



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



ANDREZZA PEREIRA DE MATOS

**DESEMPENHO DE NANOMATERIAIS NA DEGRADAÇÃO
FOTOCATALÍTICA DA RODAMINA B SOB RADIAÇÃO SOLAR**

JOÃO PESSOA - PB
Julho 2024

PPGER / – MESTRADO ACADÊMICO

ANDREZZA PEREIRA DE MATOS

**DESEMPENHO DE NANOMATERIAIS NA DEGRADAÇÃO
FOTOCATALÍTICA DA RODAMINA B SOB RADIAÇÃO SOLAR**

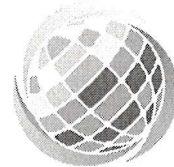
Dissertação apresentada à Universidade Federal da Paraíba, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis do Centro de Energias Alternativas e Renováveis, área de concentração em energias renováveis, para a obtenção do título de Mestre.

Orientadora: Profa. Dra. Pollyana Caetano Ribeiro Fernandes

Coorientadora: Profa. Dra. Joelda Dantas

JOÃO PESSOA - PB

Julho 2024



ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

ATA nº 117 da Sessão de Defesa Dissertação do Mestrado Acadêmico do Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis do Centro de Energias Alternativas e Renováveis, Universidade Federal da Paraíba.

Ao trigésimo primeiro dia do mês de julho de dois mil e vinte e quatro foi instalada a Banca de Defesa de Dissertação do Mestrado Acadêmico do Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis do Centro de Energias Alternativas de forma PRESENCIAL, as 14h00, no Auditório do Centro de Energias Alternativas e Renováveis a que se submeteu a defesa pública de **ANDREZZA PEREIRA DE MATOS**, matrícula **20231005340**, com o título “**DESEMPENHO DE NANOMATERIAIS NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DA RODAMINA B SOB RADIAÇÃO SOLAR**”. A Comissão Examinadora esteve constituída pelos professores: POLLYANA CAETANO RIBEIRO FERNANDES (UFPB), JOELDA DANTAS (UFPB), ROGÉRIO SANTANA PERUCHI (UFPB) e RIUZUANI MICHELLE BEZERRA PEDROSA LOPES (UFPB). Concluídos os trabalhos de apresentação e arguição, o(a) candidato(a) foi Aprovada pela Comissão Examinadora. E, para constar, foi lavrada a presente ata, assinada pelos membros da Comissão.

Observações: Fazer as correções sugeridas pela banca até no máximo 30 dias.

Membros da Banca Examinadora:

Pollyana Caetano Ribeiro Fernandes

Prof.^a Dr.(a) POLLYANA CAETANO RIBEIRO FERNANDES
Orientador(a)

Documento assinado digitalmente

gov.br

JOELDA DANTAS
Data: 07/08/2024 16:06:41-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.^a Dr.(a). JOELDA DANTAS
Coorientador(a)

Rogério Santana Peruchi
Prof.^a Dr.(a) ROGÉRIO SANTANA PERUCHI
Examinador(a) Interno(a)

Riuzuani Michelle B. P. Lopes

Prof.^a Dr.(a). e RIUZUANI MICHELLE
BEZERRA PEDROSA LOPES
Examinador(a) Interno(a)

PPGER/CEAR/UFPB - Campus I, Caixa Postal 5115, CEP: 58051-900, João Pessoa - PB, Brasil.

Obs.(1): O discente deverá encaminhar a coordenação do PPGER, no prazo máximo de 45 dias a contar da data da defesa, os exemplares definitivos da dissertação.

Obs.(2): O docente deverá encaminhar a coordenação do PPGER, no prazo máximo de 20 dias a contar da data da defesa, o relatório de orientação para avaliação do colegiado.

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

M433d Matos, Andrezza Pereira de.

Desempenho de nanomateriais na degradação
fotocatalítica da Rodamina B sob radiação solar /
Andrezza Pereira de Matos. - João Pessoa, 2024.
81 f. : il.

Orientação: Pollyana Caetano Ribeiro Fernandes.

Coorientação: Joelda Dantas.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CEAR.

1. Energia Solar. 2. Fotocatálise. 3. Nanomateriais
- Rodamina B. 4. Heterojunções. I. Fernandes, Pollyana
Caetano Ribeiro. II. Dantas, Joelda. III. Título.

UFPB/BC

CDU 551.521.37(043)

DEDICATÓRIA

À minha mãe, Marlene, e ao meu pai, Joaquim, pela orientação, amor incondicional e apoio constante durante toda a minha vida acadêmica e pessoal. Vocês são a razão pela qual este trabalho se tornou possível e dedico a vocês cada conquista alcançada.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por me conceder força, sabedoria e saúde para trilhar este caminho e alcançar mais esta etapa na minha vida.

Aos meus pais, Marlene e Joaquim, por todo amor, orientação e apoio incondicional. Vocês são meu alicerce e inspiração, e sou eternamente grata por tudo que fizeram por mim. Sem vocês, nada disso seria possível.

Aos meus irmãos, Amanda e Renato, pelo carinho, incentivo e por sempre acreditarem em mim. Vocês são fundamentais na minha vida e sou muito grata por tê-los ao meu lado.

Aos meus amigos, Amanda, Mateus, Fernando, Erik e Ana Paula, pelo apoio constante, por me ajudarem nos momentos de dificuldade e por celebrarem comigo cada conquista. A amizade de vocês tornou essa jornada muito mais leve e significativa. Cada momento compartilhado com vocês é especial e inesquecível.

Ao Jhonatas, técnico do LabMaQ, pela assistência técnica, paciência e apoio durante a realização dos experimentos. Mais do que um colega, Jhonatas se tornou um grande amigo, sempre presente e disposto a ajudar, e sua contribuição foi fundamental para o sucesso deste trabalho.

Aos meus professores, que com paciência, dedicação e sabedoria, contribuíram de maneira fundamental para o meu crescimento acadêmico e profissional. Agradeço especialmente às minhas orientadoras Pollyana Caetano Ribeiro Fernandes e Joelda Dantas, por todo o suporte, orientações e conselhos. A cada professor que cruzou meu caminho, sou grata pelas lições, pelo incentivo e por me inspirarem a seguir em frente.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho, deixo aqui o meu sincero agradecimento. Cada apoio, conselho e gesto de gentileza foram essenciais para que eu pudesse chegar até aqui.

RESUMO

Este estudo investigou a eficiência de diferentes nanomateriais na degradação do corante Rodamina B, utilizando óxidos metálicos e ferritas como catalisadores fotocatalíticos. Inicialmente, a análise de viabilidade para os experimentos com ferritas de cálcio mostraram baixa eficiência, levando à inclusão de outros catalisadores, como óxidos de zinco, cálcio, cobre, bismuto e ferritas de zinco-bário e bário. O óxido de zinco se destacou como o nanomaterial mais eficaz, alcançando uma eficiência de até 84,12% em condições otimizadas, devido à sua capacidade de absorver radiação UV e gerar espécies reativas de oxigênio. A ferrita de zinco-bário apresentou uma eficiência variando entre 32,64% e 39,17%, com melhor desempenho em comparação à ferrita de bário. A heterojunção na proporção 1:1 entre ferritas de Zinco-Bário e Óxido de Zinco foi otimizada usando a metodologia de Composto Central dentro da Resposta Superficial de Modelagem, revelando que o pH apresentou um impacto significativo na eficiência, enquanto a concentração de peróxido de hidrogênio e a massa do catalisador não tiveram efeitos significativos. A solução ideal identificada para maximizar a eficiência incluiu uma proporção de heterojunção de 0,08 g/L e um pH de 3,73. A pesquisa contribui para os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) ao melhorar a qualidade da água (ODS 6), promover inovação tecnológica (ODS 9), utilizar processos responsáveis (ODS 12), aproveitar a energia solar (ODS 13) e proteger ecossistemas (ODS 15). Este trabalho avança a ciência da fotocatalise e apoia metas globais para um desenvolvimento sustentável.

Palavras-chave: Energia Solar, Fotocatálise, Rodamina B, Nanomateriais, Heterojunções.

ABSTRACT

This study investigated the efficiency of various nanomaterials in the degradation of Rhodamine B dye, using metal oxides and ferrites as photocatalytic catalysts. Initially, desirability analysis and experiments with calcium ferrites showed low efficiency, leading to the inclusion of other catalysts such as zinc, calcium, copper, bismuth oxides, and barium and zinc-barium ferrites. Zinc oxide emerged as the most effective nanomaterial, achieving up to 84.12% efficiency under optimized conditions, due to its ability to absorb UV radiation and generate reactive oxygen species. Zinc-barium ferrite exhibited an efficiency ranging from 32.64% to 39.17%, outperforming barium ferrite. The heterojunction between ferrites and metal oxides was optimized using Central Composite Design within Response Surface Methodology, revealing that pH had a significant impact on efficiency, while hydrogen peroxide concentration and catalyst mass had no significant effects. The ideal solution identified to maximize efficiency included a heterojunction proportion of 0.08 g/L and a pH of 3.73. This research contributes to the Sustainable Development Goals (SDGs) by improving water quality (SDG 6), promoting technological innovation (SDG 9), utilizing responsible processes (SDG 12), harnessing solar energy (SDG 13), and protecting ecosystems (SDG 15). This work advances the science of photocatalysis and supports global goals for sustainable development.

Keywords: Solar Energy, Photocatalysis, Rhodamine B, Nanomaterials, Heterojunctions.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Estrutura química e espectro UV/Vis do corante Rodamina B.
- Figura 2. Curva de Calibração da Rodamina B.
- Figura 3. Gráfico de Pareto dos Efeitos Padronizados para a Eficiência.
- Figura 4. Relatório Resumido para Resíduos da Resposta Eficiência.
- Figura 5. Gráficos de Resíduos para Eficiência.
- Figura 6. Gráfico de Efeitos Principais para Eficiência.
- Figura 7. Gráfico de Interação para Eficiência.
- Figura 8. Gráfico de Contorno para a Eficiência.
- Figura 9. Gráfico de Pareto para a Resposta pH Final.
- Figura 10. Gráficos de Resíduos para o pH Final.
- Figura 11. Gráficos Comparativos das Eficiências dos Diferentes Óxidos Metálicos Testados na Degradação da Rodamina B.
- Figura 12. Eficiência das Ferritas na Degradação da Rodamina B.
- Figura 13. Gráfico de Efeitos Principais para Eficiência da Heterojunção.
- Figura 14. Gráfico de Interação para Eficiência da Heterojunção.
- Figura 15. Relatório Resumido dos Resíduos Padronizados para a Eficiência da Heterojunção.
- Figura 16. Gráfico de Superfície Eficiência vs pH; Heterojunção.
- Figura 17. Gráfico de Superfície Eficiência vs pH; Peróxido de Hidrogênio.
- Figura 18. Gráfico de Superfície Eficiência vs Heterojunção; Peróxido de Hidrogênio.
- Figura 19. Gráfico de Otimização para a Resposta Eficiência da Heterojunção.
- Figura. 20. Gráfico de Efeitos Principais para pH Final da Heterojunção.
- Figura. 21. Gráfico de Interação para pH Final da Heterojunção.
- Figura. 22. Gráfico de Contorno para o pH Final da Heterojunção.

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1. Métodos de remoção convencionais para diferentes tipos de corantes.
- Tabela 2. Estudos sobre a Degradação de Poluentes por Métodos Fotocatalíticos.
- Tabela 3. Fatores e Níveis Para Testes com Ferritas de Cálcio.
- Tabela 4. Fatores e Níveis para a Análise de Diferentes Nanomateriais.
- Tabela 5. Fatores e Níveis para a Análise da Heterojunção 1:1
- Tabela 6. Arranjo Fatorial Completo 2^3 Utilizado na Fase 1.
- Tabela 7. Planejamento Experimental com Diferentes Nanomateriais Utilizado na Fase 2
- Tabela 8. Planejamento Composto Central (CCD) para a Heterojunção 1:1 de Ferritas de Zinco-Bário e Óxido de Zinco na Fase 3.
- Tabela 9. Relação Entre Concentração de H_2O_2 e Volume em Microlitro
- Tabela 10. Resumo das condições experimentais.
- Tabela 11. Equipamentos Utilizados nos Experimentos.
- Tabela 12. Nanomateriais Testados e Características.
- Tabela 12. Coeficientes da Equação de Regressão para o pH Final.

LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ANOVA: Análise de Variância
Bi: Bismuto
CaO: Óxido de Cálcio
CCD: Projeto composto central
CoFe₂O₄: Ferrita de Cobalto
COVs: Compostos Orgânicos Voláteis
CuFe₂O₄: Ferrita de Cobre
CuO: Óxido de Cobre
e⁻: Elétron
e_{-CB}⁻: Elétron na banda de condução
EROs: Espécies Reativas de Oxigênio
FCa: Ferrita de Cálcio
FZnBa: Ferrita de Zinco-Bário
GNPs: Nanoplaquetas de Grafeno
h⁺: Buraco eletrônico
h_{-VB}⁺: Buraco na banda de valência
hv: Energia de um fóton de luz
H₂O: Água
H₂O₂: Peróxido de Hidrogênio
H⁺: Íon hidrogênio
HCl: Ácido Clorídrico
MnFe₂O₄: Ferrita de Manganês
NaOH: Hidróxido de Sódio
NiFe₂O₄: Ferrita de Níquel
O₂: Oxigênio molecular
·O₂⁻: Radical superóxido
PAO: Processo Avançado de Oxidação
pH: Potencial Hidrogeniônico
POAs: Processos Oxidativos Avançados
RSM: Metodologia de Superfície de Resposta
SrTiO₃: Titanato de estrôncio

TiO₂: Dióxido de Titânio

UFCG: Universidade Federal de Campina Grande

UFPB: Universidade Federal da Paraíba

UV: Ultravioleta

ZnFe₂O₄: Ferrita de Zinco

ZnO: Óxido de Zinco

·OH: Radical hidroxila

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
2. REFERENCIAL TEÓRICO.....	17
2.1. Ferritas como fotocatalisadores.....	17
2.1.1. <i>Propriedades e Estrutura das Ferritas.....</i>	<i>18</i>
2.1.2. <i>Mecanismos de Fotocatálise.....</i>	<i>19</i>
2.2. Rodamina B como Poluente.....	20
2.2.1. <i>Características e Impactos Ambientais.....</i>	<i>21</i>
2.2.2. <i>Métodos de Remoção Convencionais.....</i>	<i>22</i>
2.3. Sustentabilidade e Eficácia na Remoção de Rodamina B.....	23
2.3.1. <i>Estudos Anteriores.....</i>	<i>23</i>
2.4. Energia Solar na Remediação de Efluentes Contaminados: Princípios e Tecnologias Associadas.....	25
2.5. Integração de Ferritas e Energia Solar.....	25
2.5.1. <i>Potencialidades e Desafios.....</i>	<i>27</i>
2.6. Aplicações e Avanços dos Nanomateriais na Fotocatálise.....	28
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	29
3.1 Processo e problema.....	30
3.2 Variáveis de resposta.....	30
3.3 Fatores e Níveis.....	31
3.4 Arranjo experimental.....	32
3.4.1 <i>Fase 1: Delineamento Fatorial Completo 2³.....</i>	<i>32</i>
3.4.2 <i>Fase 2: Avaliação de Diferentes Nanomateriais.....</i>	<i>33</i>
3.4.3 <i>Fase 3: Planejamento Composto Central (CCD).....</i>	<i>34</i>
3.5 Execução do experimento.....	35
3.6 Cálculo da Eficiência de Degradação da Rodamina B: Metodologia e Equação.....	40
3.7 Análise dos Dados e Otimização.....	41
3.7.1 <i>Fase 1: Análise do Arranjo Fatorial Completo.....</i>	<i>41</i>
3.7.2 <i>Fase 2: Análise do CCD.....</i>	<i>42</i>
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
4.1. Análise Desirability.....	43
4.2 Experimentos com Nanomateriais.....	53
4.3 Análise e Desempenho da Heterojunção.....	56
AGRADECIMENTOS.....	69

1. INTRODUÇÃO

A energia renovável no Brasil, particularmente nos setores eólico e solar, está pronta para um crescimento significativo devido ao vasto potencial de energia renovável do país (Silva, 2024) . O modelo energético brasileiro é dominado por grandes usinas de energia, incluindo hidrelétricas, termelétricas, eólicas e solares (Mello, 2023). A energia fotovoltaica atualmente representa uma porcentagem pequena, mas crescente, da matriz elétrica nacional do Brasil (Lucena e Holanda, 2022).

A transição energética do Brasil tem sido apoiada por financiamento catalítico de instituições como o Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (Isah *et al.*, 2023). O país diversificou sua matriz energética, reduzindo sua dependência de combustíveis fósseis por meio da utilização de fontes de energia renováveis (Falcone, 2023). A energia hidrelétrica tem sido historicamente uma fonte de energia significativa no Brasil, fornecendo uma parcela substancial do consumo de energia do país (Pavlinov e Savchina, 2022). O compromisso do Brasil em reduzir as emissões de gases de efeito estufa e atingir a neutralidade ambiental está alinhado com as metas globais de sustentabilidade (Saleem, 2024) . A posição privilegiada da nação no cenário energético global ressalta a importância de práticas energéticas sustentáveis para seu desenvolvimento futuro (Silva, 2024).

A região Nordeste do Brasil destaca-se como uma área promissora para a geração de energia solar, com uma média de irradiação solar de aproximadamente 5,39 a 5,59 kWh/m² por dia, conforme o Atlas Solarimétrico Brasileiro (Galdino *et al.*, 2020). A cidade de João Pessoa, na Paraíba, onde o presente estudo foi realizado, beneficia-se dessas condições climáticas, apresentando altos níveis de irradiação solar ao longo do ano. Isso torna a região um ambiente propício para pesquisas que exploram a aplicação de energia solar em processos de tratamento de efluentes e remediação ambiental. A abundância de luz solar na região é, portanto, um fator determinante para a eficácia de sistemas fotovoltaicos e processos fotocatalíticos (Pinheiro *et al.*, 2020).

Rodamina B, um corante conhecido por sua alta solubilidade em água e estabilidade química, é amplamente utilizado em diversos setores, como tingimento de ágatas, alimentos e têxteis (Muraro *et al.*, 2022) . Estudos têm demonstrado eficácia de diferentes métodos de remoção e manipulação da Rodamina B, como a adsorção em argilas modificadas (Parodia *et al.*, 2022) e fotocatalise heterogênea (Quirino *et al.*, 2022).

Neste contexto, a fotocatalise heterogênea tem se destacado como uma técnica promissora e sustentável para a degradação de poluentes orgânicos, como a Rodamina B, presente em corpos hídricos devido à sua alta toxicidade e resistência à degradação natural. A aplicação de nanomateriais nesse processo tem demonstrado resultados promissores, graças à sua elevada área superficial e propriedades eletrônicas favoráveis à geração de Espécies Reativas de Oxigênio (EROs) (Oliveira e Andersen, 2018). Nanomateriais como óxidos metálicos e ferritas têm sido amplamente estudados por suas capacidades de degradação de poluentes. A fotocatalise heterogênea, um processo fotoquímico em que um material semiconductor reage com oxigênio e água sob radiação, produz agentes altamente oxidantes que mineralizam os poluentes (Savoia, 2024).

