), verifica-se que os demais fotocatalisadores apresentaram valores abaixo de 10% para a degradação do corante AM, dessa forma, a presença do oxidante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se faz necessário juntamente aos fotocatalisadores no meio reacional para alcançar remoção do corante AM de forma eficiente.

Gupta et al. (2017) usaram nanopartículas de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> para obter degradação do corante RB5, os resultados indicaram que a degradação foi quase insignificante quando apenas H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi adicionado ao meio reacional, menos degradação foi alcançada com a adição de apenas ferrita na presença de luz. Na presença de 0,50 g/L de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> como catalisador, apenas 10% do corante se degradou em 120 minutos, tal percentual de degradação foi semelhante ao encontrado na presente pesquisa.

No entanto, um aumento acentuado foi observado quando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e ferrita foram usados na presença de luz, sugerindo que todos os três componentes H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, fonte de luz e

catalisador são obrigatórios para que o processo de degradação ocorra em velocidade rápida, comportamento semelhante foi verificado na presente pesquisa.

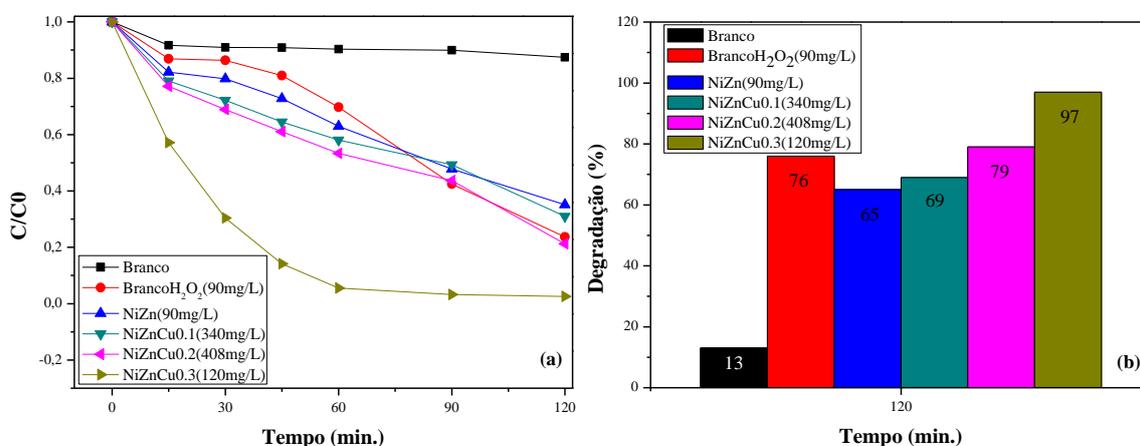
#### 5.1.1.4 Variação da Concentração do Oxidante Peróxido de Hidrogênio

A influência da concentração do oxidante  $H_2O_2$  no processo de degradação do efluente sintético com o corante AM através da fotocatalise solar é apresentada na Figura 11 (a) e (b). A faixa utilizada variou de 90 a 408 mg/L, as demais variáveis do processo foram mantidas constantes, pH (3,0), fotocatalisador (0,3 g/L), corante AM (10 mg/L) e tempo de 2 horas.

Observa-se que a maior eficiência na degradação do corante AM foi para a ferrita de NiZn dopada com 0,3 mol de  $Cu^{2+}$ , onde alcançou 97%, e a concentração usada foi de 120 mg/L. Todos os demais fotocatalisadores NiZn dopados apresentaram eficiência acima de 69% ao final do processo, em comparação a NiZn puro, que para esse teste apresentou menor degradação, alcançando 65%, sendo a concentração usada de 90 mg/L.

Na Figura 11 (a) estão dispostos os resultados do comportamento da degradação do corante AM, nota-se que o branco (fotólise) e ferrita NiZn dopada com 0,3 demonstram um comportamento de ter alcançado a estabilidade da reação (em torno de 13% e 97%, respectivamente) após 60 minutos de exposição solar, no entanto, é possível verificar que se o tempo do experimento perdurasse por mais tempo, as demais ferritas poderiam obter maiores eficiências em relação a remoção de cor do AM.

**Figura 11.** Variação da faixa do  $H_2O_2$  usados no estudo de degradação (a) e eficiência de remoção (b) do efluente sintético com corante AM.



Na Figura 11 (b) estão apresentados os dados da eficiência para degradação do corante AM ao final do processo em 120 minutos da reação de fotocatalise solar. Nos resultados encontrados é possível verificar que a melhor remoção da cor ocorreu para NiZn dopado com 0,3 mol de Cu, em que as condições usadas foram pH 3 e concentração do catalisador 0,3 g/L.

Quando se adiciona o  $H_2O_2$  e irradiação de luz, os íons  $Fe^{3+}$  na superfície das nanopartículas de ferrita são convertidos em  $Fe^{2+}$ . As espécies de  $Fe^{2+}$  podem reagir com o  $H_2O_2$  para formar  $Fe^{3+}$ , contribuindo para um ciclo de  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ . Os radicais hidroxila ( $HO\bullet$ ) podem ser gerados e então atuar como agente oxidante para a decomposição da estrutura orgânica do corante. Por se tratar de uma reação de interface, a reação Fenton é mais significativa com o aumento da área superficial e porosidade do catalisador (ALMEIDA, 2020).

Com relação ao teste do branco com  $H_2O_2$ , ou seja, teste sem a presença de fotocatalisador, observa-se um crescimento ao longo do processo de exposição à radiação solar. Quanto ao branco (fotólise) chegou a 13% da remoção de cor para as mesmas condições do experimento, em termos de pH 3,0 e rotação constante de 200 rpm.

Santos et al. (2019) utilizou o processo de foto-Fenton heterogêneo na degradação e remoção de cor do corante RB5 com o mesmo valor de pH (3,0), igualmente usado na presente pesquisa, catalisador níquel ( $1,8 \text{ g.L}^{-1}$ ), e  $10 \text{ mmol.L}^{-1}$  de  $H_2O_2$ , onde encontrou eficiência de 97,44%.

## **5.1.2 Fase 2 - Caracterização dos Fotocatalisadores**

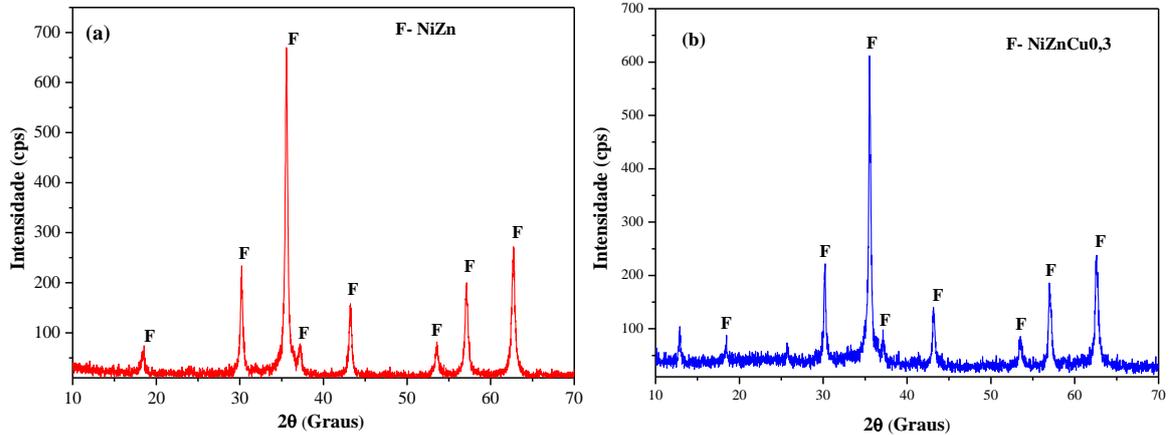
### **5.1.2.1 Caracterização Estrutural por Difração de Raio X (DRX)**

As curvas de difração de raios X encontram-se apresentadas na Figura 12 (a) e (b) em relação a nanoferrita de (NiZn) pura e dopada com 0,3 mol de Cu (NiZnCu0,3). Para as duas amostras os difratogramas exibiram a presença dos picos principais característicos da estrutura do espinélio inverso, evidenciada pelo aparecimento do pico principal  $2\theta = 35,5^\circ$ , conforme ficha cristalográfica JCPDF 52-0278. Especialmente em relação a amostra dopada surgiu à presença de um pico em  $2\theta = 13^\circ$ , identificado pela ficha cristalográfica JCPDF 08-0234, sendo também característico da ferrita do tipo espinélio inverso.

Os autores Dantas et al. (2021) quando sintetizaram através da reação de combustão a ferrita  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  observaram que a fase majoritária da ferrita Ni-Zn foi confirmada

pelas posições e intensidades relativas dos oito picos de difração principais atribuídos aos planos cristalinos da ferrita espinélio inversa. Os autores também observaram a presença de picos menos intensos característicos da hematita e óxido de zinco como fases segregadas.

**Figura 12.** Difratomogramas de raios X para: (a) NiZn e (b) NiZnCu0,3.



Em ambas as amostras pode-se observar picos com alta intensidade e elevada largura basal para todas as reflexões, revelando a cristalinidade das amostras e suas características nanoestruturais. Na Tabela 10 estão descritos os resultados da cristalinidade e do tamanho de cristalito para a reflexão de primeira ordem (intensidade 100) correspondendo a família de planos {311} do espinélio inverso.

**Tabela 10.** Dados estruturais para a fase cristalina identificada para as nanoferritas.

Nanoferrita	Cristalinidade (%)	Tamanho de Cristalito (nm)
NiZn	77	29
NiZnCu0,3	74	38

Observa-se que o tamanho de cristalito da amostra dopada aumentou em 09nm em relação a amostra pura. Também se observa que ambas as amostras são cristalinas e que foi possível a obtenção do tamanho em escala nanométrica, comprovando assim a eficiência do processo de reação de combustão para produção de nanoferritas.

No estudo de Rose Vergis et al. (2021) em que sintetizaram ferritas  $MFe_2O_4$ , ( $M = Co, Cu, Zn$  e  $Ni$ ) por reação de combustão, obteve-se grau de cristalinidade de  $Co=79,93\%$ ,  $Cu=70,95\%$ ,  $Zn=75,8\%$  e  $Ni=79,94\%$ . O processo de reação de combustão, tanto para este

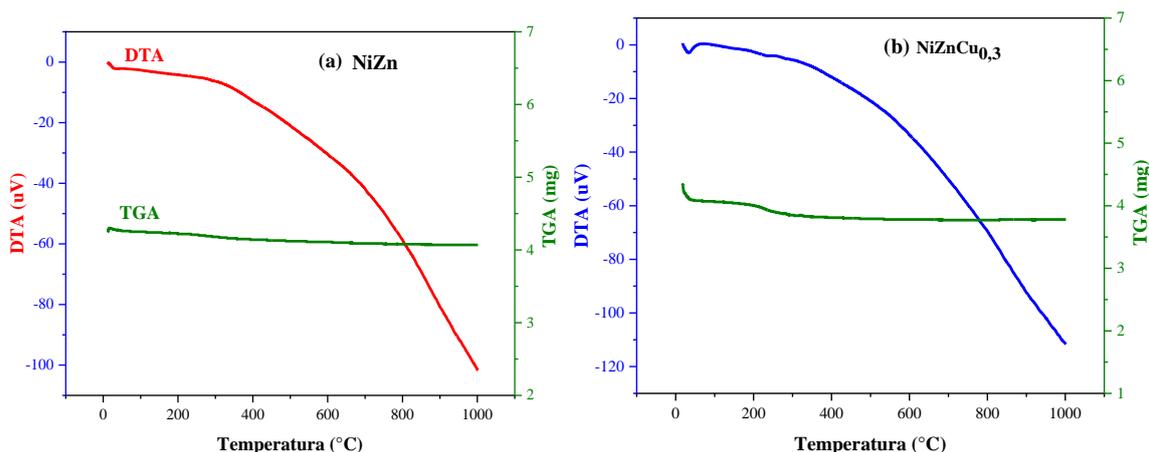
trabalho como para os trabalhos dos autores citados, se mostrou uma excelente técnica para obtenção de ferritas cristalinas em escala nano.

### 5.1.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA/DTA)

Os termogramas referentes à nanoferrita de NiZn e NiZnCu<sub>0,3</sub>, encontram-se ilustrados na Figura 13. As análises termogravimétricas realizadas avaliaram a estabilidade e o comportamento térmico das amostras quando submetidas a uma rampa de aquecimento.

Conforme as curvas sobrepostas TGA e DTA, da Figura 13 (a), referente a amostra sem dopagem com Cu<sup>2+</sup>, verificou-se que a primeira perda de massa ocorreu no intervalo entre 28-312 °C, que corresponde à evaporação de água residual, com 2,47% da perda de massa e 0,21 mg da perda de massa total, correspondente a 4,37%. Observa-se também dois eventos exotérmicos, na curva DTA, nas temperaturas de 350 °C e 650 °C (onde houve a segunda perda de massa de 1,90%), que possivelmente atribui-se aos nitratos e carbonatos residuais, e a cristalização da fase do espinélio. Estes dois eventos também foram relatados por Akhtar et al. (2022) quando estudaram a ferrita de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dopados com grafeno (Yb, Gd e Sm). Os autores observaram a presença destes dois eventos, as curvas na primeira fase mostraram uma perda de peso de 5 a 7%, que ocorreu a 100 °C. No entanto, uma perda de peso de 20-22% foi observada até 700°C.

**Figura 13.** Curvas TGA/DTA para: (a) NiZn e (b) NiZnCu<sub>0,3</sub>.



Para a amostra NiZnCu<sub>0,3</sub>, conforme ilustrado na Figura 13 (b), observou-se mediante a curva TGA que a primeira perda de massa ocorreu no intervalo de 28-311°C, que corresponde à evaporação da água residual, com 4,23% da perda de massa e 0,41 mg da perda de massa total, correspondente a 9,76%. Na curva DTA, foram observados também

dois eventos exotérmicos, nas temperaturas de 350 °C e 560 °C, que possivelmente atribuí-se aos nitratos residuais e a cristalização da fase do espinélio, respectivamente. O pico exotérmico observado em torno de 550 °C na curva DTA é induzido pelo nitrato residual e matéria orgânica e o outro pico observado em 620 °C corresponde à cristalização da fase espinélio.

Para melhor visualização em relação as perdas de massa apresentadas pelas amostras analisadas, uma vez que o seu comportamento térmico quando submetidas a uma rampa de aquecimento foi demasiadamente estável, ao ponto de que não ficou evidente nas curvas de TGA e DTA sobrepostas apresentadas, foram descritos na Tabela 11 estes pequenos valores de perda e o intervalo em que ocorreram.

**Tabela 11.** Estabilidade térmica das amostras das nanoferritas NiZn e NiZnCu<sub>0,3</sub>.

<b>Nanoferrita</b>	<b>1ª Perda de Massa (°C)</b>	<b>2ª Perda de Massa (°C)</b>	<b>Perdas de Massa Total (%)</b>
<b>NiZn</b>	28 - 312	350 - 650	4,37
<b>NiZnCu<sub>0,3</sub></b>	28 - 311	350 - 560	9,76

A nanoferrita pura apresentou uma perda de massa total de apenas 4,37%, e a nanoferrita dopada, de apenas 9,76%. Os baixos valores de perdas de massa comprovam a excelente estabilidade térmica das nanoferritas estudadas na fotocatalise solar heterogênea para descontaminação de efluente sintético contendo o corante AM.

#### 5.1.2.3 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

Na Tabela 12 estão apresentados os valores teóricos em porcentagem, referentes aos óxidos individuais que constituem a composição estequiométrica em mol, bem como os valores experimentais da análise semiquantitativa dos óxidos presentes na nanoferrita de NiZn e NiZnCu<sub>0,3</sub>, determinados por EDX.

De forma geral, notou-se que os valores foram próximos aos valores teóricos calculados, considerando o fato de que os reagentes utilizados podem conter 2% de impurezas. Observou-se também que as concentrações de ZnO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para amostras se mantiveram próximas, enquanto, para o NiO e CuO houve uma variação devido a dopagem com Cu<sup>2+</sup>, o que se justifica pela substituição de íons de Ni<sup>2+</sup> por íons de Cu<sup>2+</sup> na estrutura cristalina da amostra pura.

**Tabela 12.** Percentuais de óxidos presentes, teóricos e determinados por fluorescência de raios X para NiO, ZnO, CuO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Óxidos	NiZn	NiZnCu0,3
<b>NiO</b>	*E – 16,161	E – 6,196
	*T – 15,712	T – 6,246
	*D – 0,45	D – 0,05
<b>ZnO</b>	E – 15,394	E – 14,700
	T – 17,113	T – 17,011
	D – -1,72	D – -2,31
<b>CuO</b>	E – 0,0	E – 8,431
	T – 0,0	T – 9,976
	D – 0,00	D – -1,54
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	E – 68,322	E – 70,672
	T – 67,175	T – 66,767
	D – 1,15	D – 3,90

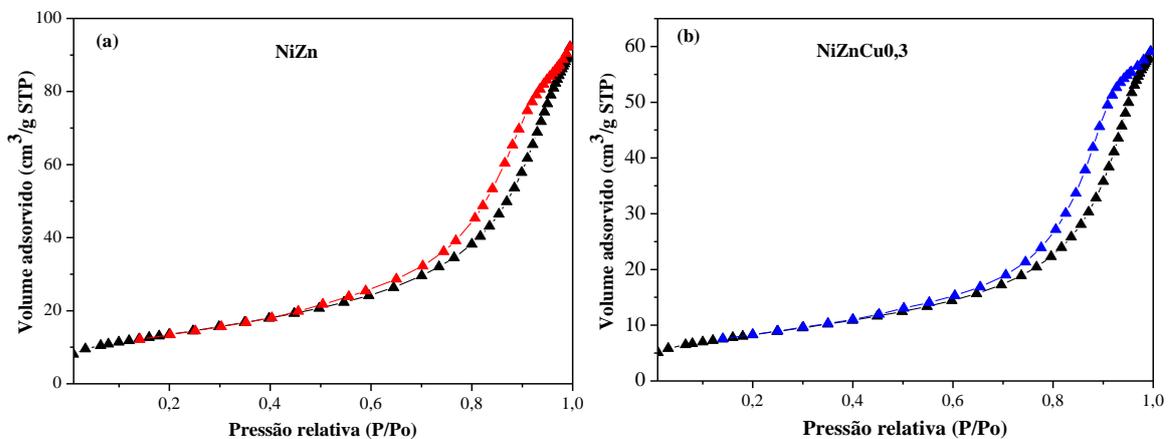
\*T – teórico, E – experimental e D – diferença do valor experimental em relação ao valor teórico.

A variação se deve ao balanço de massa estequiométrico entre os teores de óxidos presentes nas amostras, ou seja, se os teores de ZnO e CuO se reduz em detrimento de volatilização, então as quantidades de NiO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são balanceadas para atingir o total de 100%.

#### 5.1.2.4 Análise Textural pelo Método (BET/BJH)

Na Figura 14 encontram-se ilustradas as isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> da nanoferrita NiZn e NiZnCu0,3.

**Figura 14.** Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> para: (a) NiZn e (b) NiZnCu0,3.



Ambas as amostras apresentaram iguais estruturas de superfícies, possuindo o mesmo perfil da curva isoterma de adsorção, que segundo a classificação da IUPAC (IUPAC, 1976) se enquadra no tipo V, sugerindo uma característica mesoporosa do material (poros com raios variando de 10 a 250 Å).

Em relação as formas de histereses que correspondem à diferentes geometrias de poros, observa-se que, as nanoferritas são representadas por *loop* de histerese tipo 3 (H3), constituindo a formação de poros em formato de cunha, cones ou placas paralelas.

Na Tabela 13 estão apresentados os valores de área superficial específica ( $S_{BET}$ ) e do tamanho de partícula ( $D_{BET}$ ).

**Tabela 13.** Valores de área superficial específica, tamanho de partícula para NiZn e NiZnCu0,3.

Nanoferritas	Área superficial (BET) ( $m^2g^{-1}$ )	Tamanho de partícula ( $D_{BET}$ ) (nm)
NiZn	48,89	23,0
NiZnCu0,3	29,89	37,0

De maneira geral, observa-se uma relação inversamente proporcional entre o tamanho de partícula e a respectiva área superficial das amostras. O menor tamanho de partícula da nanoferrita pura (23,0 nm), conseqüentemente favoreceu a sua maior área superficial (48,89%), quando comparada com a amostra sem dopagem com  $Cu^{2+}$ , cujos valores foram de 37,0 nm e 29,89%, respectivamente.

Com relação ao tamanho de partícula obtido, observa-se que para a amostra dopada, foi 19% maior quando comparado ao obtido para a amostra pura. Estes valores do tamanho de partícula estão em concordância com os resultados obtidos para o tamanho de cristalito, pois foi maior para a amostra dopada com  $Cu^{2+}$ , logo, a área superficial foi conseqüentemente menor.

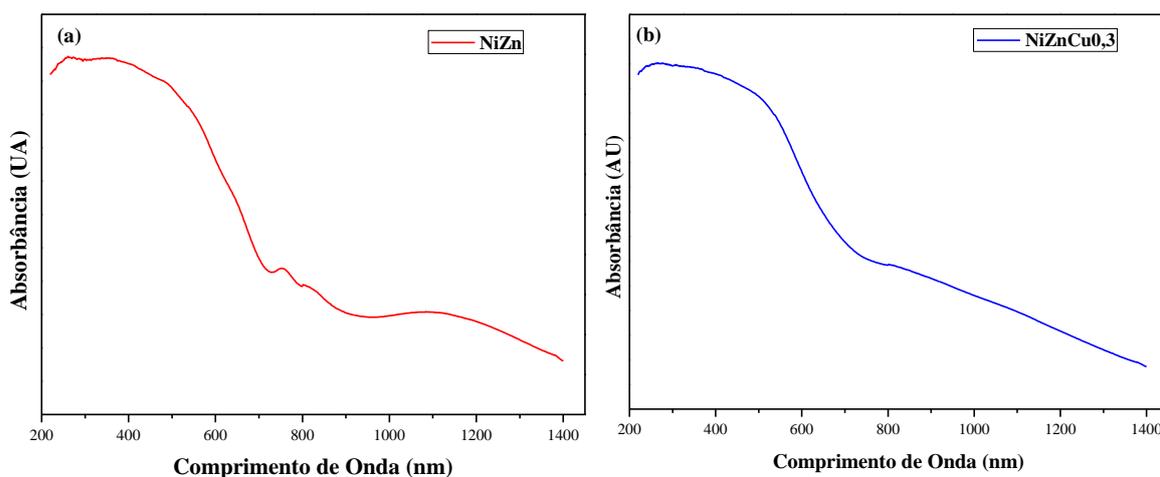
Resultados similares foram reportados por Leal et al. (2020), ao estudarem a síntese e a caracterização de ferritas NiZn dopadas com Cu.

#### 5.1.2.5 Espectrofotometria Eletrônica na Região do UV-Visível

Na Figura 15 estão apresentados os resultados da análise de espectrofotometria do UV-Visível, constando da absorbância em função do comprimento de onda da nanoferrita pura

NiZn e dopada NiZnCu<sub>0,3</sub> utilizadas na fotocatalise heterogênea. É possível observar que existem semelhanças entre os espectros das amostras, onde absorvem energia na região ultravioleta e na região do visível. Entretanto, verifica-se que a amostra pura absorve na região do visível de maneira mais acentuada, enquanto a amostra dopada se comporta absorvendo com menor intensidade.

**Figura 15.** Espectrofotometria na região do UV-Visível para estimar a absorbância dos fotocatalisadores puro (a) NiZn e dopado (b) NiZnCu<sub>0,3</sub>.

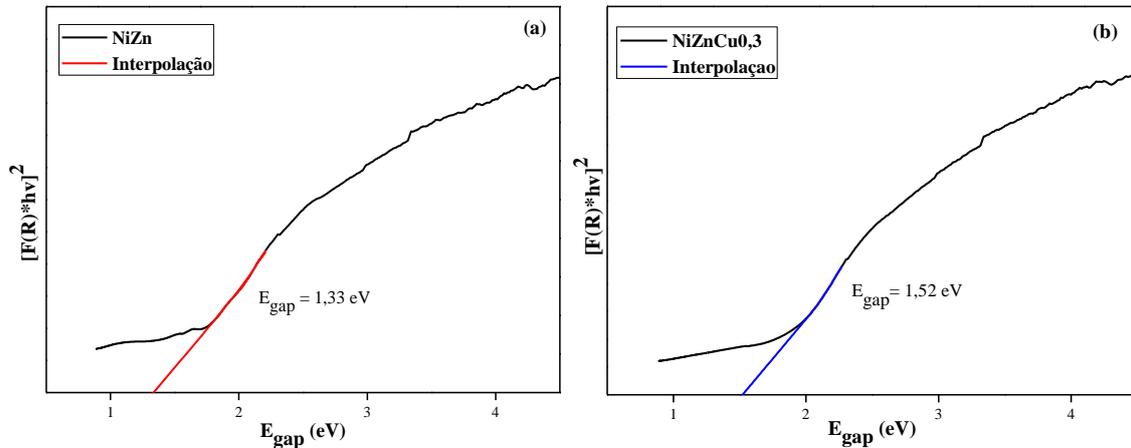


Para Zhu et al. (2020) os resultados estimados de reflexão difusa UV-vis dos catalisadores C-TiO<sub>2</sub>, C-TiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e C-TiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AC sintetizados pelo método de hidrólise-coprecipitação e calcinação a vácuo têm absorbância de 400 a 800 nm, assim como os fotocatalisadores NiZn (puro) e NiZnCu<sub>0,3</sub> (dopado) que absorvem energia na região ultravioleta e na região do visível, característica que apresenta maiores vantagens na fotocatalise heterogênea devido a absorbância na faixa do visível.

Os resultados encontrados por Sattar et al. (2022) mostram o espectro de absorção da Mg<sub>0,5</sub>Zn<sub>0,5-x</sub>Ni<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoestruturado (x = 0,125, 0,250, 0,375) calcinado a 900 °C, onde pode-se observar que a absorção ocorre na faixa de 200 a 1000 nm. Um pico característico de materiais magnéticos de tamanho nanométrico e sua maior absorbância que ocorre em cerca de 200 a 350 nm, a qual é uma faixa próxima a encontrada para fotocatalisadores NiZn (puro) e NiZnCu<sub>0,3</sub> (dopado) usados na presente pesquisa.

Na Figura 16 estão estimadas as energias de *band gap* das amostras pura NiZn e dopada NiZnCu<sub>0,3</sub> são apresentadas na Figura 15.

**Figura 16.** Espectrofotometria na região do UV-Visível para estimar o *band gap* dos fotocatalisadores puro (a) NiZn e dopado (b) NiZnCu0,3.



Os resultados estimados de *band gap* (1,33 e 1,52 eV) das amostras indicam absorção na região do visível, o que evidencia que os fotocatalisadores são capazes de absorver de forma eficiente a radiação solar.

Liang et al. (2020) encontraram as propriedades óticas das diferentes amostras de  $ZnFe_2O_4$  em comparação com o  $TiO_2$  (até 400 nm), cuja faixa de absorbância foi de 200 a 700 nm, o que pode indicar maior eficiência de utilização de luz visível para estas amostras. Também foram encontrados os valores de *band gap* estimados em 2,02, 2,08 e 1,93 eV para as amostras de ZFO-1, ZFO-2 e ZFO-3, respectivamente. Os valores de *band gap* da presente pesquisa, por serem mais baixos (1,33 e 1,52 eV), indicam melhor uso para atividade fotocatalítica.

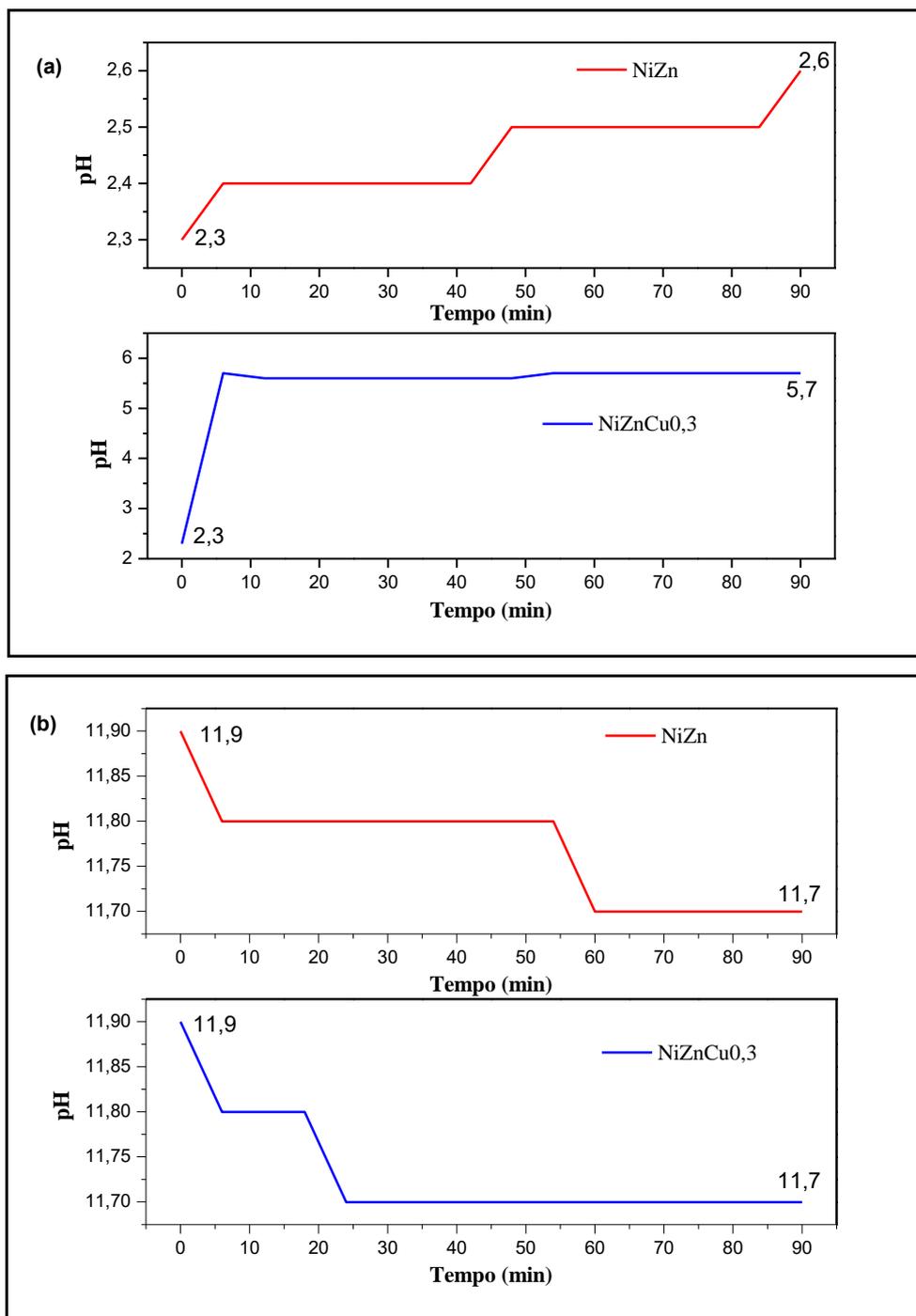
Para Patil et al. (2022) os espectros de refletância difusa obtidos para as amostras de ferrita  $Zn_{1-x}Cu_{0,5x}Mg_{0,5x}Fe_2O_4$  exibem alta absorção na faixa de luz UV-Visível, semelhante ao comportamento da presente pesquisa. O intervalo de banda medido para ferrita de zinco pura na transição de banda direta do gráfico de Tauc foi de 1,76 eV. Os intervalos de *band gap* estimados para (x = 0,0, 0,25, 0,50, 0,75 e 1,0) foram 1,76; 1,70; 1,65; 1,56 e 1,61 eV, respectivamente.