Embora a literatura apresente avanços significativos na utilização de nanomateriais para a fotocatalise heterogênea, a eficiência desses materiais pode variar consideravelmente conforme as condições experimentais, como pH, concentração de peróxido de hidrogênio e composição dos nanomateriais (Zanrosso *et al.*, 2018). Portanto, a identificação de combinações ótimas de nanomateriais e condições operacionais é essencial para o desenvolvimento de tecnologias de tratamento de águas residuais mais eficazes e economicamente viáveis (Dantas *et al.*, 2021).

A fotocatalise heterogênea, sendo um Processo Avançado de Oxidação (PAO), possui o potencial de transformar poluentes recalcitrantes em dióxido de carbono, água e minerais, tanto em meio líquido quanto gasoso, em condições brandas de operação (Savoia *et al.*, 2019). A eficiência deste processo na remoção de cor e matéria orgânica de efluentes têxteis tem sido destacada, resultando em efluentes tratados com baixa concentração de compostos causadores de cor e com pouca ou nenhuma toxicidade (Holanda *et al.*, 2018). Além disso, a fotocatalise heterogênea baseia-se na absorção de radiação (UV-visível) por um condutor semissólido, gerando radicais hidroxila que degradam os contaminantes presentes na água residual (Ribeiro *et al.*, 2020).

A utilização de nanomateriais como catalisadores na fotocatalise heterogênea tem demonstrado excelentes resultados na degradação de contaminantes recalcitrantes, com o Dióxido de Titânio (TiO_2) sendo o fotocatalisador mais comumente empregado (Silva e Alves, 2021). A geração de Radicais Hidroxila ($\bullet\text{OH}$) a partir de um sólido semiconductor é responsável pela degradação dos poluentes presentes na água residual (Barbosa *et al.*, 2018).

A combinação de nanomateriais com ferritas para a degradação da Rodamina B apresenta-se como uma estratégia promissora devido às propriedades complementares desses materiais. As ferritas são conhecidas por suas capacidades de degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas por meio da reação foto-Fenton e alto potencial magnético (Oliveira *et al.*, 2019). Por outro lado, os nanomateriais possuem alta área superficial e propriedades eletrônicas favoráveis à geração de espécies reativas de oxigênio, essenciais para a degradação de compostos orgânicos como a Rodamina B (Oliveira e Andersen, 2018). A combinação desses materiais via heterojunções pode potencializar a eficiência do processo de degradação, tornando-o mais eficaz e economicamente viável para a remoção desse corante prejudicial ao meio ambiente e à saúde pública.

A transição energética sustentável do Brasil, destacada pelo aumento da participação da energia solar na matriz elétrica nacional, é fundamental para atender às demandas crescentes e reduzir a dependência de combustíveis fósseis (Silva, 2024; Mello, 2023). O aproveitamento da energia solar, particularmente na região Nordeste, alinha-se aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS). A aplicação de nanomateriais na fotocatalise para a degradação de Rodamina B não só contribui para a melhoria da qualidade da água, apoiando o ODS 6, mas também promove a inovação tecnológica e a produção sustentável, em consonância com os ODS 9 e 12. A fotocatalise solar aproveita a abundante luz solar do Nordeste, contribuindo para a ação climática ao utilizar recursos renováveis e reduzir o impacto ambiental (ODS 13). Além disso, ao tratar efluentes têxteis, a pesquisa apoia a proteção dos ecossistemas e a promoção de práticas ambientais sustentáveis, conforme o ODS 15. Portanto, o presente estudo não apenas avança no conhecimento sobre a eficiência dos nanomateriais na fotocatalise, mas também integra-se aos esforços globais para um desenvolvimento sustentável e uma gestão mais eficiente dos recursos naturais.

O presente estudo foi realizado com o apoio da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), que forneceu os materiais. Os experimentos foram conduzidos no LabMaQ - Laboratório de Materiais e Química Ambiental da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). O objetivo principal desta pesquisa é investigar a eficiência de diferentes nanomateriais na fotocatalise solar heterogênea para a degradação da Rodamina B. Os objetivos específicos incluem: (i) comparar a eficácia de diferentes nanomateriais na degradação da Rodamina B; (ii) otimizar as condições experimentais utilizando técnicas

estatísticas para maximizar a eficiência de degradação e (iii) avaliar o desempenho das heterojunções entre ferritas e óxidos metálicos, identificando as combinações mais eficientes.

Para alcançar os objetivos propostos, foram realizados diversos experimentos utilizando diferentes nanomateriais. Inicialmente, os ensaios focaram na utilização de ferritas de cálcio em diferentes combinações de pH, peróxido de hidrogênio e concentrações da ferrita, baseando-se em dados da literatura existente. Devido a resultados insatisfatórios com as ferritas de cálcio, outros nanomateriais foram testados, mantendo-se a proporção de 1g/l em todos os casos. A otimização das condições experimentais foi realizada utilizando o software Minitab, variando-se a concentração de peróxido de hidrogênio e o pH. Por fim, a ferrita de zinco-bário, que apresentou melhor eficiência, foi combinada com o óxido de zinco em heterojunções para testar a eficiência sinérgica desses materiais.

Este trabalho está estruturado da seguinte forma: inicialmente, apresenta-se uma revisão da literatura sobre fotocatalise e nanomateriais. Em seguida, detalha-se a metodologia empregada nos experimentos. Os resultados obtidos são então discutidos, destacando-se as condições ótimas e os materiais mais eficientes. Por fim, as conclusões e recomendações para futuras pesquisas são apresentadas.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Ferritas como fotocatalisadores

Ferritas, especialmente Ferrita de Cobalto (CoFe_2O_4), Ferrita de Manganês (MnFe_2O_4), Ferrita de Zinco (ZnFe_2O_4), Ferrita de Níquel (NiFe_2O_4) e Ferrita de Cobre (CuFe_2O_4), têm atraído atenção significativa devido à sua estabilidade e propriedades únicas, tornando-as adequadas para diversas aplicações, incluindo fotocatalise (Dippong *et al.*, 2021).

Essas ferritas demonstraram potencial em fotoluminescência, sensores de umidade, biossensores, catalise, distribuição magnética de medicamentos e descontaminação de água (Dippong *et al.*, 2021). Além disso, fotocatalisadores magnéticos, como nanocompósitos ternários de Titânio – Ferrita de Cobalto – Polianilina, exibiram alta fotoatividade sob luz

UV ou visível, com a vantagem adicional de fácil separação usando um campo magnético externo após a degradação (Xiong *et al.*, 2013).

A exploração de ferritas ecologicamente corretas, como catalisadores de ferrita de Ni, tem sido conduzida para utilização eficiente da energia solar em aplicações de fotocatalise de luz visível (Harish *et al.*, 2013). As ferritas espinélio e hexagonais têm sido reconhecidas como componentes essenciais em sistemas fotocatalíticos heterogêneos, possibilitando a reciclagem eficiente de materiais fotocatalíticos (Bielan *et al.*, 2021).

Nanopartículas de ferrita de zinco têm gerado interesse devido às suas propriedades magnéticas distintas, tornando-as adequadas para sensores de gás e fotocatalise de semicondutores (Cao *et al.*, 2009). Da mesma forma, os nanocompósitos $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{GNPs}$ (nanoplaquetas de grafeno) exibiram excelente eficiência de fotodegradação mediada por luz visível, ressaltando seu potencial em aplicações fotocatalíticas (Israr *et al.*, 2021).

As ferritas, particularmente quando projetadas em nanoescala, exibem propriedades notáveis que as tornam altamente adequadas para aplicações fotocatalíticas. A sua estabilidade, características estruturais únicas e propriedades magnéticas contribuem para a sua eficácia em vários processos fotocatalíticos, demonstrando o seu potencial na resposta aos desafios ambientais e no avanço de tecnologias sustentáveis.

2.1.1. Propriedades e Estrutura das Ferritas

As propriedades das ferritas são influenciadas por sua composição, estrutura e processamento, como método de síntese, atmosfera, tempo e temperatura de sinterização (Albuquerque *et al.*, 2015). A estrutura cristalina das ferritas, como as ferritas Ni-Zn, é do tipo espinélio, e suas propriedades magnéticas são determinadas por fatores como resistividade, permeabilidade magnética, perdas por histerese, densidade de fluxo de saturação, campo coercitivo, permeabilidade magnética em altas frequências, dureza mecânica, estabilidade química e custo (Torquato *et al.*, 2008). Além disso, aditivos podem afetar as propriedades elétricas, magnéticas e a microestrutura das ferritas por diferentes mecanismos (Corrêa *et al.*, 2013).

A composição química, tamanho de grão e estrutura cristalina são fatores determinantes das propriedades magnéticas das ferritas (Ribeiro *et al.*, 2016). A microestrutura das ferritas é crucial, pois afeta diretamente suas propriedades elétricas, magnéticas e mecânicas (Carvalho e Figueiredo, 2013). As ferritas são conhecidas por

apresentarem excelentes propriedades ópticas, elétricas, catalíticas e magnéticas, o que as torna versáteis em diversas aplicações (Carvalho e Figueiredo, 2013). A microestrutura balanceada das ferritas, como aproximadamente 50% de ferrita e 50% de austenita, contribui para suas altas resistências à corrosão e mecânica (Souza *et al.*, 2020).

A literatura destaca que as propriedades magnetostritivas das ferritas, como o CoFe_2O_4 , estão intimamente relacionadas com sua microestrutura (Amarante *et al.*, 2014). A variação estequiométrica na formação de ferritas pode impactar suas propriedades magnéticas, como coercividade e energia máxima do produto de magnetização (Yasuda *et al.*, 2007). Portanto, a estrutura e as propriedades das ferritas são intrinsecamente ligadas, sendo essencial considerar a composição, microestrutura e processamento para otimizar suas características magnéticas e elétricas.

2.1.2. Mecanismos de Fotocatálise

Os mecanismos de fotocatalise envolvem uma série de etapas fundamentais. A absorção de fótons é o primeiro passo, seguido pelo transporte e aprisionamento de cargas, dinâmica de transferência de elétrons, estados adsorvidos, mecanismos de reação, efeitos de substâncias inibidoras e promotoras, bem como a fase e a forma do material (Henderson, 2011).

A fotocatalise heterogênea geralmente se baseia na ativação de um semicondutor, como o TiO_2 , pela luz solar ou artificial, como a radiação UV (Valente *et al.*, 2005). A ativação do fotocatalisador pela absorção de luz permite a geração de espécies reativas que podem degradar poluentes orgânicos, oxidar compostos ou até mesmo produzir hidrogênio (Gaur *et al.*, 2022).

Os mecanismos de reação na fotocatalise podem envolver a conversão de luz visível em energia química por meio de transferência de elétrons com substratos orgânicos, gerando intermediários reativos (Shaw *et al.*, 2016). Além disso, a fotocatalise heterogênea utilizando TiO_2 como fotocatalisador segue etapas específicas, como a degradação de compostos orgânicos (Ziulli e Jardim, 1998).

A oxidação de compostos orgânicos voláteis (COVs) por fotocatalise heterogênea segue mecanismos semelhantes aos da oxidação de compostos orgânicos em meio aquoso (Bueno *et al.*, 2019). A produção de superóxido e peróxido de hidrogênio por fotocatalisadores dopados com nitrogênio e enxofre também foi investigada, demonstrando

a capacidade desses materiais de gerar espécies altamente oxidantes (Hirakawa e Nosaka, 2008).

2.2. Rodamina B como Poluente

A Rodamina B, um corante orgânico amplamente utilizado na indústria têxtil, emerge como uma substância de preocupação significativa devido à sua persistência no meio ambiente e ao potencial impacto negativo na saúde humana e nos ecossistemas aquáticos. A intensa coloração rosa da Rodamina B a torna uma escolha popular em diversas aplicações industriais, como corantes para tecidos, tintas e plásticos. No entanto, apesar de sua utilidade industrial, a Rodamina B apresenta desafios ambientais substanciais, especialmente em relação à poluição hídrica (Guedes *et al.*, 2012).

Para lidar com esses desafios, a implementação de tecnologias emergentes para aumentar a eficiência energética, reduzir as emissões de gases de efeito estufa e mitigar a poluição será crucial para a indústria têxtil (Landim *et al.*, 2021). Além disso, a reciclagem de têxteis e a reutilização de resíduos têm sido exploradas como estratégias para reduzir o impacto ambiental da indústria têxtil, contribuindo para a conservação de recursos e a redução do volume de efluentes descartados (Dapper *et al.*, 2016).

A poluição hídrica causada pela Rodamina B e outros corantes utilizados na indústria têxtil pode ter impactos significativos na qualidade da água e nos ecossistemas aquáticos. A busca por soluções sustentáveis, como tecnologias de tratamento de efluentes, práticas de reciclagem e reutilização de resíduos, é essencial para mitigar o impacto negativo dessa indústria no meio ambiente e na saúde pública (Santana e Batista, 2022). A Figura 1 ilustra aspectos fundamentais da Rodamina B, incluindo sua estrutura química e espectro UV/vis, elementos cruciais para a compreensão de seu comportamento e interação com fotocatalisadores em soluções aquosas.

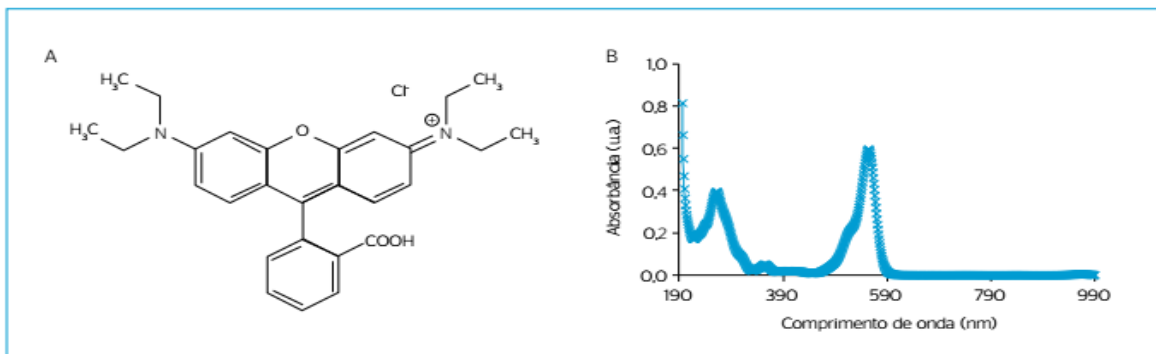


Figura 1. Estrutura química e espectro UV/Vis do corante Rodamina B.

Fonte: Souza (2018).

2.2.1. Características e Impactos Ambientais

A rodamina B é um corante comumente utilizado em estudos de dispersão de contaminantes e degradação ambiental. Estudos demonstraram a eficácia de fotocatalisadores dopados com ferro na degradação do corante Rodamina B sob radiação ultravioleta e visível (Schalenberger *et al.*, 2018).

Além disso, o uso de heteroestruturas semicondutoras tem se mostrado eficaz na atividade fotocatalítica para a degradação da rodamina B sob irradiação de luz visível (Bueno *et al.*, 2019). A rodamina B também tem sido empregada em estudos de eficiência quântica de corantes, demonstrando ser um marcador útil em análises fotoacústicas (Cusato *et al.*, 2017).

A avaliação dos impactos ambientais, como os gerados pela presença da Rodamina B, desempenha um papel crucial na promoção do desenvolvimento econômico e social em harmonia com o ambiente (Turmina *et al.*, 2018). Matrizes de avaliação de impactos ambientais, como a Matriz de Leopold, têm sido amplamente utilizadas para vincular os impactos das atividades humanas às características ambientais, auxiliando na identificação de alternativas para minimizar tais impactos (Landim *et al.*, 2019).

Estudos indicam que a rodamina B é um corante tóxico que representa uma séria ameaça ao meio ambiente, especialmente à saúde humana e à vida aquática, mesmo em pequenas quantidades (Tak, 2023). A exposição a longo prazo à rodamina B nos alimentos tem sido associada a danos no fígado, desenvolvimento de tumores e cancro (Asra *et al.*, 2022). Além disso, a rodamina B é considerada uma substância orgânica não biodegradável com potencial toxicidade, mutagenicidade e carcinogenicidade, tornando-a

prejudicial à qualidade da água e às plantas aquáticas (Suwarno *et al.*, 2021; Yang *et al.*, 2019).

Além disso, a rodamina B foi classificada como cancerígena do grupo 3 e é conhecida por apresentar toxicidade para o desenvolvimento, neuro toxicidade e toxicidade crônica para humanos e animais (Cheng e Tsai, 2017) . A presença de rodamina B no meio ambiente pode levar a consequências graves, afetando tanto os ecossistemas como a saúde humana. A sua toxicidade e não biodegradabilidade realçam a importância de monitorizar e regular a sua presença para prevenir impactos ambientais e de saúde adversos.

2.2.2. Métodos de Remoção Convencionais

Dentre os métodos de remoção convencionais para a rodamina B, estão a degradação e remoção por processos eletroquímicos, adsorção, fotocatalise, eletro-oxidação, entre outros.

Um estudo de Maharana *et al.* (2015) demonstrou a degradação e remoção da rodamina B por meio de eletrodeposição, alcançando altas taxas de remoção após 30 minutos de eletrólise. Além disso, a adsorção em materiais como carbono ativado e casca de arroz foi investigada por (Jain *et al.*, 2007), mostrando eficácia na remoção do corante.

Outros métodos incluem a utilização de nanocompósitos para degradação fotocatalítica da rodamina B, como estudado por (Vanlalhmingmawia *et al.*, 2023), e a remoção por processos de oxidação avançada, como plasma eletroquímico, conforme discutido por Le *et al.* (2021) e Nidheesh e Gandhimathi (2014).

Além disso, a adsorção em materiais de baixo custo, como ativado de casca de amêndoa e biofertilizantes, foi investigada por Abdolrahimi e Tadjarodi (2019) e (Kulkarni *et al.*, 2019), respectivamente, mostrando potencial para a remoção eficaz da rodamina B.

Estudos recentes incluem a adsorção em carbono ativado e casca de arroz (Silva *et al.*, 2024), os processos de oxidação avançada como plasma e eletroquímica (Roseno, 2024), a eletrodeposição (Bins, 2024), a adsorção em materiais de baixo custo como casca de amêndoa e biofertilizantes (Barbosa, 2024), a degradação fotocatalítica com nanocompósitos (Coutinho, 2024), e a preparação e caracterização de um sensor de pH a partir do nanocompósito carboximetilcelulose e nanocristais de celulose com extrato de açaí-solteiro (Aires, 2024).

Após a descrição desses métodos de remoção convencionais para a Rodamina B, a Tabela 1, resume os métodos convencionais de remoção desse corante de efluentes contaminados com suas respectivas referências.

Tabela 1. Métodos de remoção convencionais para diferentes tipos de corantes.

Método de Remoção	Referência
Adsorção em Carbono Ativado e Casca de Arroz	Jain <i>et al.</i> (2007); Silva <i>et al.</i> (2024)
Processos de Oxidação Avançada (Plasma e Eletroquímica)	Le <i>et al.</i> (2021); Nidheesh e Gandhimathi (2014); Roseno (2024)
Eletrodeposição	Maharana <i>et al.</i> (2015); Bins (2024)
Adsorção em Materiais de Baixo Custo (Casca de Amêndoa e Biofertilizantes)	Abdolrahimi e Tadjarodi (2019); Kulkarni <i>et al.</i> (2019); Barbosa (2024)
Degradação Fotocatalítica com Nanocompósitos	Vanlalthmingmawia <i>et al.</i> (2023); Coutinho (2024)

2.3. Sustentabilidade e Eficácia na Remoção de Rodamina B

2.3.1. Estudos Anteriores

A remoção do corante Rodamina B tem sido objeto de estudo em diversas pesquisas que exploram diferentes métodos e materiais para esse fim. Estudos anteriores demonstraram que a remoção da Rodamina B pode ser realizada utilizando nanopartículas de titânio sintetizadas a partir da Aloe vera, as quais apresentaram atividade fotocatalítica (Muraro *et al.*, 2022). Além disso, nanopartículas de ferro suportadas em biomassa da casca de Castanha-do-Brasil foram eficazes na descoloração da Rodamina B via reação Fenton (Golin *et al.*, 2022).