#### 5.1.2.6 Determinação dos Sítios Ácidos e Básicos das Ferritas

Os resultados indicaram que a ferrita pura NiZn apresenta caráter ácido e a ferrita dopada com cobre NiZnCu0,3 se aproxima do pH neutro, conforme demonstrados nos gráficos (a) da Figura 17.

Quando submetidas ao meio básico a nanoferrita pura NiZn demonstrou estabilidade após decorrida 1 (uma) hora da reação iniciada, já a nanoferrita NiZnCu<sub>0,3</sub> dopada com Cu<sup>2+</sup> apresentou o comportamento estável logo aproximadamente 25 minutos de reação. No entanto, as duas amostras de fotocatalisadores chegaram ao valor de pH idênticos, com direcionamento a um pH básico, conforme demonstrados nos gráficos da Figura 17(b).

**Figura 17.** Variação do pH em meios ácido (a) e básico (b).



Mapossa et al. (2016) verificaram a influência do potencial Zeta (P.Z) e pH em relação ferrita de zinco ( $ZnFe_2O_4$ ), a qual revelou carga superficial positiva para os valores médios de P.Z = 9,25 mV e pH = 5,2 indicando assim comportamento ácido para a amostra estudada, semelhante a que foi obtido para a nanoferrita  $NiZnCu_{0,3}$  utilizada como fotocatalisador neste presente trabalho (Figura 17 (a)).

As nanopartículas magnéticas ( $Zn_{0,55}Co_{0,26}Cu_{0,19}Fe_2O_4@ \gamma-Fe_2O_3$ ) elaboradas por Almeida J. (2021) através do método da coprecipitação hidrotérmica, têm características de acordo com a carga superficial que varia em conformidade com o pH da solução ou dispersão em que estiverem dispostas, em pH ácido as partículas são positivamente carregadas, em pH básico têm carga negativa. Dessa forma, a densidade superficial da carga das nanopartículas é dependente do pH do meio, como pode ser visto na Figura 17 (a) e (b).

Valores de pH inferiores a 3,5 (NiZn) e superiores a 10,5, como pode ser observado na Figura 17 (b), atribuem uma superfície de nanopartículas eletricamente saturada, onde a interação eletrostática interpartículas é suficiente para estabilizar soluções coloidais. Essa diferença nos valores de pH pode indicar diferentes capacidades de protonação para diferentes superfícies de nanopartículas em suspensão (MAPOSSA et al.2016), sendo então este comportamento vantajoso na fotocatalise heterogênea para a remoção do corante AM.

Dantas et al. (2021) encontraram os valores do potencial zeta e pH do nanocatalisador  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ , foram  $12,23 \pm 0,22$  mV e  $4,98 \pm 0,53$ , respectivamente. Tais valores sugerem que a superfície das nanopartículas em suspensão tem um caráter ácido, semelhante ao que foi obtido para a presente pesquisa. Os resultados obtidos neste estudo sugerem excelente estabilidade e potencial positivo do nanocatalisador. Quando relacionado essas duas características, o potencial zeta da superfície pode ser afetada pelo pH ou força iônica do meio, e a interação das nanopartículas é devido à sua magnitude, ou seja, quanto maior o valor de zeta, quanto maior a estabilização por carga do sistema.

## **5.2 Etapa 2 - Procedimentos Experimental de Fotocatálise Solar Heterogênea**

### **5.2.1 Fase 1 - Planejamento Experimental Fatorial Completo 2<sup>3</sup>**

O planejamento experimental foi realizado utilizando as nanoferritas pura NiZn e dopada com cobre  $NiZnCu_{0,3}$  como fotocatalisadores. Os testes experimentais fotocatalíticos para o tratamento do efluente sintético com o corante AM foram realizados

de acordo com o planejamento experimental 2<sup>3</sup>. As variáveis de entrada (independentes) que foram adotadas com base nos valores pesquisados, concentração do catalisador (DIAS et al., 2015), concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (CAHINO et al., 2019), e pH (AYDOGHMISH et al., 2019). A variável de saída (dependente) foi a descoloração do AM, calculada em termos de percentual de remoção da cor. Os resultados da descoloração do efluente sintético com o corante AM estão apresentados na Tabela 14, juntamente com os valores reais das variáveis de entrada dos testes fotocatalítico, associados a cada teste.

As maiores eficiências fotocatalíticas que foram observadas para remoção do corante AM, foram 82,52% para a NiZn pura e 93,03% para a NiZnCu0,3 dopada. Os melhores resultados obtidos foram na condição de 0,1 g/L de catalisador, 110 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH 3 e tempo de exposição à irradiação de 180 minutos. Neste caso, as amostras apresentaram a maior eficiência de remoção de cor para o experimento n° 3. Os resultados demonstram que o fotocatalisador consegue apresentar eficiência de 93% mesmo com concentração baixa de 0,1 g/L, para degradação do efluente sintético com AM, quando combinado com o oxidante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e na faixa de pH ácida.

**Tabela 14.** Matriz de ensaios das variáveis de entrada (independentes) e saída (resposta) do planejamento fatorial 2<sup>3</sup> para investigação do processo de fotocatalise heterogênea solar utilizando nanoferritas no tratamento do efluente sintético com AM.

Experimentos	Variáveis Independentes			Variável Resposta	
	Fotocatalisador (g/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	pH	NiZn (%)	NiZnCu0,3 (%)
1	0,1	90	3	74,13	91,58
2	0,1	90	5	72,30	89,94
3	0,1	110	3	82,52	93,03
4	0,1	110	5	74,04	92,26
5	0,5	90	3	65,46	82,13
6	0,5	90	5	65,55	79,15
7	0,5	110	3	65,75	84,93
8	0,5	110	5	70,37	83,87
9	0,3	100	4	71,43	88,11
10	0,3	100	4	70,47	86,47
11	0,3	100	4	66,61	88,21

Quando comparados os experimentos 3 e 7 (Tabela 14), em que as demais variáveis foram mantidas iguais e ocorreu a variação na quantidade de fotocatalisador (0,1 e 0,5) os

resultados de eficiência diminuíram para 65,75% (Ni-Zn pura) e 84,93% (ferrita dopada). Os dados também mostram a influência da irradiação solar quando associada aos parâmetros utilizados. Outro fato importante de salientar é a baixa faixa da concentração do fotocatalisador que foi utilizada nos experimentos (0,1 g/L), quando comparada aos estudos fotocatalíticos de Gaikwad et al. (2019) em que a concentração média utilizada foi 0,05 g/L de  $Ni_{0,5-x}Co_xCu_{0,5}Fe_2O_4$  e Gupta et al. (2020) usaram 1,0 g/L de  $(MFe_2O_4)$ : M= Co, Ni, Cu, Zn) na degradação do corante AM.

Os experimentos 3 e 4 apresentados na Tabela 14 foram realizados com as condições semelhantes para os parâmetros concentração de fotocatalisador,  $H_2O_2$  e a variação foi somente no pH (3 e 5). Dessa forma, foi possível verificar a boa eficiência da ferrita NiZnCu0,3 na degradação do AM, com valores de 93 e 92% quando testados nos pHs 3 e 5, respectivamente. Assim, pode-se dizer que a degradação do corante AM ocorreu de forma bastante relevante quando o teste foi realizado usando a ferrita dopada, o que possivelmente indica que a NiZnCu0,3 também pode apresentar valores de degradação em níveis elevados em meios com valor de pH 5. Os resultados de pH 3 foram semelhantes aos citados por Santos et al. (2018) que utilizaram óxidos mistos de NiFe e CoFe para degradar o corante RB5 expostos a lâmpada UVA.

Para os valores do efluente se enquadrar dentro da faixa de lançamento previsto na Legislação, com valores de pH entre 5 e 9 (BRASIL, 2011), tal proximidade do limite inferior sugere a correção para valores próximos a neutralidade (vide Tabelas em Anexo 1 e 2).

Os experimentos 1 e 3 descritos na Tabela 14, foram realizados com as condições semelhantes para os demais parâmetros e, somente os valores de  $H_2O_2$  onde ocorreu a variação. Observa-se que a eficiência na remoção do AM ocorreu de forma eficiente, sendo 74,13% (ferrita pura) e 91,58% (ferrita dopada). Os resultados comprovam que os fotocatalisadores não dependem significativamente da concentração de  $H_2O_2$ , no entanto, o oxidante quando usado no valor do ponto ótimo (110 mg/L), promove mais rapidez e eficiência no processo fotocatalítico estudado.

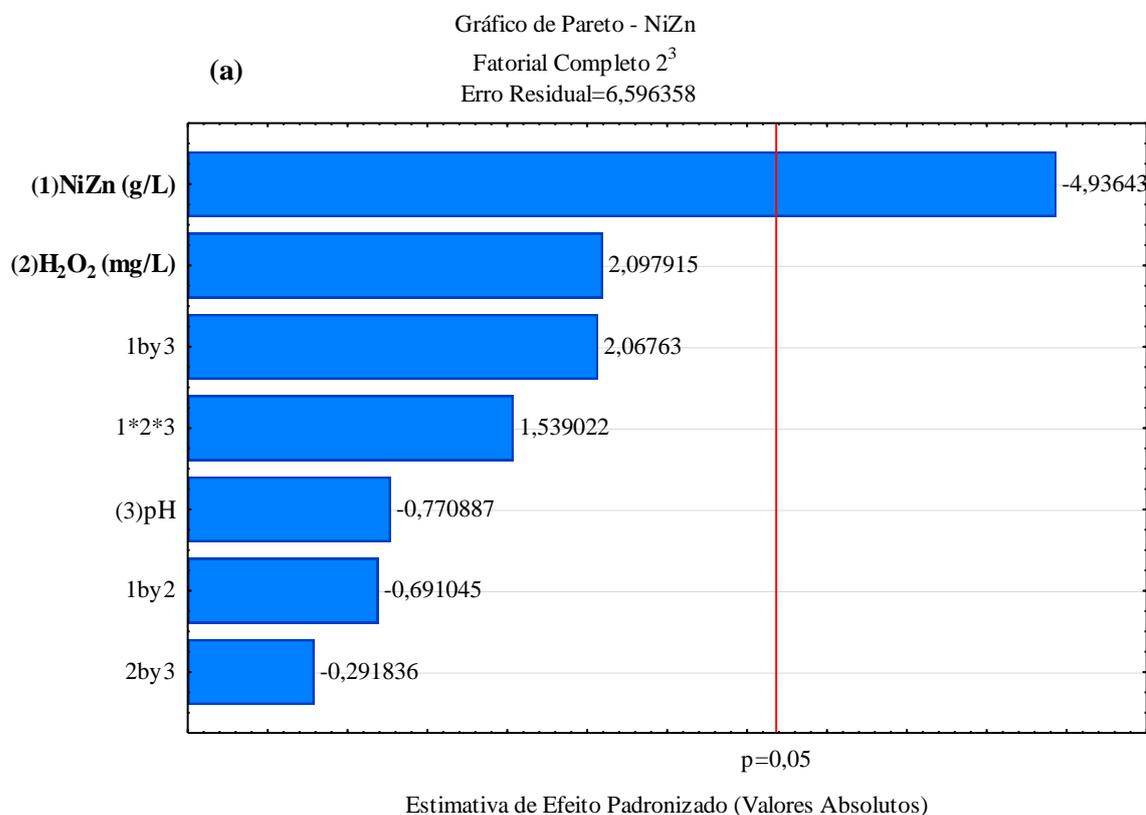
É possível afirmar que o uso das nanoferritas NiZn (pura) e NiZnCu0,3 (dopada) foi bastante satisfatória na fotocatalise solar em termos de degradação do efluente sintético com o corante AM para todos os experimentos do planejamento fatorial  $2^3$ , em que todos os dados ficaram acima de 65%. O fotocatalisador dopado apresentou melhores eficiências em seus

resultados. A utilização do planejamento experimental foi determinante para determinar a situação ótima estudada.

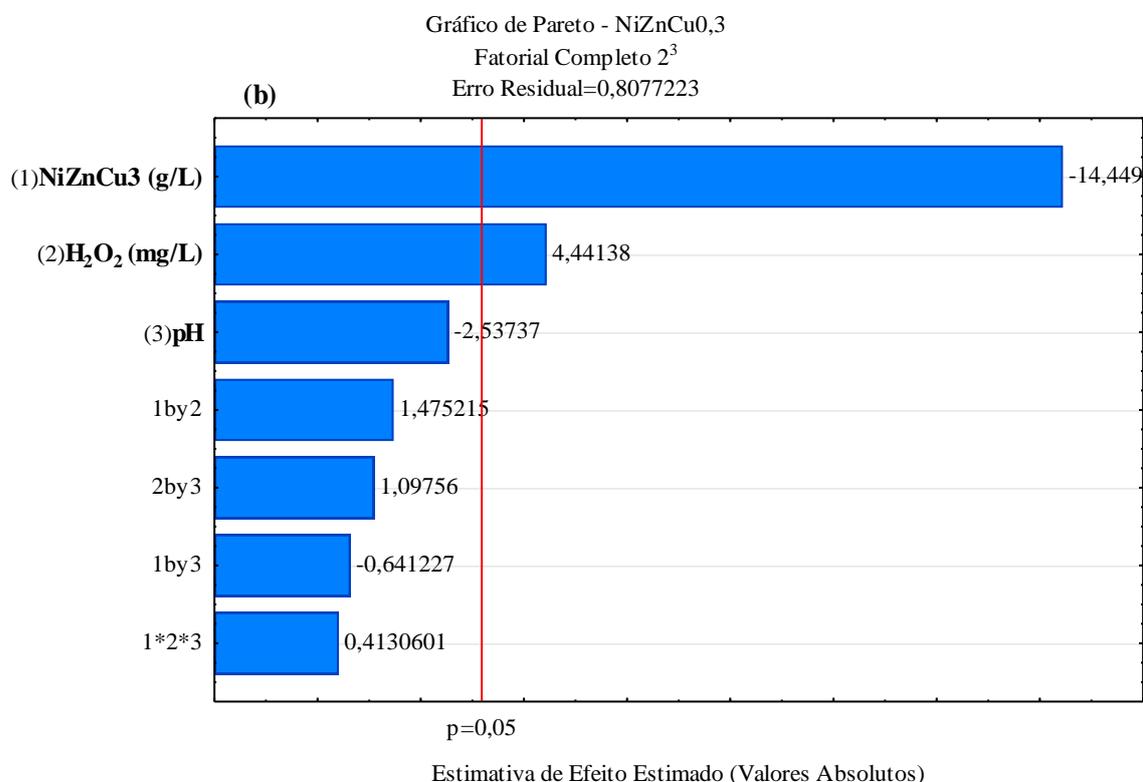
Com o propósito de otimizar o processo fotocatalítico e obter a eficiência máxima de remoção de cor do AM, dentro do intervalo testado com o planejamento  $2^3$ , fez-se o tratamento estatístico dos dados, onde as variáveis independentes foram analisadas a partir do gráfico de Pareto apresentado na Figura 18 e 19, a fim de encontrar as variáveis significativas, bem como determinar os efeitos negativos e positivos. Os termos foram estatisticamente significativos ( $p$ -valor  $< 0,05$ ), sendo considerado o princípio da hierarquia.