Outras pesquisas investigaram a remoção de corantes por meio de adsorção, como o estudo que avaliou a eficácia da borra de café como material adsorvente na remoção da Rodamina FRBT (Costa e Tomé, 2022). Da mesma forma, argilas naturais e modificadas foram testadas como adsorventes para a remoção da Rodamina B, evidenciando a eficiência desses materiais nesse processo (Silva *et al.*, 2017).

Além disso, a atividade fotocatalítica de compostos sintetizados, como o sistema SrTiO₃-CoFe₂O₄, foi investigada na degradação da Rodamina B, demonstrando uma alta eficácia na remoção desse corante (Troque *et al.*, 2018). Estudos também exploraram a preparação de híbridos magnéticos à base de óxido de grafeno para a remoção eficiente de corantes orgânicos, indicando novas perspectivas para a remediação de poluentes em aplicações ambientais (Jiao *et al.*, 2015).

Para complementar as investigações mencionadas, a seguir será ilustrada na Tabela 2, que compila estudos sobre a degradação de poluentes utilizando métodos fotocatalíticos.

Tabela 2. Estudos sobre a Degradação de Poluentes por Métodos Fotocatalíticos.

Autores	Ano	Título
Zhang, X., Li, X., & Deng, N.	2012	Enhanced and selective degradation of pollutants over cyclodextrin/TiO ₂ under visible light irradiation. <i>Industrial & Engineering Chemistry Research</i> , 51(2), 704-709. https://doi.org/10.1021/ie201694v
Chakrabarty, S., Chakraborty, K., Laha, A., Pal, T., & Ghosh, S.	2014	Photocurrent generation and conductivity relaxation in reduced graphene oxide Cd _{0.75} Zn _{0.25} S nanocomposite and its photocatalytic activity. <i>The Journal of Physical Chemistry C</i> , 118(48), 28283-28290. https://doi.org/10.1021/jp509575p
Hadnadjev-Kostic, M., Vulic, T., & Marinković-Nedučin, R.	2014	Solar light induced rhodamine B degradation assisted by TiO ₂ -Zn-Al LDH based photocatalysts. <i>Advanced Powder Technology</i> , 25(5), 1624-1633. https://doi.org/10.1016/j.appt.2014.05.015
Deng, A., Zhu, Y., Guo, X., Zhou, L., & Jiang, Q.	2018	Synthesis of various TiO ₂ micro-/nano-structures and their photocatalytic performance. <i>Materials</i> , 11(6), 995. https://doi.org/10.3390/ma11060995
Rahmayeni, N Azizah, Y Stiadi, YE Putri, Zulhadjri	2022	Magnetic particles nanorod of ZnO/CuFe ₂ O ₄ prepared by green synthesized approach: structural, optical and magnetic properties, and photocatalytic activity. <i>Materials Research</i> , 25. https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2021-0164

2.4. Energia Solar na Remediação de Efluentes Contaminados: Princípios e Tecnologias Associadas

A fotocatalise solar tem se destacado como uma tecnologia eficaz na degradação de poluentes têxteis em efluentes contaminados. A fotocatalise heterogênea, que utiliza semicondutores como o dióxido de titânio (TiO_2) ativados pela radiação solar, tem sido reconhecida por sua capacidade de promover a degradação total de compostos orgânicos tóxicos, convertendo-os em dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (Dalponte *et al.*, 2016). Além disso, a fotocatalise heterogênea é um processo fotoquímico que gera agentes altamente oxidantes, capazes de mineralizar parcial ou totalmente os poluentes, representando uma abordagem promissora e de baixo custo para a remoção de contaminantes (Oliveira e Andersen, 2018).

A combinação de processos de fotocatalise com outras tecnologias, como a eletrocoagulação, tem sido explorada com sucesso no tratamento de efluentes têxteis clorados, resultando na redução das espécies químicas a fragmentos menores e, eventualmente, na completa mineralização dos poluentes (Palácio *et al.*, 2015). Além disso, a fotocatalise tem sido aplicada não apenas na degradação de poluentes, mas também na geração de hidrogênio como fonte de energia limpa, ampliando ainda mais suas aplicações (Silva e Alves, 2021).

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs), como a fotocatalise solar, baseiam-se na geração de radicais livres altamente oxidantes, como o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que possuem um alto poder de degradação de compostos poluentes, levando à sua mineralização em formas não tóxicas, como dióxido de carbono e água (Fioreze *et al.*, 2014). A fotocatalise solar, que envolve reações químicas na presença de catalisadores sob a irradiação solar, tem se mostrado eficaz na degradação de uma ampla gama de poluentes, incluindo os presentes em efluentes têxteis (Lucena *et al.*, 2018).

2.5. Integração de Ferritas e Energia Solar

A integração de ferritas e energia solar para o tratamento de efluentes contaminados com corantes, como a rodamina B, é uma abordagem inovadora e promissora. Diversos estudos têm demonstrado a eficácia de diferentes materiais adsorventes na remoção de corantes de efluentes líquidos. Por exemplo, a fibra de coco verde tratada com ácido

clorídrico mostrou-se eficaz na remediação de poluentes orgânicos, como corantes catiônicos (Oliveira *et al.*, 2018). Além disso, resíduos orgânicos, como sementes de maracujá e poda de sibipiruna, têm sido utilizados com sucesso como adsorventes alternativos para o tratamento de efluentes contaminados com corantes (Teixeira *et al.*, 2021; Castro *et al.*, 2021).

A utilização de membranas cerâmicas de baixo custo também se destaca no tratamento de efluentes oleosos, devido ao seu baixo consumo de energia, fácil operação e alta eficiência na separação de misturas óleo/água (Silva *et al.*, 2021). Além disso, a biossorção utilizando resíduos agroindustriais tem sido amplamente empregada devido ao seu baixo custo e facilidade de operação, sendo uma técnica eficaz na remoção de corantes de efluentes corados (Honorato *et al.*, 2015).

Além disso, a avaliação da sustentabilidade ambiental e dos custos econômicos de sistemas de tratamento e reuso de efluentes tem sido objeto de estudo, destacando a importância de considerar não apenas a eficiência do tratamento, mas também os aspectos econômicos e ambientais envolvidos (Machado *et al.*, 2021).

Nesse contexto, a ferrita é um material que tem sido amplamente explorado em diversas aplicações, incluindo o tratamento de efluentes contaminados. Estudos recentes destacam o potencial das ferritas em processos de fotocatalise para a remediação ambiental e a síntese de combustíveis solares (García-Muñoz *et al.*, 2019). A capacidade das ferritas de atuar como fotocatalisadores eficientes, especialmente quando expostas à luz solar, as torna uma escolha promissora para a degradação de poluentes orgânicos em água (Nkwachukwu e Arotiba, 2021).

A pesquisa tem se concentrado no desenvolvimento de ferritas magnéticas que são estáveis e eficientes como fotocatalisadores acionados pela luz solar para a remediação ambiental (Jangam *et al.*, 2020). Esses nanomateriais magnéticos têm despertado interesse devido à sua capacidade de adsorção e degradação de contaminantes ambientais, tornando-os uma opção atrativa para a remoção de corantes de efluentes, como a rodamina B (Loan *et al.*, 2019).

Além disso, a modificação de superfícies de nanopartículas de ferrita tem sido explorada para aumentar a eficiência na remoção de corantes, como o azul de metileno, demonstrando altas capacidades de adsorção em condições específicas (Zhang *et al.*, 2017). A sintonia fina das propriedades das nanopartículas de ferrita, por meio de dopagem

com diferentes elementos, tem sido investigada para melhorar a eficiência fotocatalítica e as características estruturais desses materiais (Bhamare, 2023; Shafiq, 2023).

As ferritas têm se destacado como materiais promissores para o tratamento de efluentes contaminados, especialmente quando se trata da remoção de corantes e poluentes orgânicos. A capacidade desses materiais de atuar como fotocatalisadores eficientes, aliada à sua estabilidade e capacidade magnética, os torna uma escolha relevante e inovadora para aplicações em processos de remediação ambiental.

2.5.1. Potencialidades e Desafios

A utilização de ferritas em conjunto com a energia solar para o tratamento de efluentes contaminados mostra-se promissora no enfrentamento dos desafios ambientais. O tratamento de efluentes é essencial devido aos efeitos nocivos dos efluentes não tratados nos ecossistemas e na saúde humana (Santos, 2024).

O processo de tratamento anaeróbio tem sido amplamente adotado no Brasil tanto para tratamento de efluentes sanitários quanto industriais, demonstrando vantagens reconhecidas (Rosa *et al.*, 2018). A geração de efluentes em diversos setores industriais tem contribuído para a degradação ambiental, destacando a necessidade de métodos de tratamento inovadores, como a eletrocoagulação alimentada por energia solar (Vieira e Cavalcanti, 2018) . A viabilidade econômica da utilização do biogás de estações de tratamento de esgoto para produção de energia tem ganhado atenção, oferecendo uma solução sustentável e reduzindo a dependência de combustíveis fósseis (Moura *et al.*, 2021).

Os processos de tratamento de efluentes podem se beneficiar da utilização de energia solar, conforme evidenciado em estudos envolvendo processos foto-Fenton e destilação solar, que oferecem opções de tratamento eficientes (Stroparo *et al.*, 2016; Lied *et al.*, 2018) . O uso de ferritas em processos foto-Fenton tem demonstrado significativa mineralização de compostos orgânicos e remoção de cor dos efluentes, indicando a eficácia desta abordagem (Castro *et al.*, 2016).

Além disso, a aplicação de membranas cerâmicas para remoção de corantes e o uso de carvão ativado para remoção de hidrocarbonetos de efluentes ressaltam a versatilidade dos métodos de tratamento disponíveis (Nascimento *et al.*, 2022; Leite *et al.*, 2017) . Tecnologias de membranas, como membranas semipermeáveis, também têm sido

exploradas para filtração de efluentes líquidos, mostrando seu potencial no aumento da eficiência do tratamento de efluentes (Telles e Marwell, 2015).

Sistemas de tratamento de efluentes integrados a fontes de energia renováveis como a energia solar podem contribuir para práticas sustentáveis e geração de energia (Xavier e Garcia, 2021) . A viabilidade econômica da geração de eletricidade a partir do biogás produzido em estações de tratamento de esgoto tem sido estudada, destacando o potencial para a produção sustentável de energia (Garcia *et al.*, 2020) . Os esforços para aproveitar o potencial energético das águas residuais domésticas em ambientes residenciais de baixa renda enfatizam ainda mais a importância de explorar fontes alternativas de energia no tratamento de efluentes (Menezes *et al.*, 2016).

Além disso, o uso da irradiação solar para tratamento de efluentes lácteos e a estimativa da produção de biogás a partir de efluentes da indústria láctea demonstram as diversas aplicações da energia renovável no tratamento de efluentes (Maculan *et al.*, 2016).

A integração de ferritas com energia solar apresenta uma abordagem promissora para enfrentar os desafios associados ao tratamento de efluentes contaminados. Ao aproveitar fontes de energia renováveis e tecnologias de tratamento inovadoras, como digestão anaeróbica, eletrocoagulação e processos foto-Fenton, é possível fazer progressos significativos em direção a práticas sustentáveis de tratamento de efluentes.

2.6. Aplicações e Avanços dos Nanomateriais na Fotocatálise

Os nanomateriais impactaram significativamente vários campos, com a fotocatálise se destacando como uma área particularmente promissora para sua aplicação. Nanomateriais à base de bismuto, como oxihaletos de bismuto, atraíram considerável atenção devido às suas estruturas em camadas que aumentam a fotoatividade por meio de estratégias como ajuste de campo elétrico interno, efeito de desalogenação, funcionalização de superfície, dopagem, modificação de plasmon e construção de heterojunção (Li *et al.*, 2014).

Esses avanços em nanomateriais de bismuto realmente abriram novas possibilidades em catálise, especialmente no tratamento de escassez de energia e poluição ambiental (Xin *et al.*, 2022). Além disso, o papel dos nanomateriais, particularmente sulfetos metálicos, em aplicações ambientais como purificação de água e monitoramento

de poluentes, ressalta sua importância em processos avançados de remediação baseados em oxidação (Sarkar, 2024).

Nanomateriais de óxido metálico, incluindo óxido de zinco, óxido de cálcio e óxido de cobre, também desempenharam um papel fundamental em várias aplicações, como catálise, fotocatalise, separação de água-óleo, sensores de gás e janelas inteligentes de economia de energia (Mao e Gupta, 2022). A atividade fotocatalítica excepcional de filmes finos de β - Bi_2O_3 mesoporosos ordenados e esteiras de nanofibras eletrofiadas destaca o potencial do bismuto em sistemas de fotocatalise (Brezesinski *et al.*, 2010).

No contexto da remediação ambiental, os nanomateriais à base de bismuto mostraram-se promissores na degradação de corantes orgânicos por meio de oxidação direta acoplada à fotocatalise de luz visível, destacando seu potencial no tratamento de poluentes da água e agentes corantes (Yu *et al.*, 2012). Além disso, aglomerados de ferrita de bismuto hexaedro nanoestruturados foram desenvolvidos como catalisadores eficientes para a degradação de poluentes orgânicos, enfatizando a importância de processos de síntese delicados na adaptação das propriedades dos nanomateriais para aplicações específicas (Hu *et al.*, 2015).

A síntese e caracterização de catalisadores dopados com ferro preparado a partir de MDF para a degradação do corante Rodamina B evidenciam a capacidade desses materiais em adsorver compostos orgânicos e promover sua degradação (Schalenberger *et al.*, 2018). A utilização de óxido de zinco na degradação de poluentes orgânicos por meio de processos fotocatalíticos e oxidativos avançados representa uma abordagem promissora e eficaz para a remoção de contaminantes ambientais.

3. MATERIAL E MÉTODOS

Este capítulo descreve os procedimentos experimentais utilizados para avaliar a eficiência de diferentes nanomateriais na fotocatalise solar heterogênea aplicada à degradação da Rodamina B. Inicialmente, foi investigada a ferrita de cálcio; no entanto, em virtude de sua baixa eficiência, prosseguiu-se com a análise de outras ferritas, como as de Bário, Zinco-Bário e Zinco-Cálcio, bem como de nanomateriais adicionais, incluindo Bismuto, Óxido de Zinco, Óxido de Cobre e Óxido de Cálcio. Os materiais que demonstraram melhor desempenho foram a Ferrita de Zinco-Cálcio e o Óxido de Zinco. Com base em estudos anteriores, em especial o trabalho de Anthony (2020), verificou-se

que a proporção ideal para a máxima eficiência se dá na combinação de Ferrita de Cálcio e Óxido de Zinco na razão 1:1. Diante desse resultado, optou-se pela utilização de um planejamento Composto Central (CCD) para explorar a heterojunção constituída por 50% de Ferrita de Zinco-Cálcio e 50% de Óxido de Zinco.

3.1 Processo e problema

O aumento contínuo das atividades industriais tem levado ao descarte de efluentes que contêm corantes orgânicos, como a Rodamina B, que possuem impactos ambientais adversos significativos. A Rodamina B, um corante catiônico amplamente utilizado nas indústrias têxtil e de impressão, é notoriamente resistente à degradação biológica convencional, apresentando um desafio substancial para a conservação da qualidade da água. Diante da necessidade urgente de desenvolver métodos eficazes e sustentáveis para a remoção seletiva desse corante de efluentes industriais, surge a motivação para investigar abordagens inovadoras, como a fotocatalise com nanomateriais.

Neste contexto, a metodologia proposta inclui a aplicação de diferentes nanomateriais fotocatalíticos para a degradação da Rodamina B. Inicialmente, foram testadas as ferritas de cálcio devido às suas propriedades fotocatalíticas e magnéticas, que permitem a geração de espécies reativas de oxigênio sob irradiação solar, promovendo potencialmente a degradação de compostos orgânicos recalcitrantes. No entanto, devido à sua eficiência limitada, a pesquisa prosseguiu com a análise de outras ferritas e nanomateriais, como Ferritas de Bário, Ferritas de Zinco-Bário, Bismuto, Óxido de Zinco, Óxido de Cobre e Óxido de Cálcio.

O problema central consiste em identificar as condições ideais que maximizam a eficácia do processo fotocatalítico, visando a degradação eficiente da Rodamina B em efluentes industriais.

3.2 Variáveis de resposta

A variável de resposta primária neste estudo é a eficiência do processo, calculada através da absorvância, expressa como uma medida que descreve a quantidade de luz absorvida por uma substância em uma determinada faixa de comprimento de onda, nesse

caso, da Rodamina B. Esta medida é obtida pela análise espectrofotométrica das amostras antes e após o processo fotocatalítico.

Outra variável de resposta é o pH final da solução após cada experimento. O pH é monitorado utilizando um medidor de pH calibrado, garantindo a precisão das medições. O ajuste inicial do pH da solução é realizado antes do início de cada experimento. A análise do pH final permite a compreensão de como as condições experimentais afetam a acidez ou basicidade da solução, influenciando as reações químicas envolvidas no processo de fotocatalise.

3.3 Fatores e Níveis

Para a realização da fase 1 deste estudo, foram estabelecidos fatores e níveis baseados em evidências da literatura, particularmente nas contribuições de Janani (2022). Os principais fatores analisados incluem a concentração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), a concentração do fotocatalisador ($Ca_2Fe_2O_5$) e o pH inicial da solução. A concentração de H_2O_2 foi variada entre 90 mg/L e 110 mg/L, visando avaliar sua influência na eficiência do processo fotocatalítico. A concentração do fotocatalisador foi manipulada de 0,4 g/L a 0,6 g/L. O pH inicial da solução foi ajustado entre 5,0 e 9,0, conforme as diretrizes de otimização propostas por Janani (2022). Esses fatores e níveis foram organizados conforme descrito na Tabela 3.

Tabela 3. Fatores e Níveis Para Testes com Ferritas de Cálcio.

Variáveis	Níveis	
Concentração de H_2O_2 (mg/L)	90	110
Concentração do fotocatalisador (g/L)	0,4	0,6
pH	5	9

Na fase 2 do estudo, que envolveu a análise de diferentes nanomateriais, foram utilizados os níveis estabelecidos na Tabela 4, que apresenta as variáveis e as respectivas condições experimentais para a avaliação dos nanomateriais. Para a fase 3, que consistiu na análise da heterojunção, foram empregados os dados descritos na Tabela 5, onde se detalham os experimentos realizados com a combinação de ferritas de zinco-bário e óxido de zinco.

Tabela 4. Fatores e Níveis para a Análise de Diferentes Nanomateriais.