Os resultados encontrados em todos os experimentos apresentaram valores significativos através dos gráficos de Pareto (Figura 18 e 19). As variáveis que mais apresentaram dados estatísticos foram a concentração do fotocatalisador e o  $H_2O_2$ . Sendo a variável concentração do fotocatalisador a mais significativa para a nanoferrita pura, enquanto para a dopada foram a concentração do fotocatalisador e a concentração do  $H_2O_2$ . Dessa forma, é possível indicar o efeito positivo da concentração das nanoferritas utilizadas como fotocatalisadores para a degradação do corante AM.

**Figura 18.** Gráfico de Pareto gerado para a resposta de descoloração do AM através do planejamento experimental  $2^3$  usando o fotocatalisador NiZn puro.



**Figura 19.** Gráfico de Pareto gerado para a resposta de descoloração do AM através do planejamento experimental  $2^3$  usando o fotocatalisador dopado NiZnCu<sub>0,3</sub>.



A quantidade de fotocatalisador utilizada influencia significativamente o processo de degradação fotocatalítica dos poluentes orgânicos, o uso na quantidade otimizada promove a obtenção da máxima eficiência. Jasrotia et al. (2022) a fim de investigar a concentração do catalisador  $Zn_{0,7}Mg_{0,24}Cu_{0,06}Fe_2O_4$ , variaram entre 15, 30, 45,60, 75 e 90 mg, sendo o valor de 45 mg o que apresentou máxima de 90% de degradação fotocatalítica em 60 minutos para o corante AM, mesmo corante usado nesse estudo.

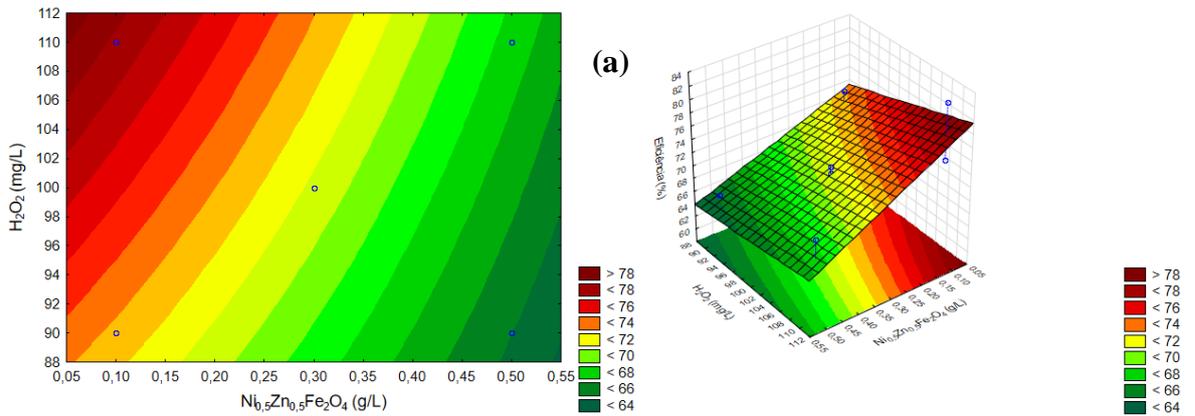
Santos et al. (2019) também verificaram que a melhor condição para os catalisadores NiFe\_x02 e NiFe\_x03 não diferiram muito em relação às condições experimentais mais eficientes, tais catalisadores têm componentes presentes nessa pesquisa. A melhor condição verificada para ambos os catalisadores foi com a combinação de 3 mmol/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 1,0 g/L do catalisador. No entanto, o catalisador NiFe\_x02 apresentou a eficiência de 94% para degradação do corante RB5, na condição de 10 mmol/L e 0,2 g/L do catalisador em 60 minutos de reação.

Através das curvas de contorno e das superfícies de resposta é possível observar a melhor condição de trabalho para cada fotocatalisador, a projeção de seus cortes sobre o

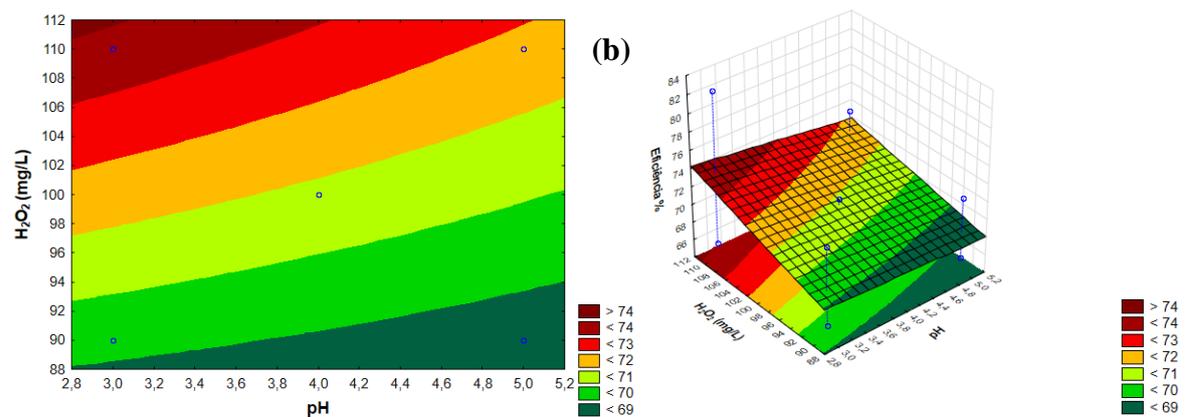
plano dos fatores resulta nas curvas de contorno, que podem simplificar a interpretação dos resultados (RODRIGUES e IEMMA, 2014).

As curvas de contorno e as superfícies de resposta para a ferrita NiZn (pura) e a ferrita NiZnCu<sub>0,3</sub> (dopado) associadas a demais variáveis H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e pH estão ilustradas nas Figuras 20 e 21.

**Figura 20.** Curvas de Contorno e Superfície de Resposta usando a NiZn para a degradação do corante AM em função de: (a) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e concentração de fotocatalisador, (b) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e pH, (c) pH e concentração de fotocatalisador.

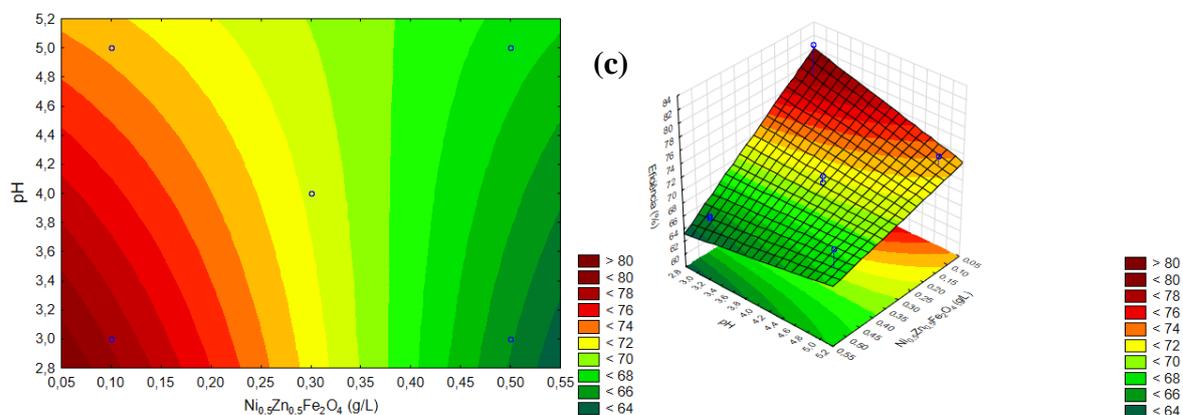


A partir da análise da Figura 20 (a), é possível observar que para a menor proporção fotocatalisador e maior proporção de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a eficiência da degradação do corante AM aumenta. No entanto, esse comportamento inverte quando o menor valor de fotocatalisador é mantida e quando há diminuição dos valores de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o que leva a uma redução dos valores percentuais de eficiência na degradação do corante AM.



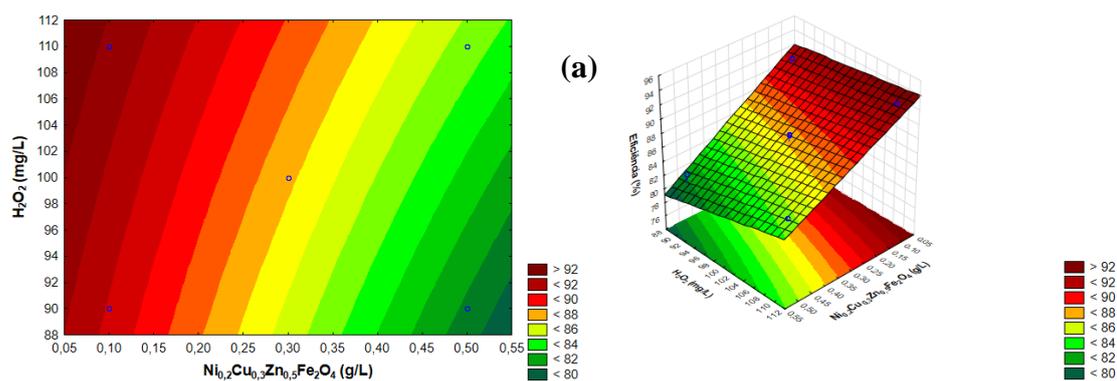
Na Figura 20 (b) é possível analisar como a eficiência de degradação se comporta à medida em que a concentração H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e o pH variam. À medida que o parâmetro da

concentração  $H_2O_2$  aumenta, observa-se um aumento na eficiência de degradação do corante AM, sendo que a variável pH possui uma influência menor que o  $H_2O_2$  no processo de degradação.

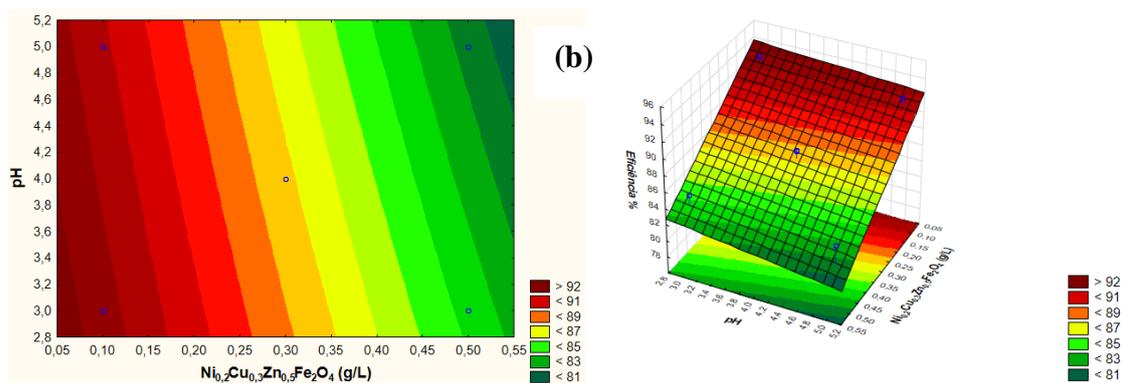


Na Figura 20 (c) observa-se como a eficiência da degradação do corante AM se comporta à medida em que a variável pH e a concentração do fotocatalisador variam. É possível observar que a superfície de resposta apresenta uma inclinação bastante pronunciada em direção ao seu ponto máximo (ótimo) quando ocorre uma diminuição dos valores de pH e da concentração do fotocatalisador NiZn.

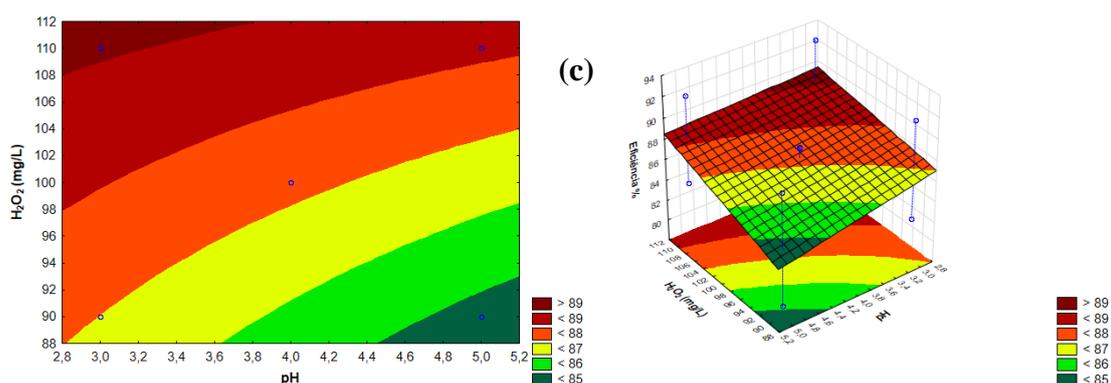
**Figura 21.** Curvas de Contorno e Superfície de Resposta usando a NiZnCu0,3 para a degradação do corante AM em função de: (a)  $H_2O_2$  e concentração de fotocatalisador, (b) pH e concentração de fotocatalisador, (c)  $H_2O_2$  e pH.



Na Figura 21 (a) é possível verificar como o aumento da degradação do corante AM reage à medida em que a concentração do fotocatalisador e a concentração do  $H_2O_2$  variam. Observa-se que à medida que cada parâmetro diminui, ocorre um aumento do percentual de degradação em torno de 92%, sendo que a concentração de catalisador possui uma influência maior em relação ao  $H_2O_2$ .



A Figura 21 (b) demonstra como a eficiência da degradação do corante AM se comporta ao variar os parâmetros concentração do catalisador e pH. É possível observar que à medida que se diminui a concentração do catalisador e do valor de pH, ocorre maior porcentagem na eficiência de degradação do AM.



Ao analisar a Figura 21 (c) é possível verificar que para o menor valor de pH e maior concentração de  $H_2O_2$ , o percentual de degradação do corante AM aumenta, dessa forma, a superfície de resposta apresenta uma inclinação bastante pronunciada em direção ao seu ponto máximo (ótimo). No entanto, esse comportamento se inverte quando se utiliza valor de pH a maior e a menor concentração de  $H_2O_2$ , levando a uma redução dos valores dos percentuais de degradação.

### 5.2.2 Fase 2 – Reuso do Fotocatalisador

Foi realizado o teste-Uso com o fotocatalisador (NiZnCu0,3) que apresentou o melhor desempenho para a degradação do efluente sintético com AM durante as fases anteriores, sendo testado em *Jar test* na condição otimizada de acordo com o planejamento experimental. Segundo Rodrigues e Iemma (2014), é importante que após a definição do

ponto ótimo sejam realizados testes nessa condição, para a validação experimental, quando se tem por objetivo otimizar um processo.

No experimento estudado, o ponto ótimo definido pelas superfícies de resposta para a degradação e remoção de cor do corante AM pelo processo da fotocatalise heterogênea foram os valores para concentração do fotocatalisador (0,1 g/L),  $H_2O_2$  (110 mg/L) e pH (3,0), em que a combinação de tais valores determinou uma excelente resposta de 97,8%, conforme observa-se na Figura 22 (b), de eficiência para remoção do AM.

As maiores eficiências obtidas pelo processo fotocatalítico heterogêneo ( $NiZnCu_{0,3}/H_2O_2$ ), certamente ocorreu, pela sinergia entre os óxidos de Ni, Cu, Zn e Fe na estrutura da nanoferrita, devido à mobilidade dos elétrons característica de óxidos metálicos mistos, que aumentam a eficiência de reações redox (COSTA e DANTAS, 2021).

O reuso do fotocatalisador, como demonstrado na Figura 22 (a) e (b), comprova a excelente estabilidade química da nanoferrita. Observa-se que mesmo após 4 ciclos reacionais seguidos, foi possível reutilizar as nanopartículas magnéticas sem perder a reatividade (94,71%), onde os tempos de exposição à radiação solar foram de 4 horas. Este comportamento indica a possibilidade de se proceder com mais ciclos de reutilização, demonstrando que o fotocatalisador possui um relevante ciclo de vida ativo, sendo assim uma característica extremamente vantajosa na fotocatalise heterogênea.

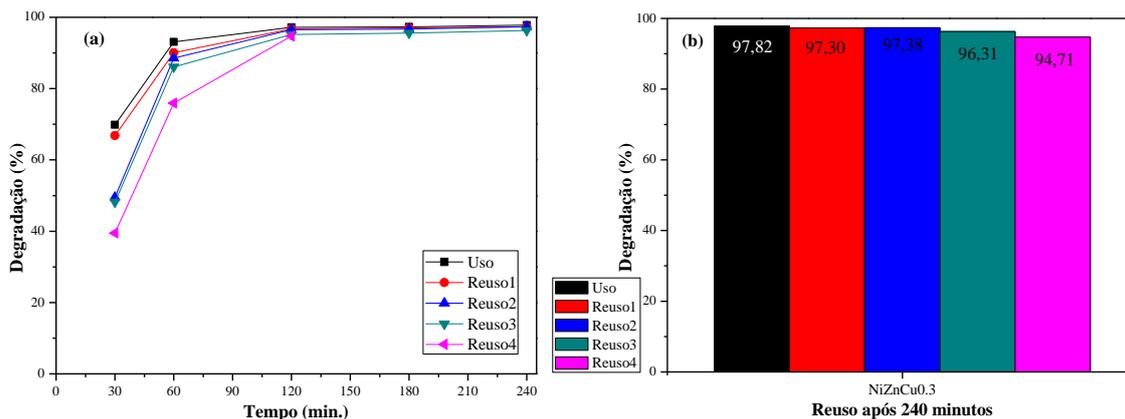
Estudo como os de Kurian e Divya (2014) semelhantemente a presente pesquisa, comprovaram a capacidade catalítica de nanoferritas quando reutilizaram o catalisador  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  no processo Fenton heterogêneo para degradação do 4-clorofenol, retirando-o da mistura de reação após a conclusão de cada experimento e empregando-o por vários ciclos após secagem a 100 °C em estufa. Os resultados demonstraram que o catalisador é ativo o suficiente para remover 90,3% de 4-clorofenol no quarto ciclo.

Na Figura 22 (a) verifica-se que foi atingido o máximo de rendimento com 120 minutos do processo em todos os ciclos. No entanto, na reutilização referente ao ciclo 4, os testes reacionais foram interrompidos com 2 horas de duração devido a incidência de intempéries adversas às reações, mesmo assim, a nanoferrita demonstrou eficiência semelhante aos ciclos anteriores, indicado que provavelmente alcançaria a marca dos demais reusos.

A partir da Figura 22 (b) é possível verificar o percentual de degradação do corante AM. Para o teste de uso, ao final do processo, o percentual foi de 97,8%, no ciclo 1 de 97,3%,

no ciclo 2 de 97,4%, no ciclo 3 de (96,3%) e no ciclo 4, muito embora interrompido antes do tempo estipulado devido a ocorrência de intempéries (chuva), chegou a 94,7% de eficiência.

**Figura 22.** Resultados dos testes de reutilização do fotocatalisador NiZnCu<sub>0,3</sub> quando utilizadas as condições otimizadas do planejamento experimental 2<sup>3</sup>: (a) Uso e (b) Eficiência de remoção após 4 ciclos de reuso com tempo de radiação solar de cada reação de 240 minutos.



Devido a uma pequena diminuição na irradiação no dia do ciclo 1 (747,36 W/m<sup>2</sup>) em comparação ao valor médio no ciclo 2 (804,72 W/m<sup>2</sup>), pode ter influenciado a pequena variação, em apenas 1 casa decimal após vírgula, nos valores de remoção de cor do corante AM.

Devaraji et al. (2022) fizeram a reutilização dos nanobastões de óxido de zinco (St-ZnO) para a degradação do corante AM. Após 4 ciclos de reação fotocatalítica, os nanobastões apresentaram uma redução insignificante no desempenho catalítico sob irradiação da luz solar, tais resultados, se assemelham ao comportamento do fotocatalisador usado na presente pesquisa.

Rosales-González et al. (2022) reutilizaram o fotocatalisador ferrita de zinco dopada com níquel Zn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 0,5, Δx = 0,1) para degradarem o corante AM. Os autores observaram uma redução na eficiência de degradação para o segundo e terceiro ciclos, o que pode ser atribuído ao fato de as partículas AM permanecerem na superfície do fotocatalisador. No entanto, as eficiências de degradação foram suficientes para considerar o fotocatalisador reciclável, tal comportamento do fotocatalisador se equipara aos resultados encontrados na presente pesquisa em relação a quantidade de ciclos de reuso. Por outro lado, em termos de eficiência fotocatalítica, tanto a ferrita como as condições reacionais deste

presente trabalho, contribuíram em resultados superiores aos obtidos pelos autores mencionados.

### 5.2.2.1 Comparativo da Eficiência do Fotocatalisador Ferrita de NiZnCu<sub>0,3</sub> na Condição Ótima

Depois de encontrar os resultados com a melhor condição do fotocatalisador obtido por reação de combustão (NiZnCu<sub>0,3</sub>) para a degradação do efluente sintético com o corante AM, foram selecionados alguns trabalhos na literatura especializada para efeito comparativo em termos de eficiência para remoção da cor do corante AM através dos processos fotocatalíticos e usando outros fotocatalisadores (Tabela 15).

**Tabela 15.** Comparativo de eficiência da nanoferrita NiZnCu<sub>0,3</sub> com outros tipos de fotocatalisadores na degradação do corante AM.

<b>Catalisadores</b>	<b>NiZnCu<sub>0,3</sub></b>	<b>ZnO</b>	<b>NPM@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub></b>	<b>γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/C-TiO<sub>2</sub></b>
<b>Catalisador (g/L)</b>	0,1	0,5	0,56	3,5
<b>Corante (mg/L)</b>	10	20	3,2	5
<b>Tempo (minutos)</b>	120	120	30	180
<b>Reuso</b>	4 ciclos	4 ciclos	4 ciclos	6 ciclos
<b>Eficiência (%)</b>	97,8	72,97	94,8	77,1
<b>Fonte de radiação</b>	Solar	Solar	UV	UV
<b>Referências</b>	Esta pesquisa	(Cahino, 2019)	(Fernandes, 2021)	(Li et al., 2016)

Observa-se na Tabela 15, que dentre os processos investigados, no processo da fotocatalise heterogêneo solar, usando a nanoferrita dopada com cobre (NiZnCu<sub>0,3</sub>) foi o que proporcionou uma maior remoção da coloração do corante azul de metileno.

## 6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho conclui-se que o uso dos fotocatalisadores nanopartículas magnéticas tipo ferritas de NiZn pura e dopada com Cu obtidas por reação de combustão, método escolhido por apresentar excelente relação custo-benefício, ter a vantagem da rapidez na obtenção, baixo consumo energético no decorrer da síntese das ferritas e ser de simples elaboração, mostrou-se bastante promissor no processo de fotocatalise solar heterogênea, em termos de remoção de cor e concentração do corante, para degradação do azul de metileno, com excelente eficiência.

Para tanto, as caracterizações realizadas nas ferritas (NiZn pura e NiZnCu<sub>0,3</sub> dopada) apresentaram um bom valor de área superficial, alto grau de pureza, homogeneidade química, e escala nanométrica, características ideais para serem usadas na fotocatalise solar heterogênea.

Os difratogramas de raios X exibiram a presença dos picos principais característicos da estrutura do espinélio inverso para as duas amostras, já em relação a amostra dopada surgiu à presença de um pico sendo característico da ferrita do tipo espinélio inverso.

Quanto a fluorescência de raios X comprovou que os valores da proporção mássica foram próximos aos valores teóricos calculados, considerando o fato de que os reagentes utilizados podem conter 2% de impurezas.

Com relação ao ponto de vista óptico, foi possível concluir que o *band gap* de 1,33 eV para NiZn e de 1,52 eV para NiZnCu<sub>0,3</sub>) dos fotocatalisadores também são ativados na faixa do UV visível (200 – 800 nm), absorvendo nas duas faixas (ultravioleta e visível).

A utilização do planejamento experimental fatorial completo 2<sup>3</sup> foi determinante na definição das melhores condições das variáveis interferentes durante o processo da fotocatalise heterogênea solar, nos níveis estudados (10 mg/L de AM, 0,1 g/L de catalisador, 110 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e pH 3), nas melhores condições de estudo, o fotocatalisador (NiZnCu<sub>0,3</sub> dopado) e a combinação de tais variáveis determinou uma eficiência de 97,8 %, em termos de remoção de cor e concentração do corante AM.

A partir dos testes fotocatalíticos observou-se que o material com melhor desempenho foi a ferrita (NiZnCu<sub>0,3</sub>) sendo possível comprovar a estabilidade química da ferrita. A reutilização foi possível ocorrer sem perder a reatividade após 4 ciclos, e o material atingiu o máximo de rendimento com 120 minutos do processo em todos os ciclos, podendo pressupor-se que mesmo diante de uma possível continuidade de ciclos reacionais de

reutilização ainda seria mantida excelente eficiência fotocatalítica, o que demonstra a boa estabilidade da nanoestrutura de ferrita utilizada.

## REFERÊNCIAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 14725**: informações sobre segurança, saúde e meio ambiente. Parte 2: Sistema de classificação de perigo. Ficha de informações de segurança de produtos químicos (FISPQ). Rio de Janeiro, 2019.

ADEWALE, G.; AHMED, Y.; HAMMED, A. B.; NONNI, S.; MUHAMMAD, R. B.; IDOWU, A.; SUDIP, C.; STEFANO, C. Recent advances in advanced oxidation processes for removal of contaminants from water: a comprehensive review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 146, p. 220-256, 2021.

AKHTAR, M.; YOUSAF, M.; LU, Y.; KHAN, M.; SAROSH, A.; ARSHAD, M.; NIAMAT, M.; FARHAN, M.; AHMAD, A.; KHALLIDON, M. Physical, structural, conductive and magneto-optical properties of rare earths (Yb, Gd) doped Ni-Zn spinel nanoferrites for data and energy storage devices. (2021). **Ceramics International**. v. 47, p. 10.1016/j.ceramint.2021.01.028.

AKHTAR, M.N.; YOUSAF, M.; LU, Y.; MAHMOUD, M.Z.; IQBAL, J.; KHAN, M.A.; HUSSIEN, M. Alinhamento de banda magnética, estrutural, óptica e análise condutiva de nanocompósitos dopados de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> baseados em grafeno (Yb, Gd e Sm) para aplicações tecnológicas emergentes. (2022). **Metais Sintéticos**, v. 284, p. 116994.

ALFARO-CRUZ, R. M.; JUÁREZ-RAMÍREZ, I.; TORRES-MARTÍNEZ, M. L. Chapter 25 - Recent strategies for improving semiconductor performance on green photocatalysis processes. **Handbook of Greener Synthesis of Nanomaterials and Compounds**, v. 2: Synthesis At the Macroscale and Nanoscale, p. 565-592, 2021.

ALMEIDA JÚNIOR, Wellington Pinto de. **Elaboração e Caracterização de Nanopartículas de Ferritas do Tipo Core-Shell Zn<sub>0,5</sub>Co<sub>0,25</sub>Cu<sub>0,25</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. 2021. 89 p. Dissertação (Mestrado - Mestrado em Ciência de Materiais). Universidade de Brasília, 2021.

ALMEIDA, Fernanda de. **Síntese, caracterização e aplicação de óxidos de ferro na degradação de corantes têxtil**. 2020. 119 f. Dissertação (Mestrado em Química. Universidade Estadual de Ponta Grossa), Paraná, 2020.

ANSAF, V. K.; SUKANYA, K.; AMRITANSHU, S. An overview of heterogeneous photocatalysis for the degradation of organic compounds: A special emphasis on photocorrosion and reusability. **Journal of the Indian Chemical Society**, v. 99, Issue 6, 100480, 2022.

ARAÚJO, K.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; MALPASS, A. C.G.; MALPASS, G. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente e Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 11, n. 2, p. 387-401, 2016. ISSN 1980-993X. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.1862>.

ARIF, N.; ADNAN, K.; NISAR, A.; PING, M.; XIAOYAN, G.; NAUMAN, A.; MUHAMMAD, B.; HAMMAD, K. Synthesis of ternary-based visible light nano-

photocatalyst for decontamination of organic dyes-loaded wastewater. **Chemosphere**, v. 289, 133121, 2022.

ATRAK, K.; RAMAZANI, A.; FARDOOD, S. T. Eco-friendly synthesis of  $Mg_{0.5}Ni_{0.5}Al_xFe_{2-x}O_4$  magnetic nanoparticles and study of their photocatalytic activity for degradation of direct blue 129 dye. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 382, 111942, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.111942>

AYDOGHMISH, S.; HASSANZADEH-TABRIZI, S. A.; SAFFAR-TELURI, A. Facile synthesis and investigation of NiO–ZnO–Ag nanocomposites as efficient photocatalysts for degradation of methylene blue dye. **Ceramics International**. v. 45. 10.1016/j.ceramint.2019.04.229.

BARROS, J.; CORREIA, L.; MARINHO, A.; CLERICUZI, G.; SOUSA, K. Utilização da casca de amendoim como adsorvente na remoção do corante azul de metileno/use of peanut shell as adsorbent in removing the methylene blue. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, p. 79370-79384, 2020. 10.34117/bjdvn10-389.

BELLIDO, J. D. A.; ALMEIDA, M. M.; COTTA, A. L. S.; JÚLIO, J. P. O.; VAZ, C. A. S. Fotocatálise Heterogênea Aplicada no Tratamento do Corante Rodamina B – Uso de Catalisador de  $TiO_2$  sob Radiação Uv. **E-Xacta**, v. 12, n. 1, p. 11, 2019. doi: 10.18674/exacta.v12i1.2366.

BELZAGUI, F.; CRESPI, M.; ÁLVAREZ, A.; GUTIÉRREZ-BOUZÁN, C.; VILASECA, M. Microplastics' emissions: Microfibers' detachment from textile garments. **Environmental Pollution**, v. 248, p. 1028-1035, 2019.

BESSY, T. C.; BINDHU, M. R.; JOHNSON, J.; CHEN, S-M.; CHEN, T-W.; ALMAARY, K. S. UV light assisted photocatalytic degradation of textile waste water by  $Mg_{0.8}Zn_xFe_2O_4$  synthesized by combustion method and in-vitro antimicrobial activities. **Environmental Research**, v. 204, Part A, 111917, 2022.

BOLLERO, A.; ESTER M. PALMERO. Chapter 03 - Recent advances in hard - ferrite magnets. Modern Permanent Magnets. **Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials**, p. 65-112, 2022.

BORGES, Giulia Caroline de Cristo. **Heteroestruturas magnéticas de  $NiFe_2O_4$  e  $TiO_2$  para descontaminação fotocatalítica de Arsênio em meio aquoso**. 2020. 143f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco - PR, 2020.

BOX, G. E. P.; DRAPER, N. R. Response Surfaces, **Mixtures and Ridge Analyses**. 2nd ed. John Wiley & Sons, 2007.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005**. CONAMA. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/>. Acesso em: 26 dez. 2020.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011**. CONAMA. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/>. Acesso em: 26 dez. 2020.