Nanomaterial	Concentração do Fotocatalisador (g/L)		Concentração de H ₂ O ₂ (mg/L)	
	Níveis		Níveis	
Óxido de Zinco	0,090	0,110	90	110
Óxido de Cálcio	0,090	0,110	90	110
Óxido de Cobre	0,090	0,110	90	110
Bismuto	0,090	0,110	90	110
Ferritas de Zinco-Bário	0,090	0,110	90	110
Ferritas de Cálcio	0,090	0,110	90	110
Ferritas de Bário	0,090	0,110	90	110

Tabela 5. Fatores e Níveis para a Análise da Heterojunção 1:1

Variáveis	Níveis	
Concentração de H ₂ O ₂ (mg/L)	90	110
Heterojunção 1:1 (g)	0,090	0,110
pH	5	9

3.4 Arranjo experimental

3.4.1 Fase 1: Delineamento Fatorial Completo 2³

Nesta fase inicial, foi adotado um delineamento experimental fatorial completo 2³, implementado com duplicata para garantir a robustez e confiabilidade dos resultados. Este delineamento abrange três fatores principais: concentração de peróxido de hidrogênio (H₂O₂), concentração do fotocatalisador (Ca₂Fe₂O₅) e pH inicial da solução, cada um variando em dois níveis distintos. A escolha desses fatores foi fundamentada em uma revisão detalhada da literatura, especificamente o trabalho de Janani (2018) que destacou sua relevância na otimização do processo fotocatalítico.

A Tabela 6 apresenta o arranjo experimental gerado pelo Minitab, destacando as diferentes combinações de variáveis experimentais utilizadas nesta fase do estudo.

Tabela 6. Arranjo Fatorial Completo 2³ Utilizado na Fase 1.

StdOrder	RunOrder	Blocks	Concentração de H ₂ O ₂ (mg/L)	Concentração do catalisador (mg/L)	pH
1	1	1	90	40	5
2	2	1	110	40	5
3	3	1	90	60	5
4	4	1	110	60	5
5	5	1	90	40	9
6	6	1	110	40	9
7	7	1	90	60	9
8	8	1	110	60	9

3.4.2 Fase 2: Avaliação de Diferentes Nanomateriais

Na segunda fase do estudo, a análise foi expandida para incluir diferentes nanomateriais como fotocatalisadores, incluindo óxido de zinco (ZnO), óxido de cálcio (CaO), óxido de cobre (CuO), bismuto (Bi₂O₃) e ferritas como Zinco-Bário (BaZn₂Fe₁₆O₂₇) e Ferritas de Bário (BaFe₂O₄). O objetivo dessa fase foi avaliar a eficácia desses materiais na degradação da Rodamina B sob radiação solar, permitindo a comparação entre diferentes composições e suas respectivas eficiências fotocatalíticas.

Os níveis de cada fator foram ajustados conforme os materiais testados, mantendo a consistência com o delineamento experimental utilizado na Fase 1, mas adaptando para as características específicas de cada nanomaterial. A análise realizada nesta fase permitiu identificar quais materiais apresentam maior potencial para aplicações fotocatalíticas em condições reais de operação. Os detalhes do arranjo experimental para essa fase estão na Tabela 7.

Tabela 7. Planejamento Experimental com Diferentes Nanomateriais Utilizado na Fase 2

Order	RunOrder	CenterPt	Blocks	Peróxido de Hidrogênio (mg/l)	Nanomateria l/Catalisador (g)
1	1	1	1	90,00	0,09
2	2	1	1	110,00	0,09
3	3	1	1	90,00	0,11
4	4	1	1	110,00	0,11
5	5	0	1	100,00	0,10

3.4.3 Fase 3: Planejamento Composto Central (CCD)

Na terceira fase, foi empregado um Planejamento Composto Central (CCD) para otimizar a combinação de ferritas de Zinco-Bário ($ZnO_5CaO_5Fe_2O_4$) e óxido de zinco (ZnO) na formação de heterojunções 1:1. O CCD é uma técnica utilizada em estudos de otimização, pois permite a exploração de uma ampla gama de condições experimentais com um número reduzido de experimentos.

Nesta fase, a Metodologia de Superfície de Resposta (RSM) foi aplicada, conforme as diretrizes de Montgomery (2013), para modelar e analisar a influência das variáveis na resposta de interesse, visando otimizar a degradação da Rodamina B. O CCD inclui experimentos em pontos centrais, axiais e fatoriais, proporcionando uma análise mais detalhada das interações entre as variáveis e suas influências na resposta final.

A Tabela 8 apresenta as combinações específicas de variáveis experimentais testadas nesta fase, destacando o planejamento experimental para a heterojunção dos nanomateriais selecionados.

Tabela 8. Planejamento Composto Central (CCD) para a Heterojunção 1:1 de Ferritas de Zinco-Bário e Óxido de Zinco na Fase 3.

StdOrder	RunOrder	PtType	Blocks	Peróxido de Hidrogênio(mg/l)	Heterojunção 1:1 (g)	pH
1	1	1	1	90,00	0,09	5,00
2	2	1	1	110,00	0,11	5,00
3	3	1	1	110,00	0,09	9,00
4	4	1	1	90,00	0,11	9,00
5	5	0	1	100,00	0,10	7,00
6	6	0	1	100,00	0,10	7,00
7	7	1	2	110,00	0,09	5,00
8	8	1	2	90,00	0,11	5,00
9	9	1	2	90,00	0,09	9,00
10	10	1	2	110,00	0,11	9,00
11	11	0	2	100,00	0,10	7,00
12	12	0	2	100,00	0,10	7,00
13	13	-1	3	83,65	0,10	7,00
14	14	-1	3	116,36	0,10	7,00
15	15	-1	3	100,00	0,08	7,00
16	16	-1	3	100,00	0,12	7,00
17	17	-1	3	100,00	0,10	3,73
18	18	-1	3	100,00	0,10	10,27
19	19	0	3	100,00	0,10	7,00
20	20	0	3	100,00	0,10	7,00

3.5 Execução do experimento

O processo iniciou-se com a etiquetagem meticulosa dos béqueres de 250ml e falcos de 15ml, para a correta identificação e acompanhamento das amostras durante o experimento. Posteriormente, com o auxílio de uma balança analítica de alta precisão, os catalisadores foram cuidadosamente pesados nos béqueres etiquetados na etapa anterior, que seriam utilizados também para a exposição direta à luz solar.

A preparação da solução mãe foi realizada dissolvendo-se Rodamina B em água destilada para alcançar uma concentração de 5 mg/L, conforme especificado pelo estudo de Le e Tran (2020). Esta solução foi preparada em béqueres com capacidade de 2000 mL, garantindo um volume suficiente para a execução dos ensaios fotocatalíticos. A calibração do pH-metro foi realizada antes do ajuste do pH da solução mãe, assegurando medições precisas. O pH foi ajustado utilizando soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH).

A solução mãe foi então distribuída em pipetas de 100 mL para garantir a confiabilidade do volume e em seguida para cada um dos béqueres de 250 mL previamente etiquetados. Esta preparação permitiu a subsequente adição do peróxido de hidrogênio, seguindo os critérios estabelecidos para os experimentos. Os cálculos para determinar a quantidade de peróxido de hidrogênio em cada amostra são realizados utilizando a equação 1:

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2 \text{ Eq. 1}$$

- Para 116,36 mg/L de H₂O₂ e 100 mL de Rodamina B, tem-se:

$$V_1 = \frac{C_2 \times V_2}{C_1} \Rightarrow V_1 = \frac{116,36 \times 1000 \mu\text{L}}{434860} \Rightarrow V_1 = 26,75 \mu\text{L Eq. 1.1}$$

- Para 110 mg/L de H₂O₂ e 100 mL de Rodamina B, tem-se:

$$V_1 = \frac{C_2 \times V_2}{C_1} \Rightarrow V_1 = \frac{110 \times 1000 \mu\text{L}}{434860} \Rightarrow V_1 = 25,30 \mu\text{L Eq. 1.2}$$

- Para 100 mg/L de H₂O₂ e 100 mL de Rodamina B, tem-se:

$$V_1 = \frac{C_2 \times V_2}{C_1} \Rightarrow V_1 = \frac{100 \times 1000 \mu\text{L}}{434860} \Rightarrow V_1 = 23,00 \mu\text{L Eq. 1.3}$$

- Para 90 mg/L de H₂O₂ e 100 mL de Rodamina B, tem-se:

$$V_1 = \frac{C_2 \times V_2}{C_1} \Rightarrow V_1 = \frac{90 \times 1000 \mu\text{L}}{434860} \Rightarrow V_1 = 20,70 \mu\text{L Eq. 1.4}$$

- Para 83,65 mg/L de H₂O₂ e 100 mL de Rodamina B, tem-se:

$$V_1 = \frac{C_2 \times V_2}{C_1} \Rightarrow V_1 = \frac{83,35 \times 1000 \mu\text{L}}{434860} \Rightarrow V_1 = 19,24 \mu\text{L Eq. 1.5}$$

Tabela 9. Relação Entre Concentração de H₂O₂ e Volume em Microlitro

Concentração H ₂ O ₂ (mg/L)	Volume H ₂ O ₂ (μL)
116,36	26,75
110	25,30
100	23,00
90	20,70
83,65	19,24

Após a devida adição H₂O₂, os béqueres foram dispostos em uma mesa agitadora, que operava a uma rotação constante de 120 rpm, e expostos à luz solar direta por um período de 120 minutos. Esta exposição foi cuidadosamente controlada para assegurar uma distribuição uniforme da radiação sobre as amostras. Após o período de exposição, as amostras foram submetidas à centrifugação a 360 RPM por 5 minutos, procedimento para a separação eficiente dos componentes.

A concentração de Rodamina B remanescente nas amostras foi determinada através da análise da absorvância, realizada com um espectrofotômetro, utilizando um comprimento de onda de 552 nm. Este método permitiu a avaliação precisa da eficiência da degradação do corante. Por fim, o pH final de cada amostra foi medido utilizando um pH-metro calibrado, garantindo que as condições experimentais fossem mantidas conforme os padrões estabelecidos.

Os experimentos foram planejados e executados no LabMaQ - Laboratório de Materiais e Química Ambiental da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). A Tabela 10 contém o resumo das condições experimentais dos ensaios realizados.

Tabela 10. Resumo das condições experimentais.

Data	Absorbância Solução Mãe	pH da Solução					Radiação Média (W/m ²)	Hora de Início	Hora de Término	
05/12/2023	0,702	4,37	7,03	9,06			637,66	11:00	13:00	
06/12/2023	0,800	5,02	7,02	9,04			673,38	11:00	13:00	
11/04/2024	0,674	5,20						702,02	11:30	13:30
03/05/2024	0,781	5,03						674,75	11:40	13:40
20/05/2024	0,628	4,94						738,75	11:30	13:30
17/06/2024	0,741	5,03						747	11:30	13:30
19/06/2024	0,647	5,04						690,25	11:40	13:40
20/08/2024	0,734	3,73	5,03	7,05	9,00	10,20		740,5	11:45	13:45

Foi realizada uma curva de calibração, conforme Figura 2, no espectrofotômetro com a concentração de até 25 mg/L para realização dos cálculos de concentração do corante.

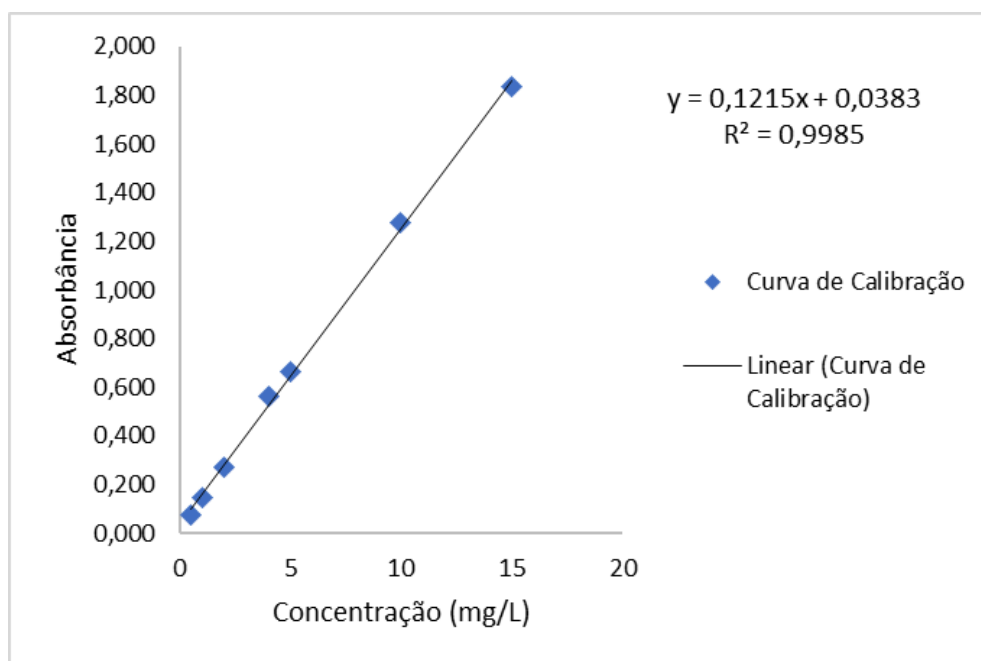


Figura 2. Curva de Calibração da Rodamina B.

A Tabela 10 apresenta uma descrição detalhada dos instrumentos utilizados, incluindo suas marcas e modelos, bem como as funções específicas que desempenharam durante o processo experimental.

Tabela 11. Equipamentos Utilizados nos Experimentos.

Equipamento	Marca	Modelo	Descrição	Função
Béqueres de 1000 mL	-	-	Recipientes de vidro para ajuste do pH.	Ajuste de pH da solução mãe.
Béqueres de 2000 mL	-	-	Recipientes de vidro para preparação da solução mãe.	Preparação da solução mãe.
Balança de Precisão	Marte	MB120	Balança utilizada para pesagem de pequenas quantidades de materiais.	Pesagem de quantidades menores de reagentes e catalisadores.
pH-metro	Metrohm	814 Basic	Equipamento para medição do pH das soluções.	Calibração e ajuste do pH.
Mesa Agitadora	Orbital	SL-1080/D	Equipamento para agitação de soluções.	Manutenção da suspensão homogênea dos nanomateriais.
Centrífuga	Centrilab	CE 1161	Equipamento para separação de componentes por centrifugação.	Separação de sólidos e líquidos.
Espectrofotômetro	Drawell	DU-8200	Equipamento para medir a absorvância das amostras.	Determinação da concentração de Rodamina B.
Almofariz e Pistilos	-	-	Utensílios para maceração e mistura de catalisadores.	Preparação e homogeneização de catalisadores em pó.

Tubo tipo Falcon	-	-	Recipientes plásticos para armazenamento de amostras.	Armazenamento e manipulação de amostras.
------------------	---	---	---	--

Os nanomateriais utilizados neste estudo foram adquiridos em colaboração com a Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), garantindo a qualidade e a relevância dos materiais empregados nos experimentos. A Tabela 11 oferece um resumo detalhado dos diferentes nanomateriais testados.

Tabela 12. Nanomateriais Testados e Características.

Nanomaterial	Tamanho de Partícula	Fonte
Óxido de Zinco	30-50 nm	UFCG
Óxido de Cálcio	20-40 nm	UFCG
Óxido de Cobre	15-25 nm	UFCG
Bismuto	10-20 nm	UFCG
Ferritas de Zinco-Bário	50-70 nm	UFCG
Ferritas de Cálcio	40-60 nm	UFCG
Ferritas de Bário	30-50 nm	UFCG

3.6 Cálculo da Eficiência de Degradação da Rodamina B: Metodologia e Equação

A eficiência de degradação da Rodamina B foi a medida utilizada para avaliar a eficácia dos nanomateriais utilizados como fotocatalisadores. A quantificação dessa eficiência permite determinar a capacidade do catalisador em diminuir a concentração de Rodamina B na solução. O objetivo central é maximizar essa eficiência, o que reflete uma degradação mais eficiente da Rodamina B sob exposição à luz solar, resultando em uma maior remoção do contaminante da solução. A eficiência de degradação da Rodamina B foi calculada utilizando a equação:

$$\eta = \left(\frac{Abs_I - Abs_F}{Abs_I} \right) \text{Eq. 2}$$

Onde:

η - Eficiência

Abs_I - Absorbância Inicial

Abs_F - Absorbância Final

A absorbância é diretamente proporcional à concentração de Rodamina B na solução; assim, a diminuição na leitura de absorbância final indica que uma quantidade significativa de Rodamina B foi decomposta. Portanto, a maximização da eficiência de degradação implica na maior redução possível da absorbância final, refletindo a eficácia do processo fotocatalítico e a competência do nanomaterial em acelerar a degradação do poluente.

3.7 Análise dos Dados e Otimização

3.7.1 Fase 1: Análise do Arranjo Fatorial Completo

Na primeira fase do estudo, foi utilizado um arranjo fatorial completo em duplicata para investigar a influência dos fatores experimentais na eficiência e no pH final do sistema de fotocatalise. Os fatores analisados foram a concentração de H₂O₂ (mg/L), a concentração do catalisador (mg) e o pH inicial. Para entender a relação entre esses fatores e as respostas, foi aplicada uma regressão fatorial e a análise dos efeitos principais e interações.

Os gráficos de efeitos principais e de interação foram gerados para fornecer uma visualização dos efeitos dos fatores e suas interações na eficiência. O gráfico de efeitos Pareto e o gráfico de interação foram utilizados para identificar os fatores mais significativos e suas contribuições para a variabilidade da eficiência e no pH final da solução. Além disso, os gráficos de resíduos foram analisados para avaliar a adequação do modelo e identificar possíveis padrões não capturados pelo modelo.

Para a otimização da eficiência, foi realizada uma análise de resposta visando encontrar as condições ideais para maximizar o desempenho do sistema fotocatalítico. Os

parâmetros considerados foram a concentração de H_2O_2 , a concentração do catalisador e o pH, para atingir uma eficiência máxima.

3.7.2 Fase 2: Análise do CCD

Na Fase 2 do estudo, foi realizada uma análise utilizando o (CCD) para investigar a eficiência de degradação da Rodamina B e o comportamento do pH final ao longo dos experimentos. O principal objetivo desta etapa foi compreender como diferentes combinações de Peróxido de Hidrogênio, massa da heterojunção 1:1 e pH influenciam a eficácia do processo fotocatalítico.

Inicialmente, aplicou-se a regressão da superfície de resposta para modelar as variáveis observadas, que incluíram tanto a eficiência de degradação quanto o pH final após o tratamento. Essa técnica quantificou o impacto de cada fator, tanto individualmente quanto em interação, sobre as respostas de interesse. A partir dos dados obtidos, foi possível construir equações matemáticas que descrevem a relação entre os fatores experimentais e os resultados, fornecendo uma visão de como cada variável contribui para o processo.

Além disso, foram gerados gráficos de efeitos principais, que ajudaram a visualizar a influência isolada de cada fator na eficiência de degradação e no pH final. Para aprofundar a análise, foram elaborados gráficos de interação que exploraram as combinações de fatores e seus efeitos sobre as respostas.

Os mapas de contorno, permitiram uma visualização clara das regiões de maior eficiência em função das variáveis estudadas. Esses mapas foram gerados para examinar a eficiência de degradação em relação a diferentes pares de fatores, como Heterojunção 1:1 e Peróxido de Hidrogênio, pH e Peróxido de Hidrogênio, e pH e Heterojunção 1:1. Através desses mapas, foi possível identificar as condições ideais para o processo, oferecendo uma orientação visual para as melhores combinações de fatores.

Por fim, foi realizada uma análise de resíduos para garantir que o modelo ajustado fosse adequado aos dados experimentais. Esta análise assegurou que as premissas do modelo, como a normalidade e a independência dos erros, fossem respeitadas, validando as conclusões extraídas do estudo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção apresenta e discute os resultados obtidos nas fases experimentais, visando avaliar a eficiência dos nanomateriais na degradação da Rodamina B. A análise inicial foi realizada utilizando o software Minitab para conduzir uma avaliação de desejabilidade, focando nas ferritas de cálcio. O propósito desta análise foi compreender o comportamento do corante e do catalisador sob as condições experimentais estabelecidas. No entanto, os resultados indicaram uma baixa eficiência das ferritas de cálcio.

Devido a essa limitação, a investigação foi ampliada para incluir uma variedade de outros catalisadores. Foram testados óxidos de zinco, cálcio, cobre e bismuto, bem como diferentes ferritas, incluindo ferritas de zinco-bário e bário. A escolha desses materiais foi fundamentada nas suas propriedades conhecidas na fotocatalise e na sua potencial eficácia na remoção de poluentes orgânicos. Entre os óxidos, o óxido de zinco destacou-se por sua capacidade superior de degradação da Rodamina B. No grupo das ferritas, a ferrita de zinco-bário demonstrou um desempenho superior.

O uso das ferritas foi justificado pela sua capacidade de gerar espécies reativas, que potencializam o processo fotocatalítico e contribuem significativamente para a degradação do corante. A literatura existente, particularmente o estudo de Anthony (2020), sugere que a heterojunção de ferritas e óxido de zinco na proporção 1:1 proporciona uma combinação eficaz para a degradação da Rodamina B.

Experimentos adicionais foram conduzidos para confirmar e aperfeiçoar as condições dessa heterojunção, visando alcançar a máxima eficiência na degradação da Rodamina B.

4.1. Análise Desirability

A análise inicial dos dados foi realizada por meio de uma regressão fatorial, cujo objetivo foi avaliar a eficiência da degradação da Rodamina B em função das variáveis de concentração de peróxido de hidrogênio, concentração do catalisador e pH. A análise foi conduzida utilizando um modelo de regressão que, embora não seja ortogonal, ofereceu uma visão das interações entre os fatores e sua influência na eficiência do processo.

A análise de variância revelou que o modelo apresentou um valor de F de 5,50 com um p-valor de 0,021, indicando que o modelo é estatisticamente significativo. A análise

identificou três efeitos principais que contribuem significativamente para a variação na eficiência: a concentração do catalisador (p-valor = 0,008) e a concentração de peróxido de hidrogênio (p-valor = 0,069). O pH, por outro lado, não demonstrou um efeito significativo (p-valor = 0,177). Entre as interações de dois fatores, a interação entre a concentração do catalisador e o pH teve um p-valor de 0,340, sugerindo que esta interação não é significativa.

O resumo do modelo indicou um R² de 82,49%, com um R² ajustado de 67,49% e um R² predito de 29,98%. O modelo sugere uma grande parte da variação observada na eficiência, embora existam algumas limitações na precisão da previsão.

Os coeficientes da regressão, obtidos a partir da equação, são:

$$\eta = 0,232 + 0,00381CP - 0,00606CC - 0,208pH - 0,000014CP * CC - 0,000131CP * pH + 0,000525 * pH \quad Eq.3$$

Onde:

η - Eficiência;

CP - Concentração do Peróxido de Hidrogênio;

CC - Concentração do Catalisador.

A análise dos coeficientes indica que a concentração do catalisador tem um efeito negativo na eficiência, enquanto a concentração de peróxido de hidrogênio apresenta um efeito positivo, embora menos pronunciado. A interação entre a concentração do catalisador e o pH contribui positivamente para a eficiência. A figura 3 a seguir mostra o gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a eficiência.

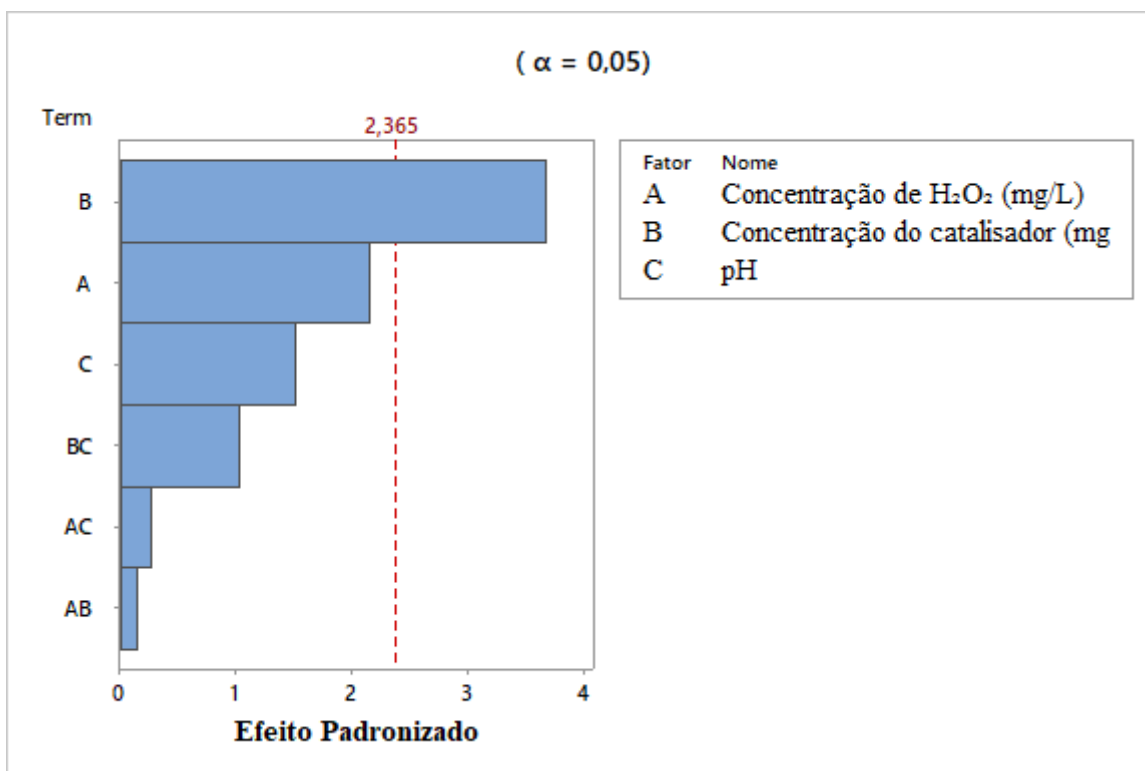


Figura 3. Gráfico de Pareto dos Efeitos Padronizados para a Eficiência.

A análise seguinte focou na avaliação da eficiência de degradação da Rodamina B em função das variáveis independentes: concentração de peróxido de hidrogênio, concentração do catalisador e pH. Esta análise foi conduzida utilizando um modelo de regressão para identificar a influência relativa de cada variável na eficiência do processo.

Os resultados da ANOVA mostraram que o modelo de regressão é significativo, com um valor de F de 12,79 e um p-valor de 0,001. A concentração de peróxido de hidrogênio teve um p-valor de 0,006, a concentração do catalisador apresentou um p-valor menor que 0,000, e o pH teve um p-valor de 0,027.

O modelo apresentou um R² de 79,33%, com um R² ajustado de 73,13% e um R² predito de 58,85%. A equação de regressão resultante é:

$$\eta = 0,1994 + 0,002562CP - 0,004125CC - 0,00950pH \quad \text{Eq. 4}$$

Os coeficientes da equação indicam que a concentração de peróxido de hidrogênio tem um efeito positivo na eficiência, enquanto a concentração do catalisador e o pH têm efeitos negativos. Os resultados confirmam que, ao aumentar a concentração de peróxido

de hidrogênio, a eficiência de degradação tende a melhorar. Em contraste, o aumento na concentração do catalisador e no pH tem um efeito adverso sobre a eficiência.

O resumo das estatísticas associadas aos resíduos revela que a média dos resíduos é exatamente 0,00000. Sugerindo que, em média, não há um viés sistemático no modelo ajustado, indicando uma boa centralização dos resíduos em torno de zero. O erro padrão da média, é 0,00618.

O desvio padrão dos resíduos é de 0,02311, refletindo a variação dos resíduos em torno da média. A amplitude dos resíduos, varia de -0,03500 a 0,03275, é representativa da dispersão observada. A mediana dos resíduos é de 0,00013, muito próxima da média, indicando que a distribuição dos resíduos é simétrica e não apresenta desvios sistemáticos significativos. Os quartis, com o primeiro quartil (Q1) em -0,01887 e o terceiro quartil (Q3) em 0,02563, mostram que 50% dos resíduos estão localizados entre esses dois valores, sugerindo que a distribuição dos resíduos é relativamente uniforme, sem tendências extremas. A Figura 4, ilustra o relatório resumido dos resíduos, onde se observa uma visão dessa distribuição e confirma que, apesar das variações individuais, a média dos resíduos próxima de zero e a distribuição geral não indicam grandes problemas com ajuste do modelo.

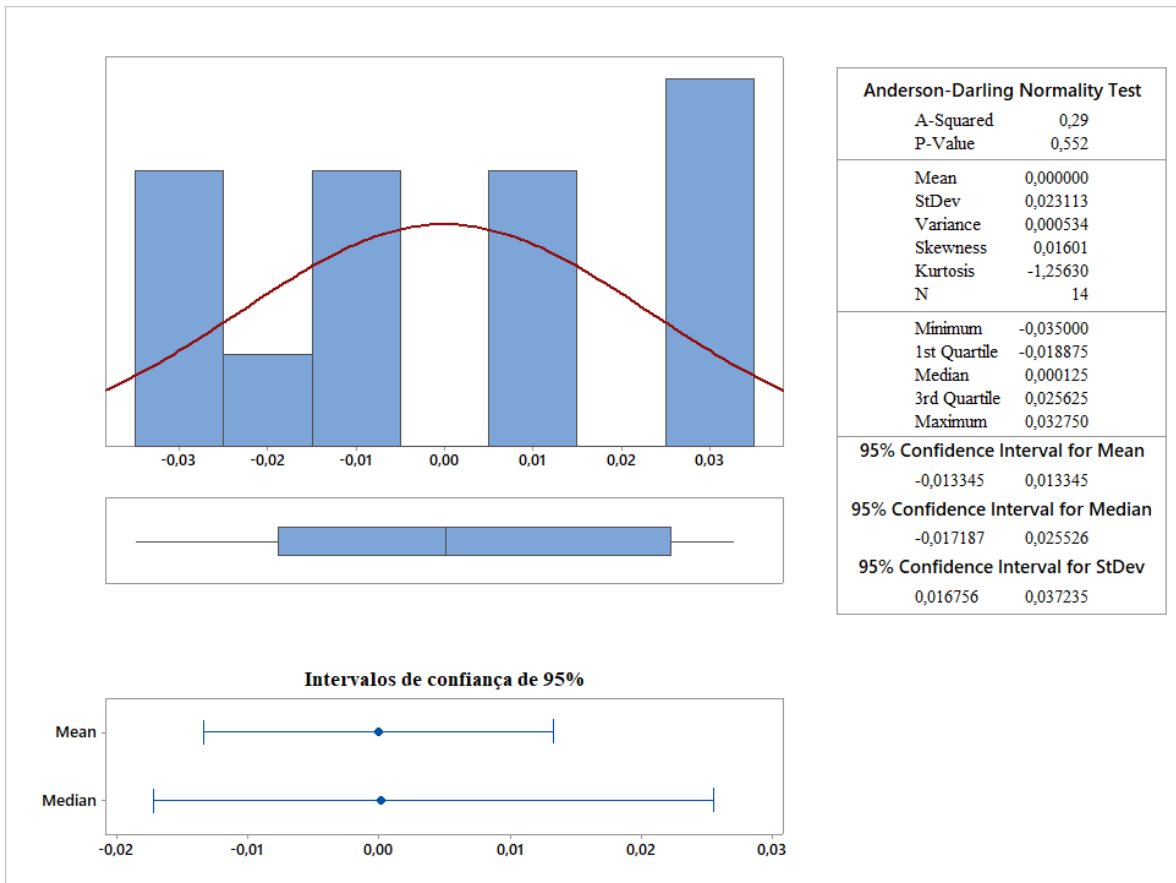


Figura 4. Relatório Resumido para Resíduos da Resposta Eficiência.

A Figura 5 exibe os gráficos de resíduos. O gráfico de resíduos em relação aos valores ajustados mostra uma dispersão aleatória em torno da linha de zero, indicando que o modelo captura adequadamente a variação dos dados sem evidenciar padrões sistemáticos. O gráfico de resíduos em relação aos preditores confirma que não há padrões significativos nos resíduos em relação aos preditores individuais, indicando que o modelo não omitiu variáveis importantes e a linearidade da relação é apropriada. O histograma dos resíduos, apresenta uma distribuição centrada em torno de zero.

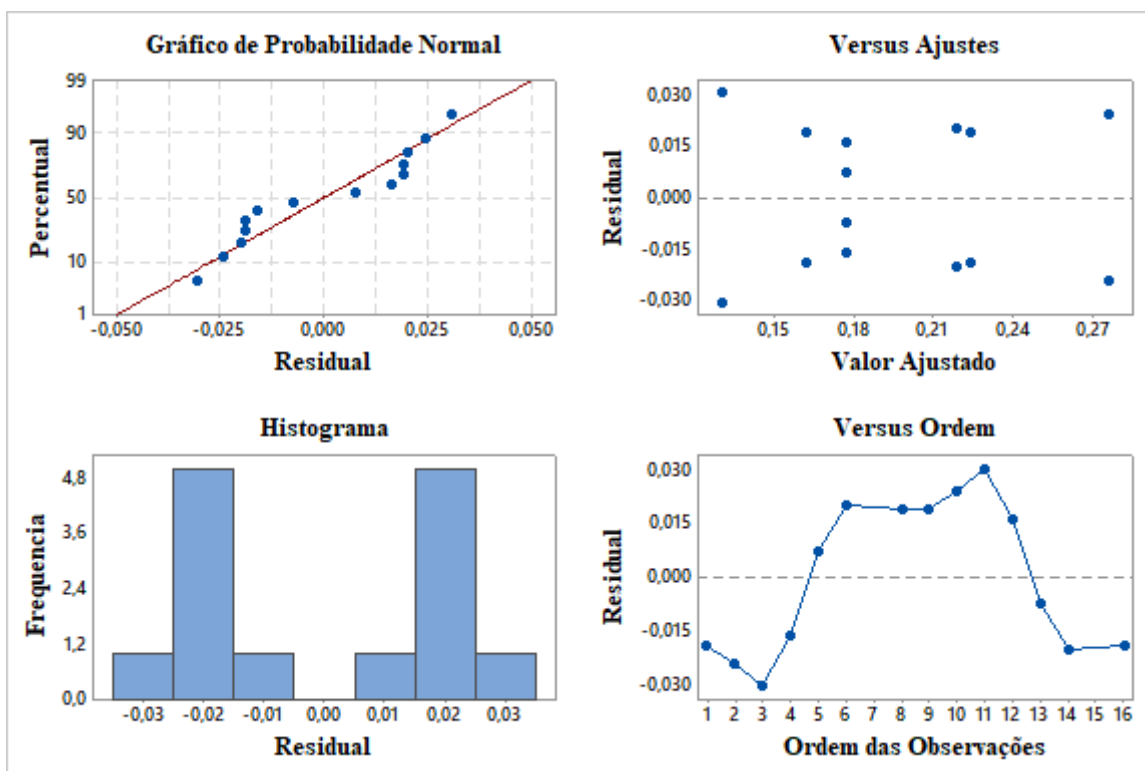


Figura 5. Gráficos de Resíduos para Eficiência.

A Figura 6 ilustra o gráfico de efeitos principais para a eficiência, destacando a influência individual dos fatores sobre a degradação da Rodamina B. Os dados revelam que a concentração do catalisador tem o efeito mais pronunciado na eficiência, com um coeficiente de $-0,004125$, indicando uma redução na eficiência de aproximadamente $0,004125$ unidades para cada aumento unitário na concentração do catalisador.

Por outro lado, a concentração de H_2O_2 tem um efeito positivo sobre a eficiência, com um coeficiente de $0,002562$, sugerindo um aumento de $0,002562$ unidades na eficiência para cada unidade adicional de H_2O_2 . O pH também influencia a eficiência, embora de forma menos significativa, com um coeficiente de $-0,00950$ indicando uma redução de $0,00950$ unidades na eficiência para cada unidade de aumento no pH.

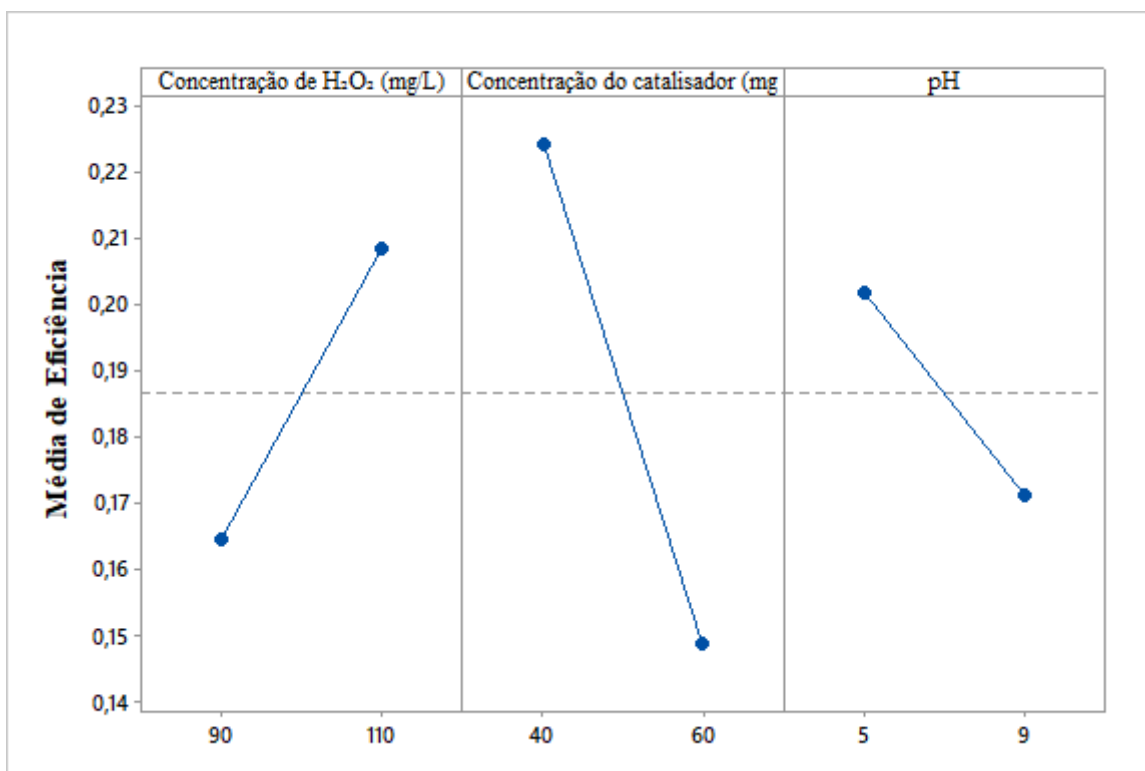


Figura 6. Gráfico de Efeitos Principais para Eficiência.