BRASILEIRO, I. L. O.; MADEIRA, V. S.; DE SOUZA, C. P.; LOPES MORIYAMA, A. L.; RAMALHO, M. L. R. A.; ARAÚJO, A. A. D. Development of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$  photocatalysts by a Pechini sol-gel route: structural, morphological and optical influence. **Materials Research Express**, v. 6, p. 1, 2018.

CAHINO, A. M. **Caracterização e avaliação do catalisador ZnO/CuO na degradação do azul de metileno utilizando a fotocatalise solar**. 2019. 86f. Dissertação (Mestrado em Energias Renováveis. Centro de Energias Alternativas e Renováveis, Universidade Federal da Paraíba), Paraíba, 2019.

CAHINO, A. M.; LOUREIRO, R. G.; DANTAS, J.; MADEIRA, V. S.; RIBEIRO FERNANDES, P. C. Characterization and evaluation of ZnO/CuO catalyst in the degradation of methylene blue using solar radiation. **Ceramics International**, v. 45, n. 11, p. 13628-13636, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.239>

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. **Planejamento de Experimentos usando o Statistica**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais LTDA. p.260, 2003.

CARDOSO, J. C.; BESSEGATO, G. G.; ZANONI, M. V. B. Efficiency comparison of ozonation photolysis, **E-xacta**, Belo Horizonte, v. 12, n. 1, p. 11-19. (2019). Editora UniBH doi: 10.18674/exacta.v12i1.2366 photocatalysis and photoelectrocatalysis methods in real textile wastewater decolorization. **Water Research**, v. 98, p. 39-46, 2016.

CARDOSO, N. F. **Adsorção de corantes têxteis utilizando biossorvente alternativos**. Porto Alegre, 2012. 120f. Tese de doutorado-Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.

CASBEER, E; SHARMA, V. K.; LI, X. Z. Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review. **Separation and Purification Technology**. 2012; 87:1–14. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2011.11.034>

CHEN, P.; XING, X. XIE, H.; SHENG, Q.; QU, H. High catalytic activity of magnetic  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ /graphene oxide composite for the degradation of organic dyes under visible light irradiation. **Chemical Physics Letters**, v. 660, p. 176-181. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.08.020>

COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Dispositivo para produção de nanomateriais cerâmicos em larga escala por reação de combustão e processo contínuo de produção dos nanomateriais. Brasil. **Revista de Propriedade Industrial – RPI**, BR 10 2012 002181-3, 2012.

DALHAT, H. M.; AHMAD, A. Chapter 19 - Removal of pesticides from water and wastewater by solar-driven photocatalysis. *Development in Wastewater Treatment Research*

and Processes. Removal of Emerging Contaminants from Wastewater Through **Bionanotechnology**, p. 435-458, 2022.

DALPONTE, I.; MATHIAS, A. L.; JORGE, R. M. M.; WEINSCHUTZ, R. Degradação Fotocatalítica de Tartrazina com TiO<sub>2</sub> Imobilizado Em Esferas de Alginato. 2016. 5f. **Química Nova**, v. 39, n. 10, p. 1165-1169, 2016.

DANKS, A. E; HALL, S. R.; SCHNEPP, Z. The evolution of ‘sol–gel’ chemistry as a technique for materials synthesis. **Materials Horizons**. v. 3, p. 91-112, 2016.

DANTAS, J. Síntese de Catalisadores a Base de Ferritas Ni-Zn Dopada com Cobre e Avaliação do seu Desempenho na Reação de Transesterificação de Óleo Vegetal em Biodiesel. 129f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2012.

DANTAS, J.; LEAL, E.; ARAÚJO, N. O.; PEREIRA, K. R. O.; FERNANDES, P. C. R.; COSTA, A. C. F. M. Síntese de ferrita do tipo Ni<sub>0,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e utilização como catalisador em reação de esterificação do óleo de soja para obtenção de biodiesel. In: ANDRADE, D. E. (Ed.). **Petróleo e Outros Combustíveis**. 1ª edição. Belo Horizonte-MG: Poisson, 2019. cap. 25, p. 202-218.

DANTAS, J.; LEAL, E.; CORNEJO, D. R.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. (2018). Biodiesel production evaluating the use and reuse of magnetic nanocatalysts Ni<sub>0,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthesized in pilot-scale. **Arabian Journal of Chemistry**, 13. 10.1016/j.arabjc.2018.08.012.

DANTAS, J.; LEAL, E.; CORNEJO, D. R.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Biodiesel production evaluating the use and reuse of magnetic nanocatalysts Ni<sub>0,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthesized in pilot-scale. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, p. 3026-3042, 2020.

DANTAS, J.; LEAL, E.; COSTA, A. C. F. M. A reação de combustão: uma abordagem técnica das principais generalidades. Poisson, Cap. 1, p. 8-37, 2021b. In: Nanomateriais Cerâmicos por Reação de Combustão: Síntese e Aplicações. Organização por Ana Cristina F. M. Costa e Joelda Dantas - Belo Horizonte/MG: **Poisson**, 2021. ISBN: 978-65-5866-149-8, DOI: 10.36229/978-65-5866-149-8.

DANTAS, J.; LEAL, E.; COSTA, A. C. F. M. *Insight* para a ferrita Ni<sub>0,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> como uma potencial aplicação na produção de biodiesel comercial. Poisson, Cap. 2, p. 37-68, 2021a. In: Nanomateriais Cerâmicos por Reação de Combustão: Síntese e Aplicações. Organização por Ana Cristina F. M. Costa e Joelda Dantas - Belo Horizonte/MG: **Poisson**, 2021. ISBN: 978-65-5866-149-8, DOI: 10.36229/978-65-5866-149-8.

DANTAS, J.; LEAL, E.; MAPOSSA, A. B.; CORNEJO, D. R.; COSTA, A. C. F. M. Magnetic nanocatalysts of Ni<sub>0,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> doped with Cu and performance evaluation in transesterification reaction for biodiesel production. **Fuel (Guildford)**, v. 191, p. 463-471, 2017.

DANTAS, J.; LEAL, E.; MAPOSSA, A. B.; PONTES, J. R. M.; FREITAS, N. L.; FERNANDES, P. C. R.; COSTA, A. C. F. M. Biodiesel production on bench scale from different sources of waste oils by using NiZn magnetic heterogeneous nanocatalyst. **International Journal of Energy Research**, v. 45, ed. 7, p. 10924-10945, 2021. <https://doi.org/10.1002/er.6577>

DAS, S.; SRIVASTAVA, V. C. Hierarchical nanostructured ZnO-CuO nanocomposite and its photocatalytic activity. **Journal of Nano Research**, v. 35, p. 21-26, 2016.

DEEPIKA, C.; PREETI, T.; RAKESH, K.; ATUL, T. Influence of Mg doping on the structural, electrical and dielectric properties of Co-Zn nanoferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 544, 168726, 2022.

DENG, J.; CAI, A.; LING, X.; SUN, Q.; ZHU, T.; LI, Q.; LI, X.; CHEN, W. Comparison of UV and UV-led activated sodium percarbonate for the degradation of o-desmethylvenlafaxine. **JOURNAL OF ENVIRONMENTAL SCIENCES**, V. 126, P. 656-667, 2023.

DEVARAJ, B.; THIRUVENGADAM NANDAGOPAL, J. G.; RAJAMANI, R.; PANDIT, S.; KUMAR, D.; PANT, B.; PANDEY, S.; GUPTA, P. Enhanced Photocatalytic Activity of St-ZnO Nanorods for Methylene Blue Dye Degradation. **Materials Letters**. p. 131637, (2022). [10.1016/j.matlet.2021.131637](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.131637).

DIAS, F. F. S., SILVA, P. B.; SANTOS, A. F. M. S.; ANDRADE, J. G. P.; ALBUQUERQUE, I. L. T. Tratamento de efluente têxtil através de processo oxidativo avançado (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV), **Revista Geama**, 4(3), 2018, pp. 4-9.

DIAS, F.; DANTAS, J.; CRISTINA, A.; SILVA, A.; ANDRADE, J.; PACHECO, J. (2015). Degradação de corante têxtil através de processo foto-fenton heterogêneo sobre catalisador magnético Ni<sub>0,2</sub>Cu<sub>0,3</sub>Zn<sub>0,5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. 7538-7545. [10.5151/chemeng-cobeq2014-0703-24359-152768](https://doi.org/10.5151/chemeng-cobeq2014-0703-24359-152768).

DINESH, A.; KANMANI, K. R.; AYYAR, M.; ALMESSIERE, M.A.; SLIMANI, Y. B. HAJER, S. A.; MAHMOUD, A.; ANISH, K. Sol-gel combustion synthesis and photocatalytic dye degradation studies of rare earth element Ce substituted Mn-Zn ferrite nanoparticles. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 18, p. 5280-5289, 2022.

DINKAR, D.; DAS, B.; GOPALAN, R.; DEHIYA, B. Magnetic and optical properties of green synthesized nickel ferrite nanoparticles and its application into photocatalysis. (2021). **Nanotechnology**. v. 32. p. [10.1088/1361-6528/ac24c2](https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac24c2).

DONG, N.; CHEN, M.; YE, Q.; ZHANG, D.; DAI, H. Promotional effect of cobalt doping on catalytic performance of cryptomelane-type manganese oxide in toluene oxidation. **Journal of Environmental Sciences**, v. 126, p. 263-274, 2023.

ELMAHAISHI, F. M.; AZIS, S.R.; ISMAIL, I.; MUHAMMAD, D.F. A review on electromagnetic microwave absorption properties: their materials. **Journal of Materials Research and Technology**. In press, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.07.140>

FERREIRA, W. H. (2017). IX Encontro Técnico de Materiais e Química BIOCÓMPÓSITOS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO E ÓXIDO IX Encontro Técnico de Materiais e Química. February 2020, 22–25.

FUZIKI, M.; ABREU, E.; CARVALHO, A.; SILVA, L.; FIDELIS, M.; TUSSET, A.; BRACKMANN, R.; DIAS, D.; GONÇALVES, GIANE. Sol-gel Fe/TiO<sub>2</sub> Magnetic Catalysts Applied to Selenium Photoreduction. (2020). **Topics in Catalysis**. v. 63. 10.1007/s11244-020-01276-1.

GAIKWAD, P.; KAMBLE, R.; MANE-GAVADE, S.; SABALE, S.; KAMBLE, P.D. Magneto-structural properties and photocatalytic performance of sol-gel synthesized cobalt substituted Ni-Cu ferrites for degradation of methylene blue under sunlight. (2019). **Physica B: Condensed Matter**. v. 554, p. 10.1016/j.physb.2018.11.032.

GALATTI, L. G.; BARUQUE-RAMOS, J. Circular economy indicators for measuring social innovation in the Brazilian textile and fashion industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 363, 132485, 2022.

GARCIA, J. C.; SIMIONATO, J. I.; SILVA, A. E. C.; NOZAKI, J.; SOUZA, N. E. Solar photocatalytic degradation of real textile effluents by associated titanium dioxide and hydrogen peroxide. **Solar Energy**, v. 83, p. 316-322, 2009.

GHASEMI, A. Chapter 7 - Nanoferrite photocatalysts. Magnetic Ferrites and Related Nanocomposites. **Micro and Nano Technologies**, p. 521-585, 2022.

GUO, F., LU, J., LIU, Q., ZHANG, P., ZHANG, A., CAI, Y., & WANG, Q. (2018). Degradation of Acid Orange 7 by peroxymonosulfate activated with the recyclable nanocomposites of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> modified magnetic carbon. **Chemosphere**, 205, 297–307. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.139>

GUO, F.; WANG, K.; LU, J.; CHEN, J.; DONG, X. X. I. A. D. Activation of peroxymonosulfate by magnetic carbon supported Prussian blue nanocomposite for the degradation of organic contaminants with singlet oxygen and superoxide radicals. **Chemosphere**. 2019; v. 218, p.1071–81. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.197>

GUO, K.; HUSSAIN, I.; JIE, G.; FU, Y.; ZHANG, F.; ZHU, W. Strategies for improving the photocatalytic performance of metal-organic frameworks for CO<sub>2</sub> reduction: A review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 125, p. 290-308, 2023.

GUPTA, K.; KAUSHIK, A.; TIKOO, K. B.; KUMAR, V.; SINGHAL, S. Enhanced catalytic activity of composites of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and nano cellulose derived from waste biomass for the mitigation of organic pollutants. (2017). **Arabian Journal of Chemistry**. v. 13. p. 10.1016/j.arabjc.2017.07.016.

GUPTA, N.; GHAFARI, Y.; KIM, S.; BAE, J.; KIM, K. Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants over  $MFe_2O_4$  ( $M = Co, Ni, Cu, Zn$ ) Nanoparticles at Neutral pH. (2020). **Scientific Reports**. v.10, p. 10.1038/s41598-020-61930-2.

HE, K.; CHEN, G.; ZENG, G.; CHEN, A.; HUANG, Z.; SHI, J.; HUANG, T. PENG, M.; HU, L. Three-dimensional graphene supported catalysts for organic dyes degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 228, p.19–28, 2018.

HERMOSILLA, D.; HAN, C.; NADAGOUDA, M. N.; MACHALA, L.; DIONYSIOS D. Environmentally friendly synthesized and magnetically recoverable designed ferrite photocatalysts for wastewater treatment applications. **Journal of Hazardous Materials**, v. 381, n. 121200, 2020.

HUIJIE, W.; XIN, L.; XIAOXUE, Z.; CHUNYAN, L.; XIANGHAI, S.; PENG, Z.; PENGWEI, H.; XIN, L. A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 43, Issue 2, p. 178-214, 2022.

JABBAR, Z. H.; EBRAHIM, S. E. Recent advances in nano-semiconductors photocatalysis for degrading organic contaminants and microbial disinfection in wastewater: A comprehensive review. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 17, 100666, 2022.

JAIN, B.; SINGH, A. K.; KIM, H.; LICHTFOUSE, E.; SHARMA, V. K. Treatment of organic pollutants by homogeneous and heterogeneous Fenton reaction processes. **Environmental Chemistry Letters**, v. 16, p. 947–967, 2018.

JASROTIA, R.; SUMAN.; VERMA, A.; VERMA, R.; AHMED, J.; KUMAR, S.; KUMAR B.; MEHTAB, A.; AHMAD, T.; KALIA, S. Photocatalytic dye degradation efficiency and reusability of Cu-substituted Zn-Mg spinel nanoferrites for wastewater remediation. **Journal of Water Process Engineering**. (2022). v. 48, p. 102865. 10.1016/j.jwpe.2022.102865.

JERMY, R.; RAVINAYAGAM, V.; ALMOHAZEY, D.; ALAMOUDI, W.; DAFALLA, H. AKHTAR, S.; TANIMU, G.; PEGylated green halloysite/spinel ferrite nanocomposites for pH sensitive delivery of dexamethasone: A potential pulmonary drug delivery treatment option for COVID-19. **Applied Clay Science**, v. 216, 106333, 2022.

JI, X.; SHEN, C.; ZHAO, Y.; ZHENG, H.; WU, Q.; ZHANG, Q.; ZHENG, L.; ZHENG, P.; ZHANG, Y. Enhanced electromagnetic properties of low-temperature sintered NiCuZn ferrites by doping with  $Bi_2O_3$ . (2022). **Ceramics International**. v. 48. p. 10.1016/j.ceramint.2022.03.313.

JIE, X.; YANG, G.; QIAN, Y.; XUELING, B.; RUNHUA, L.; MENGHUI, L.; ZICHEN, K.; LUO, Z.; JING, L. Enhanced cyanogen chloride formation after UV/PS and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pre-oxidation and chlorination in natural river water. **Journal of Environmental Sciences**, v. 126, p. 48-57, 2023.