A Figura 7 exibe o gráfico de interação para a eficiência, focando na forma como os diferentes fatores interagem entre si e influenciam a degradação da Rodamina B. O gráfico evidencia interações significativas entre os fatores estudados, em particular entre a concentração do catalisador e o pH. Quando a concentração do catalisador é baixa, variações no pH têm um impacto mais pronunciado na eficiência, resultando em uma diminuição mais acentuada da eficiência conforme o pH aumenta. No entanto, à medida que a concentração do catalisador aumenta, a influência do pH na eficiência torna-se menos significativa, indicando que o efeito do pH é mitigado em concentrações mais altas de catalisador.

Além disso, o gráfico revela que a interação entre a concentração de H₂O₂ e o pH não apresenta uma variação substancial na eficiência. Isso sugere que, independentemente das variações no pH, a concentração de H₂O₂ tem um efeito mais direto e menos dependente das alterações no pH.

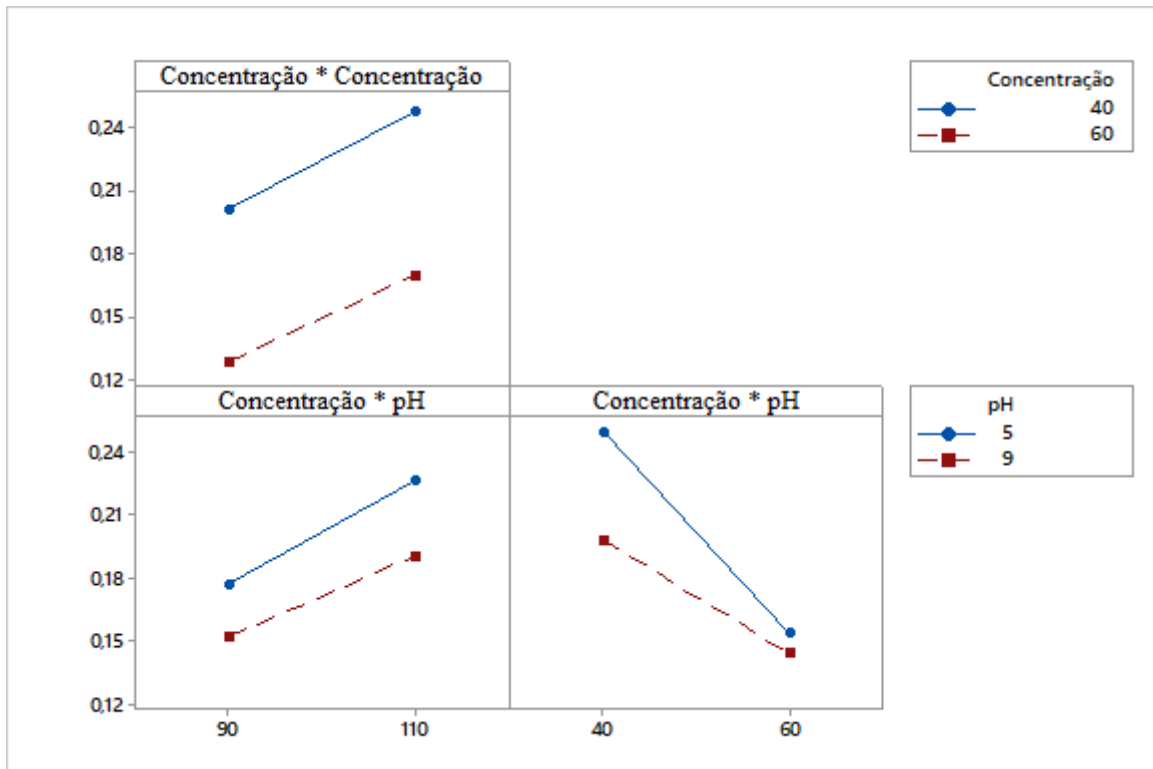


Figura 7. Gráfico de Interação para Eficiência.

A Figura 8 apresenta o gráfico de contorno para a eficiência, oferecendo uma visualização clara das condições ótimas para a degradação da Rodamina B. Este gráfico destaca a eficiência em relação às duas variáveis principais: a concentração de H_2O_2 e a massa de ferritas.

O gráfico revela que a eficiência atinge seus níveis máximos quando a concentração de H_2O_2 é de aproximadamente 110 mg/L e a concentração de ferritas é de cerca de 40 mg. Nesse ponto, a eficiência da degradação é maximizada, evidenciando que essas condições favorecem o processo fotocatalítico de maneira mais eficaz.

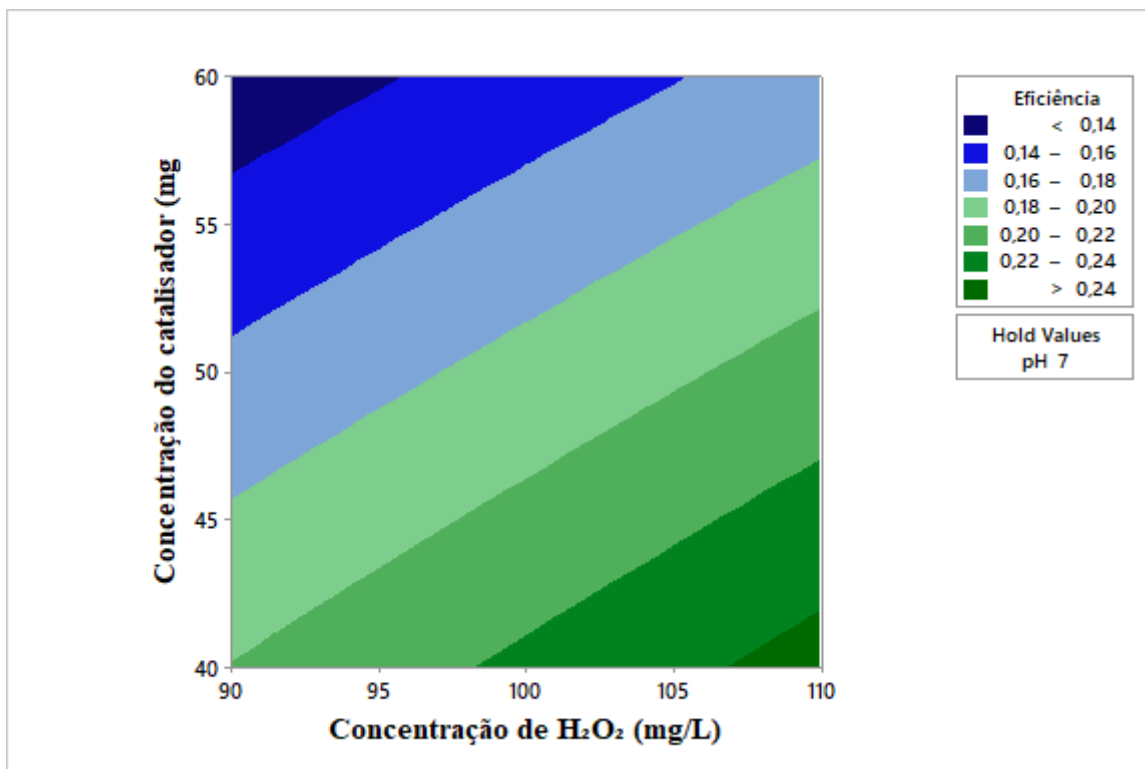


Figura 8. Gráfico de Contorno para a Eficiência.

A análise de regressão fatorial para o pH final, explora o impacto dos fatores principais e suas interações sobre o pH final do sistema. A análise revela que o modelo utilizado não é ortogonal e alguns termos não puderam ser estimados, como a interação entre a concentração de H_2O_2 e a concentração do catalisador.

A ANOVA indica que o modelo geral explica 71,06% da variabilidade total no pH final, com um R^2 ajustado de 46,25%. O modelo apresenta um valor de F de 2,86 com um p-valor de 0,097, sugerindo que, apesar da significância geral do modelo, os efeitos principais e interações não são todos estatisticamente significantes.

Entre os fatores lineares, o pH mostra um efeito positivo significativo ($F = 7,71$, $p = 0,027$), indicando que o aumento do pH contribui para um aumento no pH final. Por outro lado, a concentração de H_2O_2 ($F = 0,05$, $p = 0,828$) e a concentração do catalisador ($F = 2,11$, $p = 0,190$) não demonstraram significância estatística. As interações entre os fatores também não são significativas, com p-valores muito altos (todos acima de 0,6), o que sugere que essas interações não têm um impacto relevante no pH final.

Os termos de interação mostraram efeitos pequenos e não significativos, com p-valores altos e coeficientes próximos de zero. Isso confirma que as interações entre os

fatores não contribuem significativamente para a variação no pH final, como mostra a Figura 9.

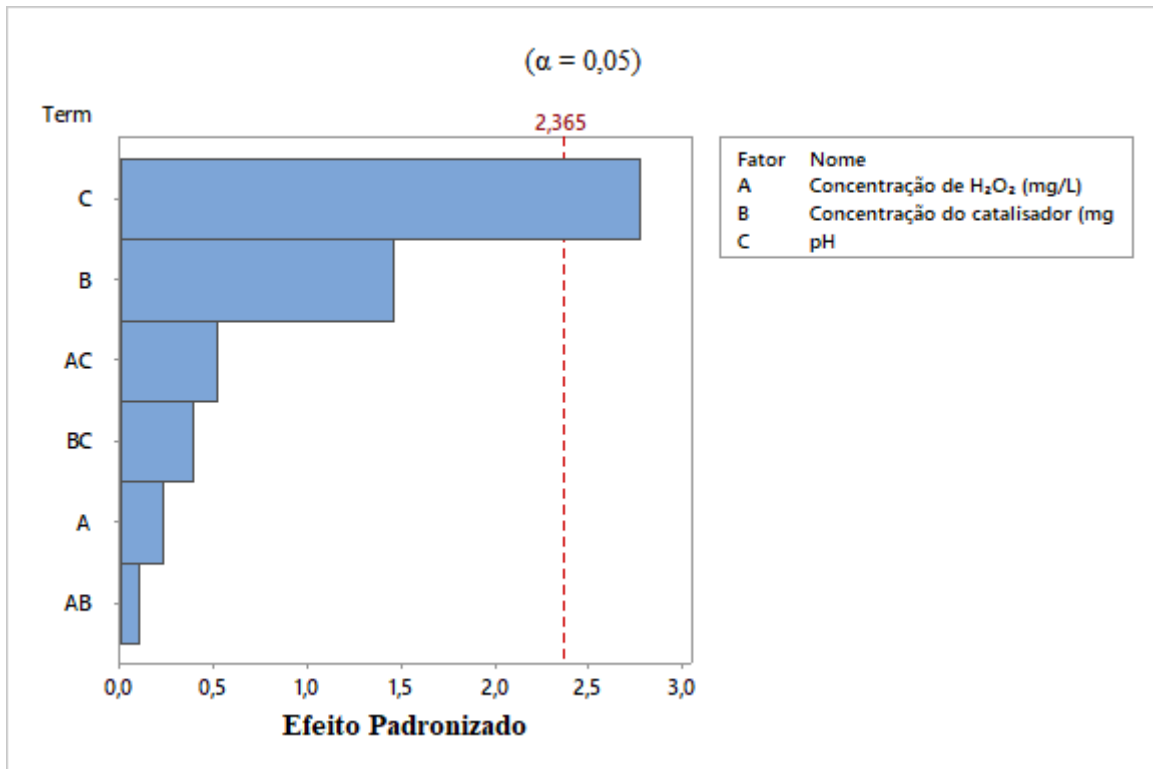


Figura 9. Gráfico de Pareto para a Resposta pH Final.

A análise dos gráficos de resíduos para a resposta pH Final mostra que a média dos resíduos é praticamente zero, com um desvio padrão de 0,0824. Esta distribuição relativamente equilibrada ao redor da linha de ajuste sugere que o modelo é razoavelmente apropriado para os dados.

No entanto, a amplitude dos resíduos, variando de -0,1363 a 0,1537, indica uma dispersão considerável. Esta variação, observada também entre o primeiro quartil (-0,0583) e o terceiro quartil (0,0637), sugere que há uma gama ampla de desvios em relação ao modelo.

Adicionalmente, a mediana positiva dos resíduos, situada em 0,0203, sugere que, em média, os resíduos tendem a ser ligeiramente positivos. Esse viés indica uma leve tendência sistemática no modelo, sugerindo que ajustes adicionais são necessários para melhorar a precisão do ajuste.

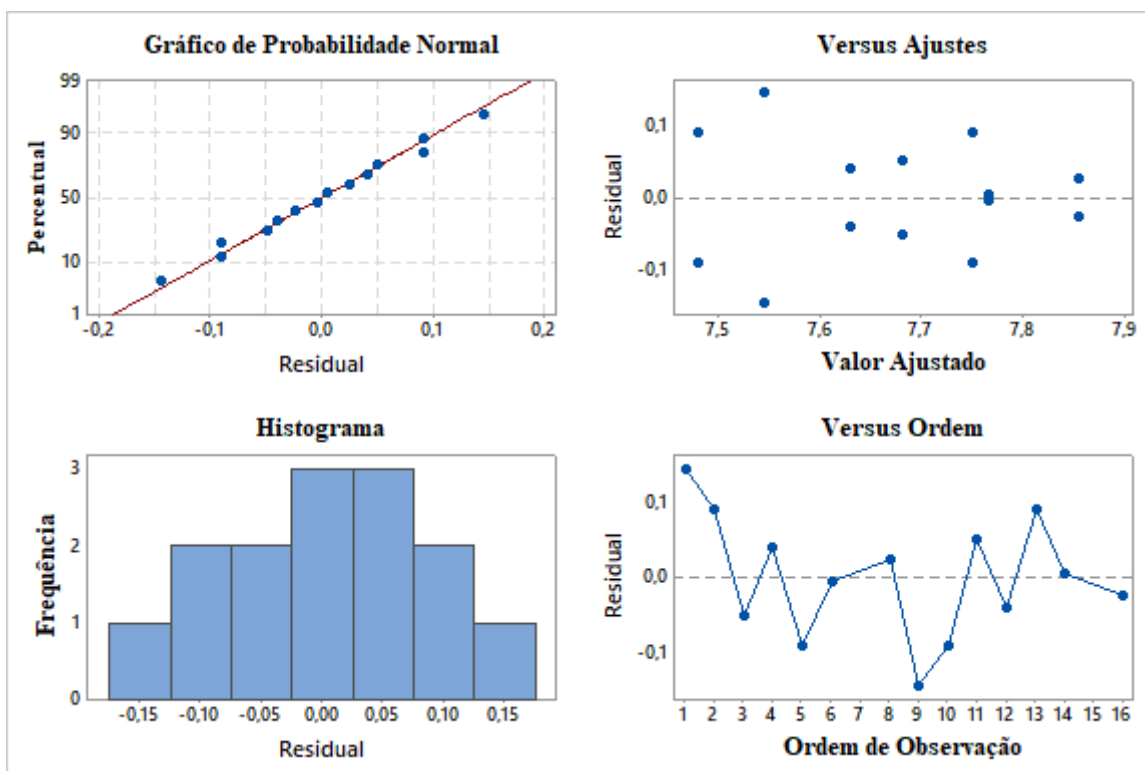


Figura 10. Gráficos de Resíduos para o pH Final.

4.2 Experimentos com Nanomateriais

A análise de deseabilidade realizada previamente, revelou que a Rodamina B degrada bem em condições de pH 5. Apesar da eficiência limitada das ferritas de cálcio, esta análise permitiu estabelecer as condições ideais de pH para os experimentos subsequentes.

Diante dos resultados iniciais, diversos nanomateriais foram testados para otimizar a degradação da Rodamina B. Entre os materiais avaliados estavam o óxido de zinco, o óxido de cálcio, o óxido de cobre e o bismuto.

A Figura 11 apresenta os resultados da eficiência ao longo de cinco experimentos. O Óxido de Zinco destacou-se, especialmente no experimento 4, onde alcançou uma eficiência de 84,12%. Em comparação, o Óxido de Cálcio demonstrou uma eficiência inferior, variando entre 18,25% e 30,27%.

O Óxido de Cobre mostrou resultados intermediários, com eficiências que variaram de 44,66% a 60,53%, indicando um potencial catalítico relevante, porém inferior ao do Óxido de Zinco. Já o Bismuto apresentou uma eficiência mais constante, oscilando entre 36,36% e 44,43%, sem variações significativas entre os experimentos.

Entre os nanomateriais avaliados, o Óxido de Zinco apresenta o maior potencial para a degradação da Rodamina B. Os experimentos com óxidos metálicos foram realizados no dia 11/04/2024 e 03/05/2024 e os resultados são ilustrados na Figura 11.

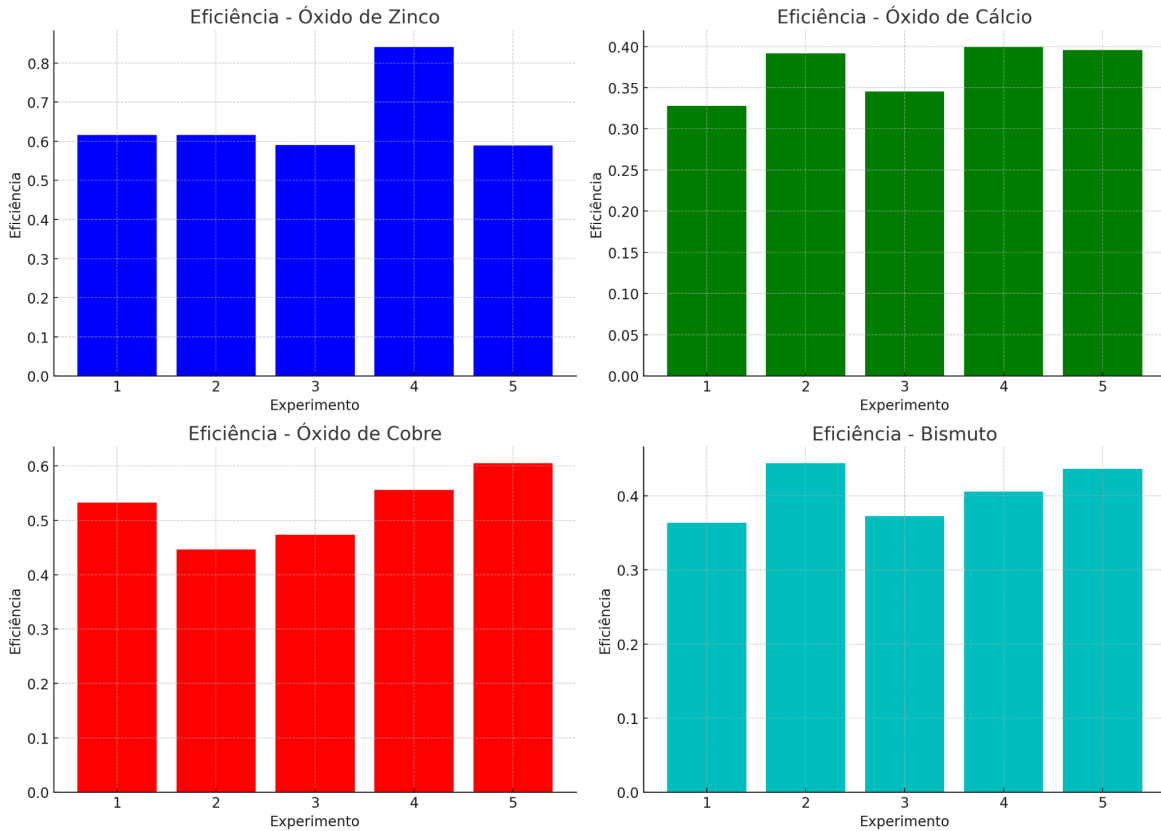


Figura 11. Gráficos Comparativos das Eficiências dos Diferentes Óxidos Metálicos Testados na Degradação da Rodamina B.