KALAM, A.; AL-SEHEMI, A. G.; ASSIRI, M.; DU, G.; AHMAD, T.; AHMAD, I.; PANNIPARA, M. (2018). Modified solvothermal synthesis of cobalt ferrite (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) magnetic nanoparticles photocatalysts for degradation of methylene blue with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/visible light. **Results in Physics**, 8, 1046–1053. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.01.045>

KARIM, A. V.; KRISHNAN, S.; SHRIWASTAV, A. Uma visão geral da fotocatalise heterogênea para a degradação de compostos orgânicos: Uma ênfase especial na fotocorrosão e reutilização. (2022). **Jornal da Sociedade Química Indiana**. p. 100480.

KAUR, P.; KUSHWAHA, J. P.; SANGAL, V. K. Transformation products and degradation pathway of textile industry wastewater pollutants in Electro-Fenton process. **Chemosphere**, v. 207, p. 690–698, 2018.

KESAVA MOORTHY, R.; & RAJA, C. R. (2016). Studies on the Properties of Manganese Substituted Nickel Ferrite Nanoparticles. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**. 29. 10.1007/s10948-016-3792-8.

KHATRI, J.; NIDHEESH, P. V.; SINGH, T. S. A.; KUMAR, M. S. Advanced oxidation processes based on zero-valent aluminium for treating textile wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 348, 67–73, 2018. doi: 10.1016/j.cej.2018.04.074.

KUNZ, A.; ZAMORA, P. P.; MORAES, S. G.; DURÀN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Quim. Nova**, Vol. 25, No. 1, 78-82, 2002.

KURIAN, M.; NAIR, D. Heterogeneous Fenton behavior of nano nickel zinc ferrite catalysts in the degradation of 4-chlorophenol from water under neutral conditions. *Journal of Water Process Engineering*. v. 8, (2014). 10.1016/j.jwpe.2014.10.011.

LAI, X.; NING, X.; LI, Y.; HUANG, N.; ZHANG, Y.; YANG, C. Formation of organic chloride in the treatment of textile dyeing sludge by Fenton system. **Journal of Environmental Sciences**, v. 125, p. 376-387, 2023.

LASSOUED, A. e LI, J. F. (2020). Magnetic and photocatalytic properties of Ni–Co ferrites. **Solid State Sciences**. 104. 106199. 10.1016/j.solidstatesciences.2020.106199.

LEAL, P. V. B.; GREGÓRIO, A. M.; OTONI, E.; SILVA, P. R.; KRAUSER, M. O.; HOLZBACH, J. C. Estudo da adsorção do corante azul de metileno em resíduos de babaçu. **Journal of Biotechnology and Biodiversity**. v. 3, n. 4, p. 166-171, 2021.

LIANG, P. L.; LI, J.; DENG, H.; WANG, X. C. WANG, L., LI, Z. J.; LUO, S. Z.; SHI, W. Q. (2020). Photocatalytic Reduction of Uranium (VI) by magnetic ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> under Visible Light. **Applied Catalysis B: Environmental**. 267. 118688. 10.1016/j.apcatb.2020.118688.

LUCENA, L. G.; ROCHA, E. M. R.; SILVA, F. L. H.; CAHINO, A. M. Otimização multivariada do processo foto-Fenton solar na remoção da demanda química de oxigênio em lixiviados de aterros sanitários. **Eng Sanit Ambient**, v.23, n.3, p. 499-507, 2018.

MANOHAR, A.; VIJAYAKANTH, V.; VATTIKUTI, S.V.; KIM, K. H. A mini-review on  $\text{AFe}_2\text{O}_4$  (A = Zn, Mg, Mn, Co, Cu, and Ni) nanoparticles: Photocatalytic, magnetic hyperthermia and cytotoxicity study. **Materials Chemistry and Physics**, v. 286, 126117, 2022.

MAPOSSA, A.; DANTAS, J.; COSTA, A. C. F. M. **Influência do potencial zeta e ph na atividade catalítica de ferritas  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  para obtenção de biodiesel por reação de esterificação via rota metilica.** 60º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Águas de Lindóia, São Paulo, Brasil, 2016.

MARTINS, J.; ABDALA, E. F.; CLECIUS, A.; RIBEIRO, J.; MAIA, F.; NASCIMENTO, R. D. (2017). Delineamento Box-Behnken para remoção de DQO de efluente têxtil utilizando eletrocoagulação com corrente contínua pulsada. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**. 22. 1055-1064. 10.1590/s1413-41522017150743.

MELO, M. M. M.; ROCHA, E. M. R.; SILVA, E. L. **Aplicação da Fotocatálise Solar Heterogênea Em Efluente Oriundo de Indústrias Têxteis.** 2016. 7 f. Curso de Gestão Ambiental, Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande. 2016.

MENDONÇA, L. A. **Desempenho do delineamento composto central em experimentos com alto coeficiente de variação.** 2012. 80 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Estatística Aplicada e Biometria. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2012.

MENG, Y. S.; NA, YI.; GUO, Q.; GE, M. 2016. Synthesis and photocatalytic performance of a magnetic  $\text{AgBr}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  composite catalyst, *Wuli Huaxue Xuebao/Acta Physico - Chimica Sinica*, 32(8), pp. 2077–2083. doi: 10.3866/PKU.WHXB201605081.

MIĆIĆ, M.; BRAJOVIĆ, L.; LAZAREVIĆ, L.; POPOVIĆ, Z. Inspection of RCF rail defects – Review of NDT methods. **Mechanical Systems and Signal Processing**, v. 182, 109568, 2023.

MISHRA, D. D.; TAN, G. Visible photocatalytic degradation of methylene blue on magnetic  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ . **J Phys Chem Solids**. 2018;123(January):157–61. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.07.018>

MOLINARI, R.; LAVORATO, C.; ARGURIO, P. Recent progress of photocatalytic membrane reactors in water treatment and in synthesis of organic compounds. A review. **Catalysis Today**, v. 281, p. 144-164, 2017.

MONRROY-LÓPEZ, M. U.; SÁNCHEZ DE JESÚS, F.; BOLARÍN MIRÓ, A. M.; MARTÍNEZ LUÉVANOS, A.; RAMÍREZ CARDONA, M.; ROSALES GONZÁLEZ, O. Efecto de la temperatura de tratamiento térmico en las propiedades magnéticas, ópticas y fotocatalíticas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  sintetizada por molienda de alta energía. **Tópicos de Investigación en Ciencias de la Tierra y Materiales**, v. 9, n. 9, p. 13-18, 5 octubre. 2022.

MONTGOMERY, Douglas C. Design and Analysis of Experiments. 8 th ed. **John Wiley & Sons**, 2013.

MORAES, N. P. **Fotocatálise heterogênea aplicada na degradação de poluentes orgânicos utilizando catalisador híbrido de óxido de zinco-xerogel de carbono**. 2019. 125 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2019.

MORAVIA, W. G.; AMARAL, M. C. S.; LANGE, L. C. Evaluation of landfill leachate treatment by advanced oxidative process by Fenton's reagent combined with membrane separation system. **Waste Management**, 2013, v. 33, p. 89-101.

MUNIR, S.; WARSI, M.; ZULFIQAR, S.; AYMAN, I.; HAIDER, S.; ALSAFARI, I.; AGBOOLA, P.; SHAKIR, I. Nickel Ferrite/Zinc Oxide Nanocomposite Photocatalytic and Antibacterial Properties. (2021). **Journal of Saudi Chemical Society**. v. 25. p. 101388. 10.1016/j.jscs.2021.101388.

NAWAZ, S.; AHMAD, M.; ASIF, S.; KLEMEŠ, J.; MUBASHIR, M.; MUNIR, M.; AHMAD, M.; BOKHARI, A.; MUKHTAR, A.; SAQIB, S.; KHOO, K. S.; SHOW, P. Phyllosilicate derived catalysts for efficient conversion of lignocellulosic derived biomass to biodiesel: A review. (2022). **Bioresource Technology**. v. 343, p. 126068. 10.1016/j.biortech.2021.126068.

NGUYEN, C. H.; TRAN, M. L.; TRAN, T. T. V.; JUANG, R-S. Enhanced removal of various dyes from aqueous solutions by UV and simulated solar photocatalysis over TiO<sub>2</sub>/ZnO/rGO composites. **Separation and Purification Technology**, v. 232, n. 115962, 2020.

NIMISHA. O. K.; AKSHAY, M.; MANNYA, S.; REENA MARY, A. P. Synthesis and photocatalytic activity of nickel doped zinc ferrite. **Materialstoday: Proceedings**, 2022. In press. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.06.332>

OLIVEIRA, J. R; SOUZA, R. R. **Biodegradação de Efluentes contendo Corantes utilizados na Indústria Têxtil**. Seminário de Pesquisa FAP-SE, Aracaju, 2003.

OLIVEIRA, J. S. de (2018). Preparação de catalisadores à base de ferrita de cobalto para aplicação na remoção de contaminantes em efluentes líquidos por processos oxidativos avançados/Jivago Schumacher de Oliveira. 2018. 94 p. Tese (doutorado) – Universidade Federal de Santa Maria, RS, 2018.

OLIVEIRA, L. G. **Investigação fotocatalítica das heteroestruturas BiVO<sub>4</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> no corante azul de metileno**. 2020. 60 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2020.

OLIVEIRA, L. G. O.; RODRIGUES, M. H. M.; EDUARDO, A. C.; GODINHO, M. J.; SANTOS, M. R. de C. Fotocatálise do Corante Azul de Metileno por Sistemas como SrSnO<sub>3</sub>, BaSrSnO<sub>3</sub> e CaSrSnO<sub>3</sub>. (2020). **Revista Processos Químicos**. v.13(26), p.119-128. <https://doi.org/10.19142/rpq.v13i26.550>

PARAJULI, D.; SAMATHA, K. Análise estrutural de Cu substituído Ni/Zn em Ni-Zn Ferrite. **Bibechana**, v. 18, n. 1, pág. 128–133, 2021. DOI: 10.3126/bibechana.v18i1.29475.

PATIL, K.; JANGAM, K.; PATANGE, S. M.; BALGUDE, S.; AL-SEHEMI, A.; PAWAR, H.; MORE, P. Influence of Cu–Mg substituted ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrite as a highly efficient nanocatalyst for dye degradation and 4-nitrophenol reduction. (2022). **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. 167. 110783. 10.1016/j.jpcs.2022.110783.

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

PERALTA-ZAMORA, P.; MORAIS, J.L. de; NAGATA, N. (2005) Por que otimização multivariada? **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, p. 106-110.

PEREIRA, L. O.; LELO, R. V.; COELHO, G.C.M.; MAGALHÃES, F. Degradation of textile dyes from synthetic and wastewater samples using TiO<sub>2</sub>/C/Fe magnetic photocatalyst and TiO<sub>2</sub>. **J Iran Chem Soc.** 2019;16(10):2281–9. Available from: <https://doi.org/10.1007/s13738-019-01694-3>

PEREIRA, M. de F.; **Óxido de Zinco dopado com aplicação de biodiesel** – João Pessoa, 2016. 118f. Tese (doutorado) – Universidade Federal de Paraíba, PB, 2016.

PHAM, V. L.; KIM, D. G.; KO, S. O. Catalytic degradation of acetaminophen by Fe and N Co-doped multi-walled carbon nanotubes. **Environmental Research**, v. 201, 111535, 2021.

PI, K.; XIA, M.; YANG, X.; WU, P.; CHEN, S.; YANG, M.; GERSON, A.R.; 2015. Optimization of COD decrease from tobacco wastewater by Ca/Mg/Al coagulant using RSM. **J. Water Proc. Eng.** 5, 166 e 171.

PONTES, J. R. M.; LEAL, E.; DANTAS, J.; COSTA, A. C. F. M. Síntese por reação de combustão do compósito ferrítico co-ba e sua aplicação catalítica na obtenção de éster metílico. Tecnologia, investigação, sustentabilidade e os desafios do século XXI... Campina Grande: **Realize Editora**, 2020. p. 859-875.

POURAN, S. R.; RAMAN, A. A. A.; DAUD, W. M. A. W. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions, **Journal of Cleaner Production**, v. 64, p. 24-35, 2014.

POZA-NOGUEIRAS, V.; ROSALES, E.; PAZOS, M.; SANROMÁN, M. A. Current advances and trends in electro-Fenton process using heterogeneous catalysts – A review. **Chemosphere**, v. 201, p. 399–416, 2018.

PUNIA, P.; BHARTI, M. K.; CHALIA, S.; DHAR, R.; RAVELO, B.; THAKUR, P.; THAKUR, A. (2020). Recent advances in synthesis, characterization, and applications of nanoparticles for contaminated water treatment- A review. **Ceramics International**. 47(2), pp. 1526–1550. doi: 10.1016/j.ceramint.2020.09.050.

QIU, B.; LI, Q.; SHEN, B.; XING, M.; ZHANG, J. (2016). Stöber-like method to synthesize ultradispersed Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles on graphene with excellent Photo-Fenton reaction and high-performance lithium storage. **Applied Catalysis B: Environmental**, 183, 216–223. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.10.053>

QU, J.; CHE, T.; SHI, L.; LU, Q.; QI, S. (2019). A novel magnetic silica supported spinel ferrites NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst for heterogeneous Fenton-like oxidation of rhodamine B. **Chinese Chem Lett**; 30(6):1198–203. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2019.01.021>

RAMALHO, M. L. R. A.; MADEIRA, V. S.; SILVA, J. A.; BRASILEIRO, I. L. O.; SILVA NETO, J. S. Heterojunction Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> production and its use in solar photocatalysis. In: **The 14th IWA Leading Edge Conference on Water and Wastewater Technologies**, 2017, Florianopolis. The International Water Association Publishing, 2017.

RASHID AL-MAMUN, M.; SHOFIKUL ISLAM, M.; RASEL HOSSAIN, M.; KADER, S.; SHAHINOOR ISLAM, M.; ZAVED HOSSAIN KHAN, M. A novel and highly efficient Ag and GO co-synthesized ZnO nano photocatalyst for methylene blue dye degradation under UV irradiation. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, p.100495, 2021. doi:10.1016/j.enmm.2021.100495

RIBEIRO, P. C.; LIRA, H. L.; SASAKI, J. M.; COSTA, A. C. F. M. Fotocatálise do corante vermelho de metila com TiO<sub>2</sub> obtido pelo método Pechini. **Revista Matéria**. v. 7, n. 2, p. 988-996, 2012.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos**. 3 ed. revisada. Campinas: Cárita Editora, 2014. 358p. ISBN: 85-98389-03-X.

RODRIGUEZ-NARVAEZ, O. M.; PERALTA-HERNANDEZ, J. M.; GOONETILLEKE, A.; BANDALA, E. R. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 323, p. 361–380, 2017.

ROSALES-GONZÁLEZ, O.; BOLARÍN-MIRÓ, A.M.; CORTÉS-ESCOBEDO, C.A.; PEDRO-GARCÍA, F.; PATIÑO-PINEDA, J.A.; SÁNCHEZ-DE JESÚS, F. Synthesis of a magnetically removable visible-light photocatalyst based on nickel-doped zinc ferrite, **Ceramics International**, p. 0272-8842, (2022). doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.10.101.

ROSE VERGIS, B.; KOTTAM, N.; KRISHNA, R. H.; ANIL, G. N. Comparison of magnetic and dielectric properties of transition metal nanospinel ferrites, MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (M = Co, Cu, Ni, Zn) synthesized by one-pot combustion route. (2021). **Materials Today: Proceedings**. 10.1016/j.matpr.2021.06.177.

SALES, H. B.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; DE SOUZA, J. J.N.; FERREIRA, J. M.; CHANTELE, L., et al. Development of sustainable heterogeneous catalysts for the photocatalytic treatment of effluents. **Sustainability**. 2020;12(18). doi:10.3390/su12187393

SANTOS, P.; CÂNARA, A.; SANTOS, F.; OLIVEIRA, J.; ARIAS, S.; BARBOSA, C.; PACHECO, J. (2019). Degradação de corante rb5 por processo foto-fenton heterogêneo com

catalisadores de óxidos mistos de cobalto-ferro e níquel-ferro. 533-537. 10.5151/cobeq2018-PT.0150.

SATTAR, A.; BOFENG, B.; KHALIL, M.; SAJJAD, M. Detailed analysis of structural, optical and photo catalytic properties of Spinel Nickel doped Magnesium Zinc Ferrites at different substitutions. (2022). **Inorganic Chemistry Communications**. v. 142, p. 109505. 10.1016/j.inoche.2022.109505.

SCHÄFER, THAYNARA. M. Z. **Síntese, Caracterização e Aplicação de Nanopartículas de Óxido de Ferro (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)**. 2017. 83 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná/Campus de Toledo. Toledo, 2017.

SERAFIM, J. A.; AFONSO, R.; LUCILHA, A. C.; OLIVEIRA, L. A.; ROGÉRIO, P.; SILVA, C.; SILVA, M. R.; SARTORI, E. R.; DALL'ANTONIA, L. H. Bismuth vanadate synthesized by solution combustion with different fuels: synthesis, characterization and study of photocatalytic activity, **Química Nova**, v. 37, p. 1158-1164, 2014.

SILVA, E. S. **Utilização da fotocatalise solar heterogênea no tratamento de efluentes industriais**. 2016. 91f. Dissertação (Mestrado em Energias Renováveis) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016.

SILVA, EMILLY CRUZ da. **Estudo da influência da temperatura na síntese de nanopartículas magnéticas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> para aplicações em eletrodos bifuncionais**. /Emilly Cruz da Silva. 2020. 68 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Amazonas. Manaus, 2020.

SILVA, L.; OLIVEIRA, J.; DUARTE, E.; BARRETO, N. CAZETTA, M. (2017). Descoloração do corante Azul Brilhante de Remazol R por leveduras isoladas de moluscos do Rio Subaé, no estado da Bahia, Brasil. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**. 22. 10.1590/s1413-41522017157568.

SILVA, R.; SILVA, G.; MILANEZ, V.; SILVA, R. (2020). Estudo da toxicidade de efluente têxtil submetido à processo oxidativo avançado. **Demandas Essenciais para o Avanço da Engenharia Sanitária e Ambiental** 2, (1), pp. 205–213. doi: 10.22533/at.ed.47920210120.

SILVA, T. F. C. V.; PERI, P.; FAJARDO, A. S.; PAULISTA, O. P.; SOARES, P. A.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; VILAR, V. J. P. Solar-driven heterogeneous photocatalysis using a static mixer as TiO<sub>2</sub>-P25 support: Impact of reflector optics and material. **Chemical Engineering Journal**, v. 435, Part 1, 134831, 2022.

SOHAIL, M.; XUE, H.; JIAO, Q.; LI, H.; KHAN, K.; WANG, S.; FENG, C.; ZHAO, Y. (2018). Synthesis of well-dispersed TiO<sub>2</sub>/CNTs@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites and their photocatalytic properties. **Materials Research Bulletin**, 101(January), 83–89. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.01.017>

SUÁREZ, A. V.; TOGASHI, M. M.; PERDOMO, C. F.; GUNNEWIEK, R. F. K.; KIMINAMI, R.H.G.A. (2017). Synthesis by the method of the modified polymeric precursor

of bismuth ferrite. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**. 3. 10.18540/jcecvl3iss8pp1131-1135.

TOMASSONI, F.; SCHNEIDER, E.; LISBOA, C.; NAGEL-HASSEMER, M. E.; LAPOLLI, F. (2019). Aplicação do método estatístico DCCR na remoção de corantes em efluente têxtil por processo de eletrocoagulação. **Engenharia Ambiental e Sanitária: Interfaces do Conhecimento** 2.10.22533/at.ed.94219091019.

TOY, C; SEIFERT, J; STROBEL; HARMS. **Casos Clínicos em Bioquímica**. 3. ed. Porto Alegre: AMGH, 2016.

TROQUE, B. F.; GODINHO, M. J.; KIMINAMI, R. H. G. A. Titanato-ferritas e sua atividade fotocatalítica (In situ hydrothermal synthesis of titanate-ferrite heterostructures) **Revista Cerâmica** (2018) 248-253. 2018; 64:248–53. <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132018643702265>

WANG, J.; ZHANG, Q.; DENG, F.; LUO, X.; DIONYSIOU, D. (2019). Rapid toxicity elimination of organic pollutants by the photocatalysis of environment-friendly and magnetically recoverable Step-scheme SnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nano-heterojunctions. **Chemical Engineering Journal**. 379. 122264. 10.1016/j.cej.2019.122264.

WANG, X.; ZHANG, P.; WANG, C.; JIA, H.; SHANG, X.; JINGCHUN TANG, J.; SUN, H. Metal-rich hyperaccumulator-derived biochar as an efficient persulfate activator: Role of intrinsic metals (Fe, Mn and Zn) in regulating characteristics, performance and reaction mechanisms. **Journal of Hazardous Materials**, v. 424, Part A, 127225, 2022.

WANG, X.; ZHOU, Y.; NDAYIRAGIJE, S.; WANG, N.; TANG, H.; ZHU, L. Advanced oxidative degradation of sulfamethoxazole by using bowl-like FeCuS@Cu<sub>2</sub>S@Fe<sup>0</sup> catalyst to efficiently activate peroxymonosulfate. **Journal of Environmental Sciences**, v. 126, p. 348-364, 2023.

WANG, Z.; WANG, J.; PAN, Y.; LIU, F.; LAI, Y.; LI, J.; JIANG, L. Preparation and characterization of a novel and recyclable InVO<sub>4</sub>/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite for methylene blue removal by adsorption and visible-light photocatalytic degradation. **Applied Surface Science**, v. 501, n. 144006, 2020.

XIE, X.; WANG, B.; WANG, Y.; NI, C.; SUN, X.; DU, W. Spinel structured MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Fe, Co, Ni, Mn, Zn) and their composites for microwave absorption: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 428, 131160, 2022.

XU, J.; SHU, R.; WAN, Z.; SHI, J. Construction of three-dimensional hierarchical porous nitrogen-doped reduced graphene oxide/hollow cobalt ferrite composite aerogels toward highly efficient electromagnetic wave absorption. (2023). **Journal of Materials Science & Technology**. v. 132 p. 193–200. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.05.050>

Z.-D. LI, H.-L. WANG, X.-N. WEI, X.-Y. LIU, Y.-F. YANG, E W.-F. JIANG, — Preparation and photocatalytic performance of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub> core-shell

microspheres supported by silica aerogels from industrial fly ash, **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 659, p. 240–247, fev. 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.10.297.

ZHANG, J.; YUAN, G.; WANG, H.; WU, J.; YANG, G.; JIA, Q.; ZHANG, S.; LI, F.; ZHANG, H. Preparation of core/shell-structured  $ZnFe_2O_4@ZnIn_2S_4$  catalysts and its ultrafast microwave catalytic reduction performance for aqueous Cr(VI). **Chemical Engineering Journal**, v. 451, Part 1, 138182, 2023.

ZHANG, M.; HE, J.; CHEN, Y.; LIAO, P.; LIU, Z.; ZHU, M. Visible light-assisted peroxydisulfate activation via hollow copper tungstate spheres for removal of antibiotic sulfamethoxazole. **Chinese Chemical Letters**, v. 31, Issue 10, p. 2721-2724, 2020.

ZHANG, Q.; MIRZAEI, A.; WANG, Y.; SONG, G.; WANG, C.; BESTEIRO, L. V.; GOVOROV, A. O.; CHAKER, M.; MA, D. Extracting hot holes from plasmonic semiconductors for photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 317, 121792, 2022.

ZHANG, S.; WANG, R.; ZHANG, S.; LI, G.; ZHANG, Y. Development of phosphorylated silica nanotubes (PSNTs)/polyvinylidene fluoride (PVDF) composite membranes for wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**. 230 (2013) 260–271, [https://doi.org/ 10.1016/j.cej.2013.06.098](https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.06.098).

ZHU, L.; KONG, X.; YANG, C.; REN, B.; TANG, Q. Fabricação e caracterização do fotocatalisador de separação magnética C-TiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AC com melhor desempenho fotocatalítico sob irradiação de luz visível. **Journal of Hazardous Materials**, 120910. doi:10.1016/j.jhazmat.2019.120910

**ANEXO 1 – RESOLUÇÃO Nº 430, DE 13 DE MAIO DE 2011**

Tabela A1 - Padrões de lançamento de efluentes

TABELA I	
Parâmetros inorgânicos	Valores máximos
Arsênio total	0,5 mg/L As
Bário total	5,0 mg/L Ba
Boro total (Não se aplica para o lançamento em águas salinas)	5,0 mg/L B
Cádmio total	0,2 mg/L Cd
Chumbo total	0,5 mg/L Pb
Cianeto total	1,0 mg/L CN
Cianeto livre (destilável por ácidos fracos)	0,2 mg/L CN
Cobre dissolvido	1,0 mg/L Cu
Cromo hexavalente	0,1 mg/L Cr+6
Cromo trivalente	1,0 mg/L Cr+3
Estanho total	4,0 mg/L Sn
Ferro dissolvido	15,0 mg/L Fe
Fluoreto total	10,0 mg/L F
Manganês dissolvido	1,0 mg/L Mn
Mercúrio total	0,01 mg/L Hg
Níquel total	2,0 mg/L Ni
Nitrogênio amoniacal total	20,0 mg/L N
Prata total	0,1 mg/L Ag
Selênio total	0,30 mg/L Se
Sulfeto	1,0 mg/L S
Zinco total	5,0 mg/L Zn
Parâmetros Orgânicos	Valores máximos
Benzeno	1,2 mg/L
Clorofórmio	1,0 mg/L
Dicloroetano (somatório de 1,1 + 1,2cis + 1,2 trans)	1,0 mg/L
Estireno	0,07 mg/L
Etilbenzeno	0,84 mg/L
fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina)	0,5 mg/L C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH
Tetracloroeto de carbono	1,0 mg/L
Tricloroetano	1,0 mg/L
Tolueno	1,2 mg/L
Xileno	1,6 mg/L

**ANEXO 2 – RESOLUÇÃO Nº 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005**

Tabela A1 – Classe 1 – Águas Doces

<b>TABELA I - CLASSE 1 - ÁGUAS DOCES</b>	
<b>PADRÕES</b>	
<b>PARÂMETROS</b>	<b>VALOR MÁXIMO</b>
Clorofila <i>a</i>	10 µg/L
Densidade de cianobactérias	20.000 cel/mL ou 2 mm <sup>3</sup> /L
Sólidos dissolvidos totais	500 mg/L
<b>PARÂMETROS INORGÂNICOS</b>	<b>VALOR MÁXIMO</b>
Alumínio dissolvido	0,1 mg/L Al
Antimônio	0,005mg/L Sb
Arsênio total	0,01 mg/L As
Bário total	0,7 mg/L Ba
Berílio total	0,04 mg/L Be
Boro total	0,5 mg/L B
Cádmio total	0,001 mg/L Cd
Chumbo total	0,01mg/L Pb
Cianeto livre	0,005 mg/L CN
Cloreto total	250 mg/L Cl
Cloro residual total (combinado + livre)	0,01 mg/L Cl
Cobalto total	0,05 mg/L Co
Cobre dissolvido	0,009 mg/L Cu
Cromo total	0,05 mg/L Cr
Ferro dissolvido	0,3 mg/L Fe
Fluoreto total	1,4 mg/L F
Fósforo total (ambiente lântico)	0,020 mg/L P
Fósforo total (ambiente intermediário, com tempo deresidência entre 2 e 40 dias, e tributários diretos de ambiente lântico)	0,025 mg/L P
Fósforo total (ambiente lótico e tributários de ambientes intermediários)	0,1 mg/L P
Lítio total	2,5 mg/L Li
Manganês total	0,1 mg/L Mn
Merúrio total	0,0002 mg/L Hg
Níquel total	0,025 mg/L Ni

Nitrato	10,0 mg/L N
Nitrito	1,0 mg/L N
Nitrogênio amoniacal total	3,7mg/L N, para pH ≤ 7,5 2,0 mg/L N, para 7,5 < pH ≤ 8,0 1,0 mg/L N, para 8,0 < pH ≤ 8,5 0,5 mg/L N, para pH > 8,5
Prata total	0,01 mg/L Ag
Selênio total	0,01 mg/L Se
Sulfato total	250 mg/L SO <sub>4</sub>
Sulfeto (H <sub>2</sub> S não dissociado)	0,002 mg/L S
Urânio total	0,02 mg/L U
Vanádio total	0,1 mg/L V
Zinco total	0,18 mg/L Zn
<b>PARÂMETROS ORGÂNICOS</b>	<b>VALOR MÁXIMO</b>
Acrilamida	0,5 µg/L
Alacloro	20 µg/L
Aldrin + Dieldrin	0,005 µg/L
Atrazina	2 µg/L
Benzeno	0,005 mg/L
Benzidina	0,001 µg/L
Benzo(a)antraceno	0,05 µg/L
Benzo(a)pireno	0,05 µg/L
Benzo(b)fluoranteno	0,05 µg/L
Benzo(k)fluoranteno	0,05 µg/L
Carbaril	0,02 µg/L
Clordano (cis + trans)	0,04 µg/L
2-Clorofenol	0,1 µg/L
Criseno	0,05 µg/L
2,4-D	4,0 µg/L

Demeton (Demeton-O + Demeton-S)	0,1 µg/L
Dibenzo(a,h)antraceno	0,05 µg/L
1,2-Dicloroetano	0,01 mg/L
1,1-Dicloroetano	0,003 mg/L
2,4-Diclorofenol	0,3 µg/L
Diclorometano	0,02 mg/L
DDT (p,p'-DDT + p,p'-DDE + p,p'-DDD)	0,002 µg/L
Dodecacloro pentaciclodecano	0,001 µg/L
Endossulfan (□ + □ + sulfato)	0,056 µg/L
Endrin	0,004 µg/L
Estireno	0,02 mg/L
Etilbenzeno	90,0 µg/L
Fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina)	0,003 mg/L C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH
Glifosato	65 µg/L
Gution	0,005 µg/L
Heptacloro epóxido + Heptacloro	0,01 µg/L
Hexaclorobenzeno	0,0065 µg/L
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,05 µg/L
Lindano (□-HCH)	0,02 µg/L
Malation	0,1 µg/L
Metolacloro	10 µg/L
Metoxicloro	0,03 µg/L
Paration	0,04 µg/L
PCBs - Bifenilas policloradas	0,001 µg/L
Pentaclorofenol	0,009 mg/L
Simazina	2,0 µg/L

Substâncias tensoativas que reagem com o azul demetileno	0,5 mg/L LAS
2,4,5-T	2,0 µg/L
Tetracloroeto de carbono	0,002 mg/L
Tetracloroeteno	0,01 mg/L
Tolueno	2,0 µg/L
Toxafeno	0,01 µg/L
2,4,5-TP	10,0 µg/L
Tributilestanho	0,063 µg/L TBT
Triclorobenzeno (1,2,3-TCB + 1,2,4-TCB)	0,02 mg/L
Tricloroeteno	0,03 mg/L
2,4,6-Triclorofenol	0,01 mg/L
Trifluralina	0,2 µg/L
Xileno	300 µg/L