As ferritas, devido às suas propriedades magnéticas, são de grande valia na melhoria da separação e recuperação do fotocatalisador, além de aumentar potencialmente a eficiência catalítica. Reconhecendo a importância das ferritas, foram realizados testes exclusivamente com as ferritas de bário e zinco-bário para avaliar sua eficiência na degradação da Rodamina B. Os experimentos foram estruturados com diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio e massas de ferritas para identificar a melhor combinação para a degradação do composto.

A Figura 12 ilustra a eficiência das duas ferritas. Os resultados mostram que a Ferrita Zinco-Bário obteve desempenhos superiores, com eficiências variando entre 32,64% e 39,17%. Esse desempenho consistente sugere que a mesma tem um potencial

razoável como fotocatalisador, embora sua eficiência seja moderada em comparação com outros nanomateriais.

Em contraste, a Ferrita de Bário apresentou resultados significativamente menores, com eficiências variando entre 13,06% e 22,13%. A comparação entre os dois materiais evidencia a superioridade da Ferrita Zinco-Bário, destacando-a como a opção mais viável entre as ferritas testadas para a degradação da Rodamina B.

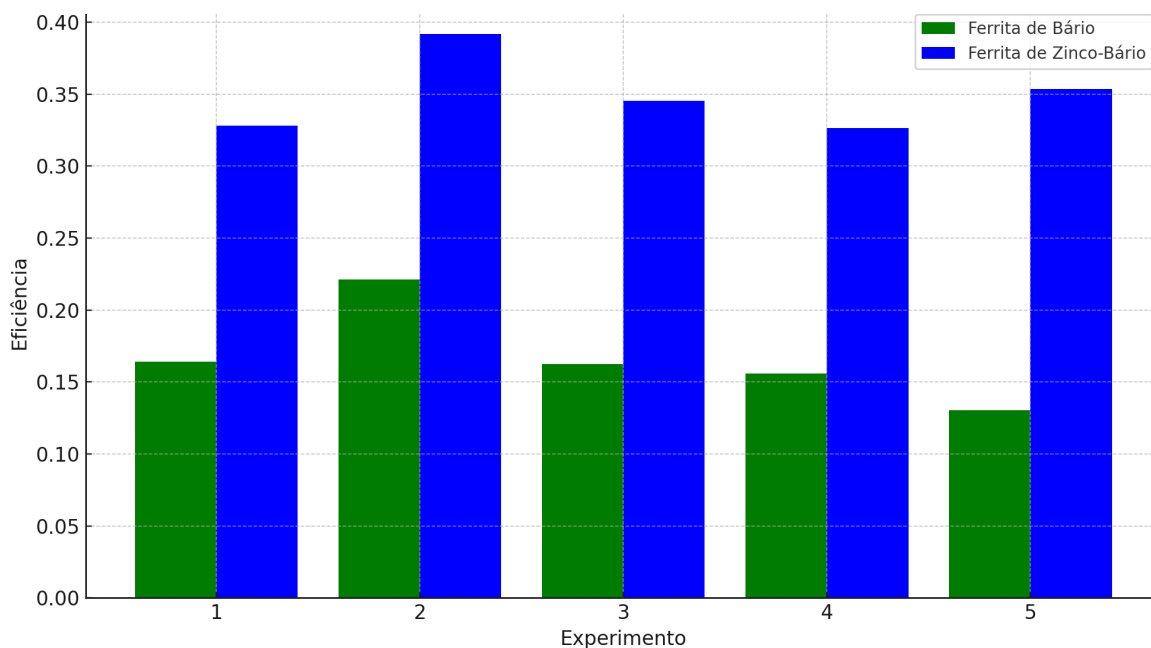


Figura 12. Eficiência das Ferritas na Degradação da Rodamina B.

Após a análise dos resultados apresentados nas Figuras 11 e 12, que destacaram o desempenho superior do Óxido de Zinco e da Ferrita de Zinco-Bário na degradação da Rodamina B, ambos foram selecionados como os mais promissores para aplicação fotocatalítica. Considerando a eficiência observada em experimentos individuais, foi decidido avançar para a formação de uma heterojunção entre o Óxido de Zinco e a Ferrita de Zinco-Bário na proporção 1:1. A combinação dos dois materiais visa potencializar o efeito fotocatalítico, aproveitando as propriedades complementares de cada um para alcançar uma maior eficiência na degradação da Rodamina B sob radiação solar.

A seleção dos materiais para a formação de uma heterojunção não se baseou apenas em seus desempenhos isolados, mas também em suas características eletrônicas. O Óxido de Zinco possui uma banda de condução com uma posição energética elevada, o que facilita a geração de elétrons excitados quando exposto à luz solar. Por outro lado, a Ferrita

de Zinco-Bário apresenta uma banda de valência mais baixa, o que favorece a migração de buracos e reduz a recombinação eletrônica, aumentando a eficiência fotocatalítica.

4.3 Análise e Desempenho da Heterojunção

Este tópico apresenta a avaliação da heterojunção formada entre Óxido de Zinco e Ferrita de Zinco-Bário. A heterojunção foi projetada para aprimorar a eficiência na degradação da Rodamina B sob radiação solar.

Para otimizar o desempenho da heterojunção, foi realizado um CCD dentro da RSM. Este método permitiu explorar e modelar a interação entre as variáveis de operação, como a concentração de peróxido de hidrogênio, pH inicial e a quantidade de catalisador, para identificar as condições ótimas para a degradação.

A análise de regressão por superfície de resposta foi realizada para avaliar a eficiência da heterojunção 1:1 em função do peróxido de hidrogênio, da massa do catalisador e do pH. A ANOVA revelou que o modelo global é estatisticamente significativo, com um p-valor de 0,024. No entanto, ao examinar os efeitos individuais, apenas o pH apresentou um impacto significativo, com um p-valor inferior a 0,0001, enquanto o peróxido de hidrogênio e a massa do catalisador não mostraram efeitos significativos, com p-valores de 0,957 e 0,341, respectivamente.

A análise dos coeficientes revela que a variável pH tem um efeito negativo significativo na eficiência da heterojunção, com um coeficiente de -0,09993 e um p-valor de 0,000. Ou seja, aumentos no pH estão associados a uma diminuição na eficiência.

A equação de regressão ajustada para a eficiência em unidades não codificadas é:

$$\eta = 0,96 - 0,0091PHID + 0,8HT - 0,110pH - 0,00014PHID * PHID - 18,5HT - 0,00220pH * pH - 0,057PHID * HT + 0,00298PHID * pH + 0,472ht * pH \quad Eq. 5$$

Onde:

η - Eficiência

$PHID$ - Peróxido de Hidrogênio

HT - Heterojunção

O modelo apresentou um R^2 ajustado de 60,52%, indicando que uma parte significativa da variabilidade na eficiência pode ser explicada pelas variáveis consideradas. No entanto, o R^2 preditivo de 7,27% sugere que o modelo pode ter limitações na previsão de novos dados fora da amostra utilizada.

Na Figura 13, observa-se que a eficiência da heterojunção é sensível a variações em cada fatore. O pH exibe uma tendência significativa, onde valores mais baixos tendem a aumentar a eficiência do processo. Fato esse atribuído ao fato de que um ambiente mais ácido favorece a geração de radicais hidroxila, que são altamente reativos e eficientes na degradação de contaminantes orgânicos.

A concentração de peróxido de hidrogênio também mostra um impacto relevante na eficiência. Na Figura 13 é possível observar que, até certo ponto, o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio melhora a eficiência, o que está alinhado com o papel do peróxido como precursor de radicais livres no processo de fotocatalise. Contudo, concentrações excessivamente elevadas resultam em um efeito adverso, potencialmente devido à recombinação de radicais, o que diminui a disponibilidade de radicais livres para atacar a Rodamina B.

Por fim, a proporção de heterojunção demonstra um efeito menos pronunciado em comparação com os outros fatores, mas ainda relevante. Pequenas variações na proporção de heterojunção podem otimizar a interface entre os materiais, favorecendo a separação de cargas e, conseqüentemente, a eficiência do processo fotocatalítico.

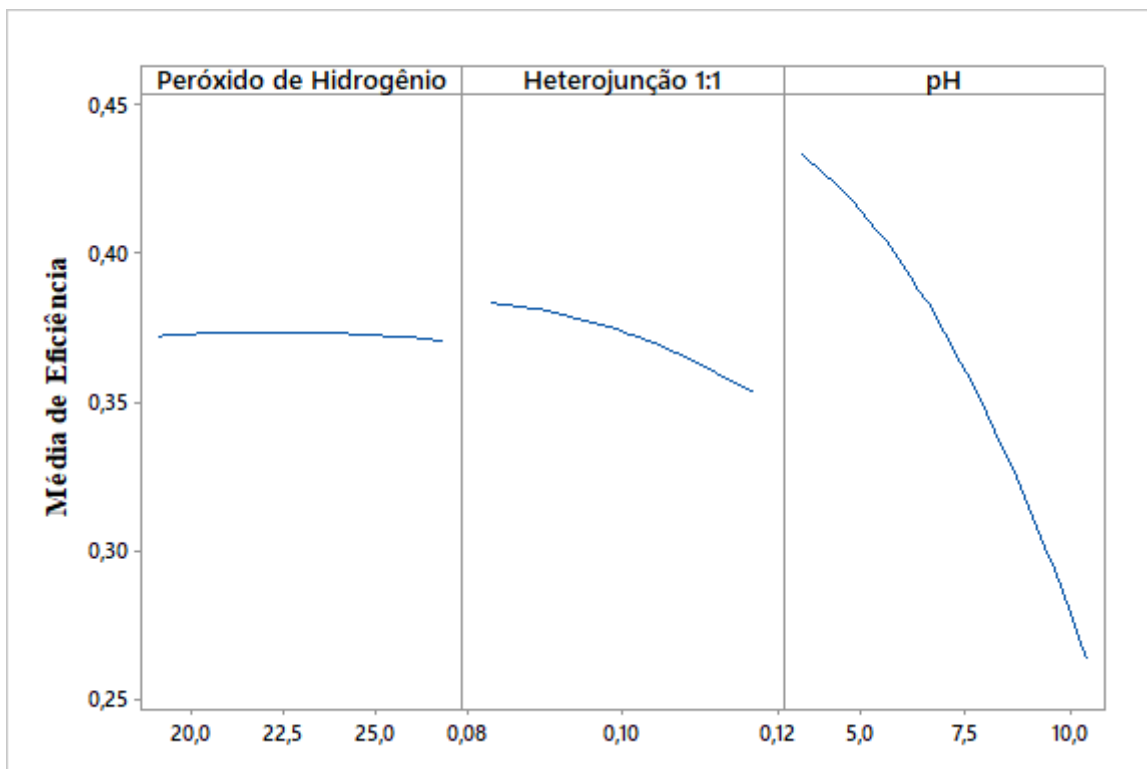


Figura 13. Gráfico de Efeitos Principais para Eficiência da Heterojunção.

A Figura 14 apresenta o gráfico de interação para a eficiência da heterojunção, destacando o impacto das variáveis Peróxido de Hidrogênio, Heterojunção 1:1 e pH. A interação entre o Peróxido de Hidrogênio e o pH mostra que, embora o pH seja um fator determinante na eficiência, a variação na concentração de Peróxido de Hidrogênio não melhora de forma significativa o desempenho da heterojunção. Semelhante, a interação entre a Heterojunção 1:1 e o pH indica que ajustes no pH são fundamentais, independentemente da proporção de Heterojunção.

Além disso, a interação entre Peróxido de Hidrogênio e Heterojunção não resulta em variações significativas na eficiência. Dentro dos parâmetros estudados, a otimização deve focar no ajuste do pH para melhorar a eficiência da heterojunção.

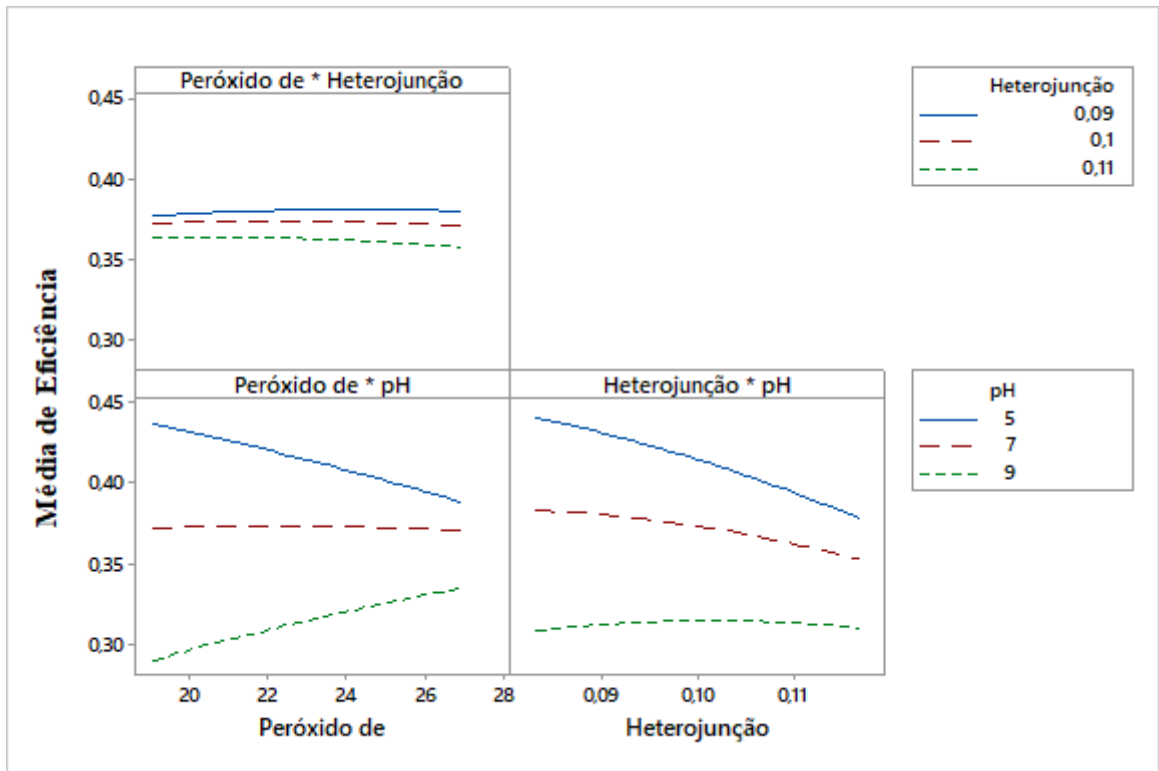


Figura 14. Gráfico de Interação para Eficiência da Heterojunção.

A Figura 15 exibe um relatório detalhado dos resíduos padronizados (SRES1) associados à eficiência da heterojunção. A média dos resíduos padronizados é próxima de zero (-0,030), logo, o modelo de regressão não apresenta viés sistemático considerável. O desvio padrão elevado (0,969) indica variabilidade significativa entre os valores observados e os previstos pelo modelo.

A análise dos quartis revela que os resíduos estão distribuídos em uma ampla faixa de valores, com um intervalo interquartil (Q3 - Q1) de 1,606. Os valores extremos registrados, com um máximo de 1,636 e mínimo de -1,458, exibem a presença de alguns resíduos fora do intervalo típico.

A mediana dos resíduos é muito próxima de zero (-0,022), confirmando a ausência de tendências sistemáticas na modelagem. Embora o modelo apresente alguns resíduos extremos, a distribuição geral dos resíduos é aceitável e não indica falhas sistemáticas significativas.

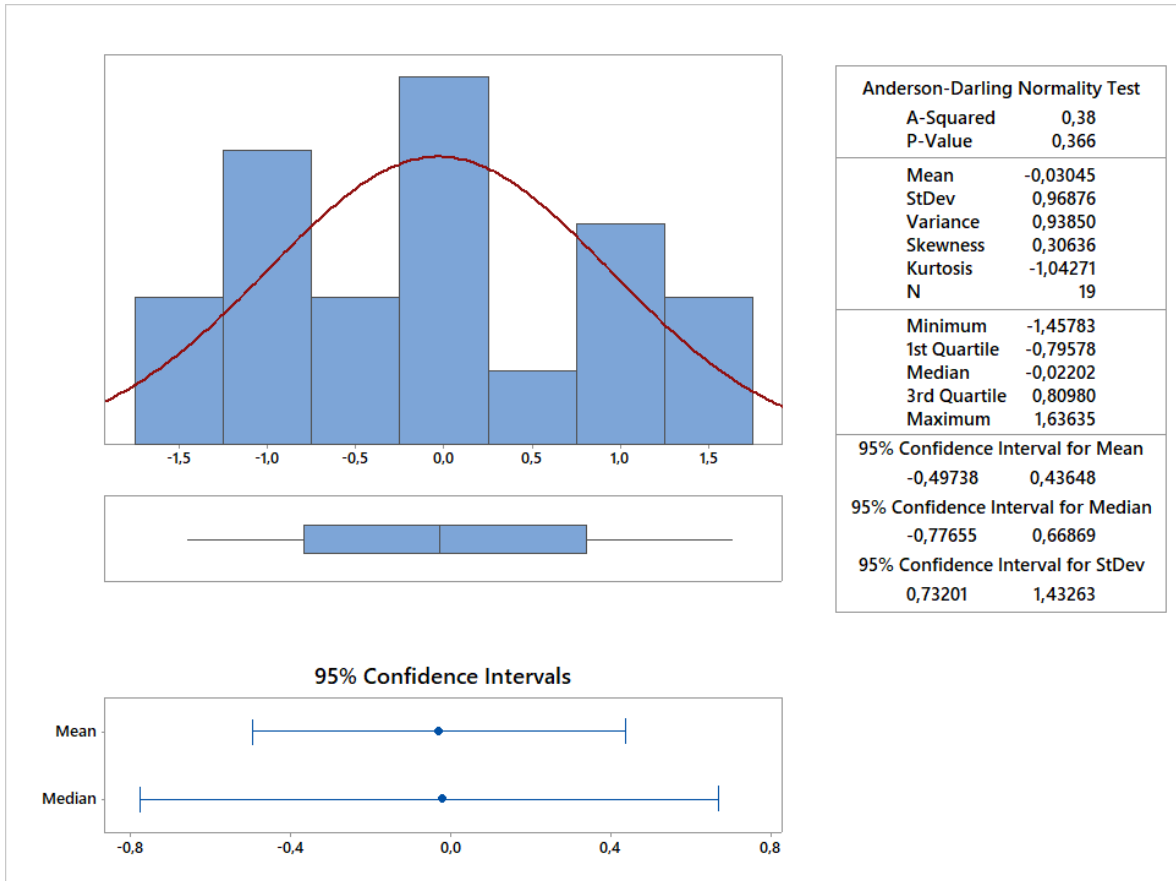


Figura15. Relatório Resumido dos Resíduos Padronizados para a Eficiência da Heterojunção.

As Figuras 16, 17 e 18 ilustram três gráficos de superfícies de resposta, que mostram a interação entre as variáveis Peróxido de Hidrogênio, Heterojunção, e pH em relação à eficiência do processo. A eficiência, varia de 23% a 44%, é plotada em função do pH, que varia de 3,73 a 10,20, da concentração de heterojunção, que oscila entre 0,08 g/L e 0,11 g/L e da concentração do peróxido de hidrogênio, variando entre 19,24 μ L e 26,75.

A Figura 16 detalha a influência do pH e da proporção de heterojunção sobre a eficiência. A eficiência superior a 45% é observada em um pH em torno de 5 e com uma heterojunção ligeiramente acima de 0,10g/l. A região de maior eficiência se estende quando o pH varia de 4 a 6, destacando que a heterojunção de aproximadamente 0,11g/l proporciona melhores resultados.

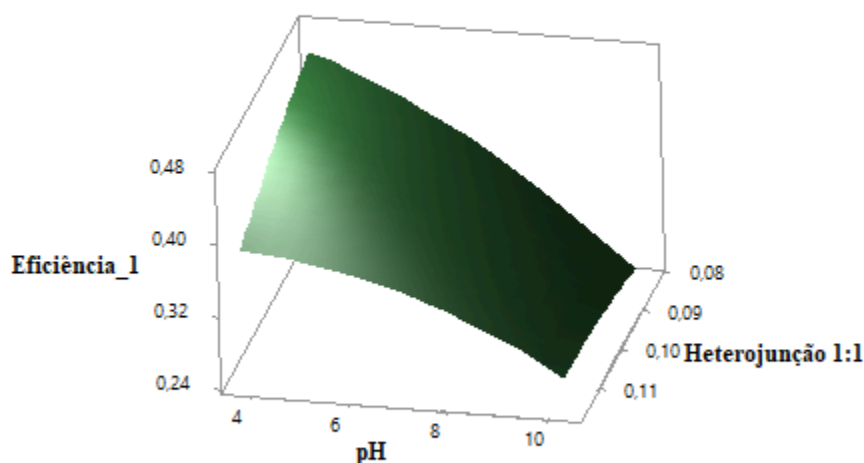


Figura16. Gráfico de Superfície Eficiência vs pH; Heterojunção.

A Figura 17 mostra a variação da eficiência em função do pH e da concentração de peróxido de hidrogênio. A imagem revela que a eficiência maior que 45% é alcançada com pH entre 4 e 6 e com peróxido de hidrogênio próximo de 26 μ l. A interação entre um pH levemente ácido e uma maior concentração de peróxido de hidrogênio sugere que estas condições são ideais para otimizar a fotocatalise.

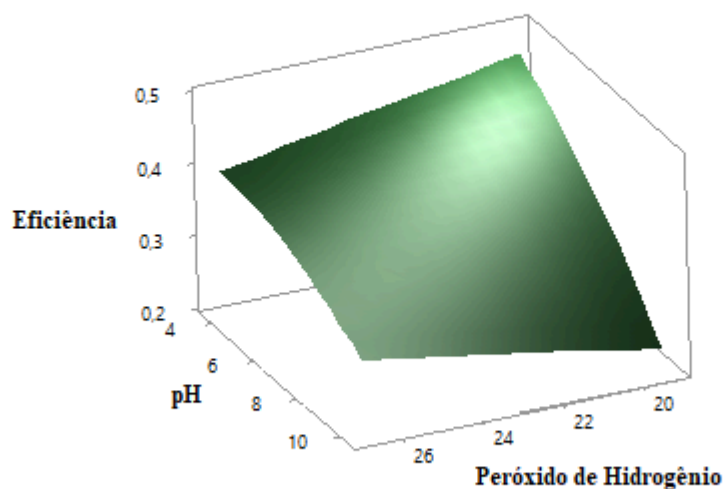


Figura 17. Gráfico de Superfície Eficiência vs pH; Peróxido de Hidrogênio.

A Figura 18 ilustra a variação da eficiência em função da concentração de heterojunção e da quantidade de peróxido de hidrogênio. A imagem revela que a eficiência superior a 40% é alcançada com concentrações de heterojunção entre 0,09 g/L e 0,11 g/L e com peróxido de hidrogênio próximo a 26 μ l.

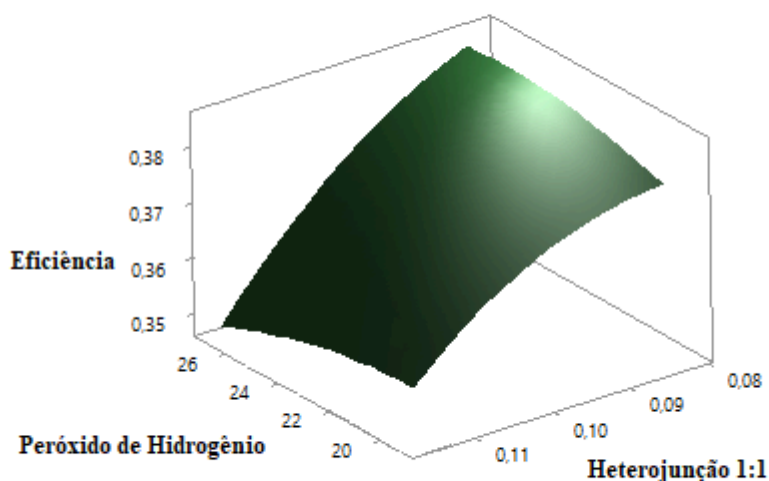


Figura 18. Gráfico de Superfície Eficiência vs Heterojunção; Peróxido de Hidrogênio.

O processo de otimização da resposta para a variável Eficiência foi conduzido visando maximizar seu valor, estabelecendo uma meta superior de 0,448. A análise resultou na identificação de uma solução ótima para as condições experimentais, com os seguintes parâmetros: 19,24% de peróxido de hidrogênio, uma proporção de heterojunção de 0,08, e um pH de 3,73.

Esta combinação de parâmetros prevê uma eficiência ajustada (Fit) de 0,49, com um erro padrão do ajuste (SE Fit) de 0,10. A estimativa da eficiência está contida no intervalo de confiança de 95% (0,26; 0,73), sugerindo que a verdadeira média da eficiência, sob estas condições, tem 95% de probabilidade de estar dentro deste intervalo. Além disso, o intervalo de predição de 95% para a eficiência individual varia entre 0,25 e 0,73, refletindo a variação esperada para novos experimentos realizados sob as mesmas condições.

A desejabilidade composta foi maximizada, atingindo um valor de 1, o que indica que as condições experimentais propostas são ideais para alcançar a máxima eficiência dentro das restrições estabelecidas. Portanto, os parâmetros identificados fornecem um equilíbrio ótimo entre as variáveis envolvidas, promovendo a melhor desempenho no processo de fotocatalise investigado, como ilustrado na Figura 19.

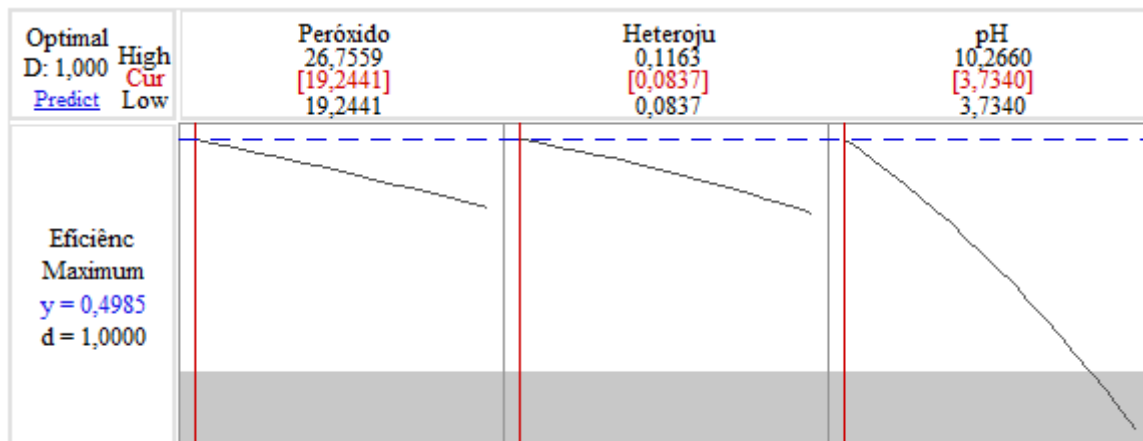


Figura19. Gráfico de Otimização para a Resposta Eficiência da Heterojunção.

A análise de regressão para o pH final possui um valor de F de 2,87 e um p-valor de 0,07. O modelo é marginalmente significativo ao nível de 0,05. O R^2 ajustado é de 49,69%. O R^2 preditivo de 31,36% mostra uma capacidade moderada do modelo para prever novas observações.

Entre os fatores considerados, o pH apresenta um impacto significativo no pH final, com um p-valor de 0,004. Em contraste, a concentração de peróxido de hidrogênio e a heterojunção 1:1 não demonstram significância estatística com p-valores de 0,198 e 0,370, respectivamente.

A interação entre peróxido de hidrogênio e pH é estatisticamente significativa com um p-valor de 0,047. A combinação dessas variáveis tem um efeito sobre o pH final. No entanto, as interações entre peróxido de hidrogênio e heterojunção 1:1, bem como entre heterojunção 1:1 e pH, não têm um impacto substancial, com p-valores superiores a 0,5.

A tabela 12 apresenta os coeficientes da equação de regressão utilizada para modelar o pH final, incluindo os efeitos principais e as interações entre os fatores estudados.

Tabela 12. Coeficientes da Equação de Regressão para o pH Final.

Termo	Coeficiente	SE Coeficiente	Valor-T	P-Valor
Constante	2,61	0,066	108,11	0
Peróxido de Hidrogênio	0,176	0,0621	2,84	0,198
Heterojunção 1:1	-30	0,0443	-0,95	0,37
pH	0,995	0,0572	4,05	0,004
Peróxido de Hidrogênio ²	0,00461	0,0495	0,49	0,636
Heterojunção 1:1 ²	337	0,0337	0,68	0,515
pH ²	-0,0092	0,0849	-0,43	0,676
Peróxido de Hidrogênio × Heterojunção 1:1	-1,58	0,0572	-0,63	0,544
Peróxido de Hidrogênio × pH	-0,0291	0,0572	-2,34	0,047
Heterojunção 1:1 × pH	-0,81	0,0572	-0,28	0,783

A Figura 20 apresenta os efeitos principais dos fatores analisados sobre o pH final da heterojunção. Observa-se que um aumento no pH resulta em um incremento correspondente no pH final, evidenciando uma relação positiva entre essas variáveis.

Em contraste, as variações na concentração de peróxido de hidrogênio e na quantidade de heterojunção demonstram um impacto menos pronunciado sobre o pH final. Embora essas variáveis desempenhem um papel na modulação do pH final, sua influência é relativamente menor em comparação com a do pH.

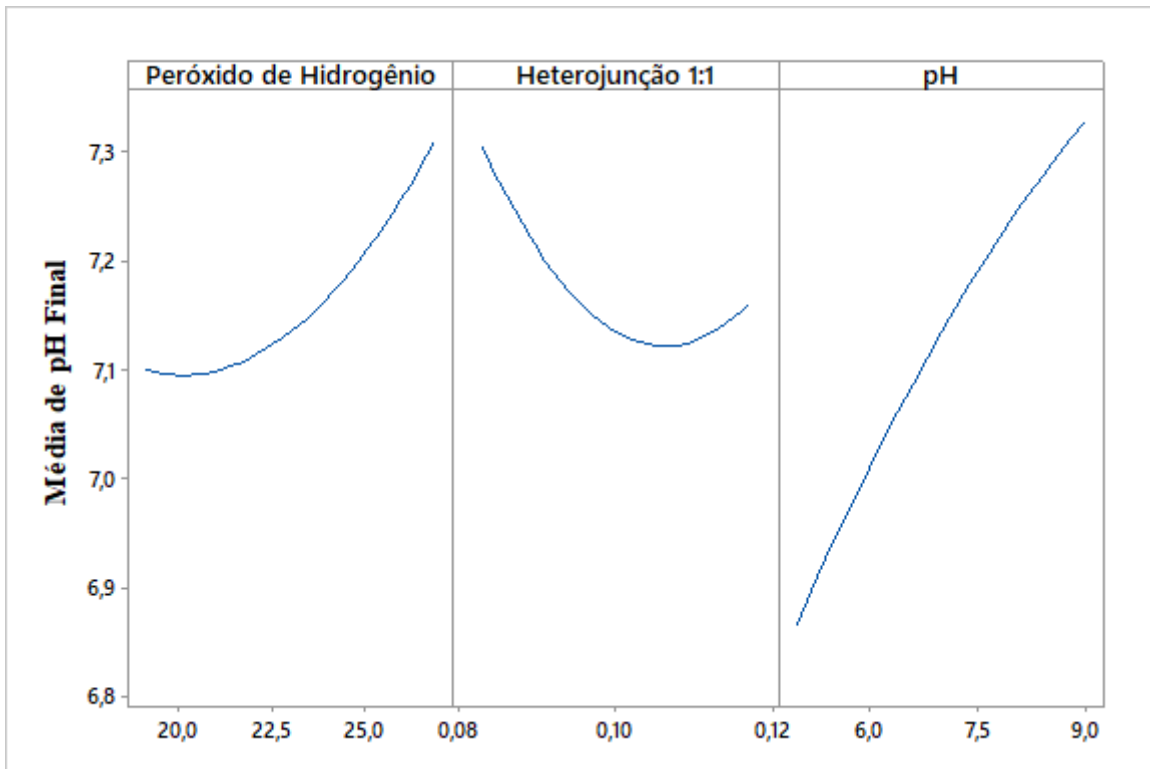


Figura. 20. Gráfico de Efeitos Principais para pH Final da Heterojunção.

A Figura 21 ilustra o gráfico de interação para o pH final da heterojunção, destacando a interação entre diferentes fatores no processo. Observa-se que a interação entre o pH e a concentração de peróxido de hidrogênio é particularmente pronunciada. Com o aumento do pH, a eficiência da heterojunção tende a melhorar de forma não linear, demonstrando que ajustes finos no pH podem levar a alterações substanciais no pH final quando combinados com diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio.

Adicionalmente, o gráfico indica que a variação na quantidade de heterojunção também influencia a relação entre o pH e o pH final, embora de maneira menos acentuada. A interação entre o pH e a quantidade de heterojunção mostra que mudanças na quantidade de heterojunção podem amplificar ou reduzir o efeito do pH sobre o pH final, dependendo do nível específico de heterojunção utilizado.

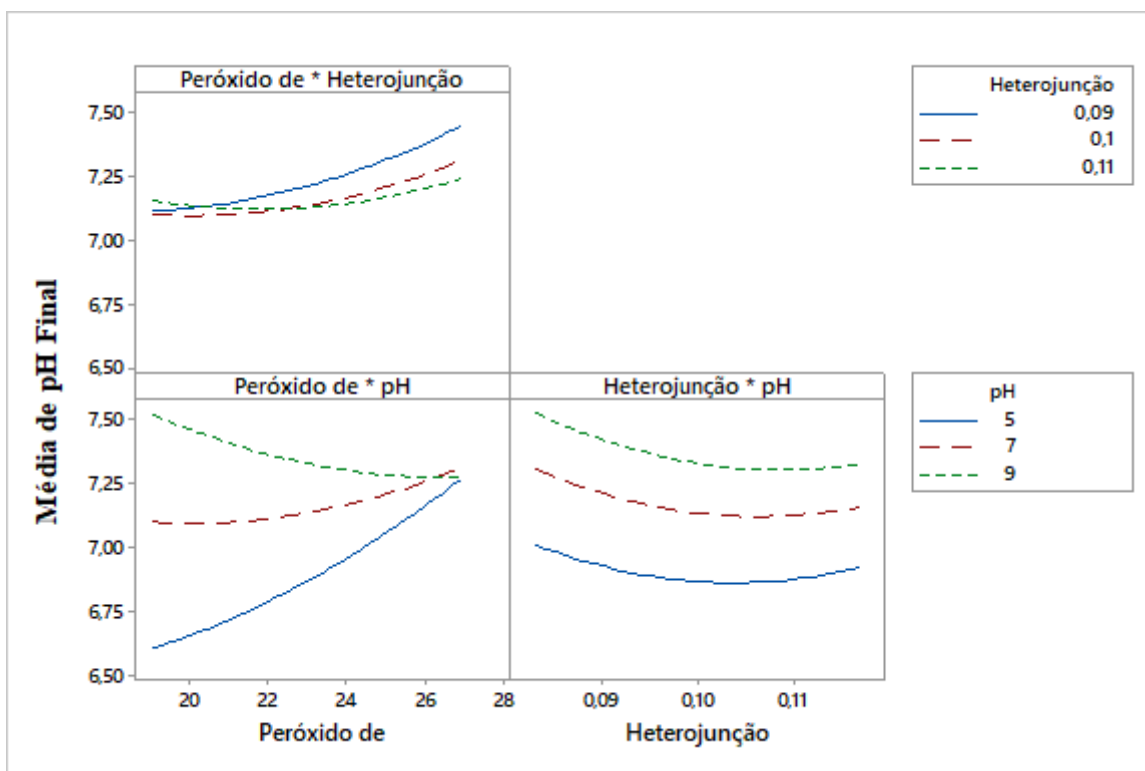


Figura. 21. Gráfico de Interação para pH Final da Heterojunção.

Os resíduos do pH final têm uma média de 0,000, sugerem que, em média, não há viés sistemático no modelo ajustado. O desvio padrão dos resíduos é de 0,835, indicando uma variabilidade considerável em torno da média.

Os quartis (Q1 e Q3) mostram que 25% dos resíduos são inferiores a -0,554, e 75% são inferiores a 0,661. A mediana dos resíduos é 0,140, apontando que metade dos resíduos está abaixo e metade está acima deste valor.

O valor mínimo observado para os resíduos é -1,931, enquanto o valor máximo é 1,389, indicando uma faixa ampla de variação, sugerindo que existem discrepâncias significativas entre os valores observados e os valores previstos pelo modelo.

Os gráficos de contorno apresentados na Figura 22 ilustram as interações entre diferentes variáveis e o pH final do sistema analisado. No gráfico que relaciona a heterojunção 1:1 com o peróxido de hidrogênio, observa-se que, em concentrações mais baixas de peróxido de hidrogênio, o pH final tende a permanecer em uma faixa mais ácida, próxima a 6,8. À medida que a concentração de peróxido de hidrogênio aumenta, há uma tendência de elevação do pH final, alcançando valores superiores a 7,4 em determinadas faixas de heterojunção. Isso indica que a combinação dessas duas variáveis pode resultar em um pH final mais alcalino.

No gráfico que compara o pH inicial com o peróxido de hidrogênio, percebe-se que um pH inicial mais baixo resulta em um pH final ácido, independentemente da concentração de peróxido de hidrogênio. No entanto, à medida que o pH inicial aumenta, o pH final também tende a subir, especialmente quando o peróxido de hidrogênio está em concentrações mais elevadas.

Finalmente, no gráfico que analisa a relação entre o pH inicial e a heterojunção 1:1, verifica-se que o pH inicial tem um impacto sobre o pH final. Mesmo com variações na heterojunção, um pH inicial mais alto leva a um pH final mais alcalino.

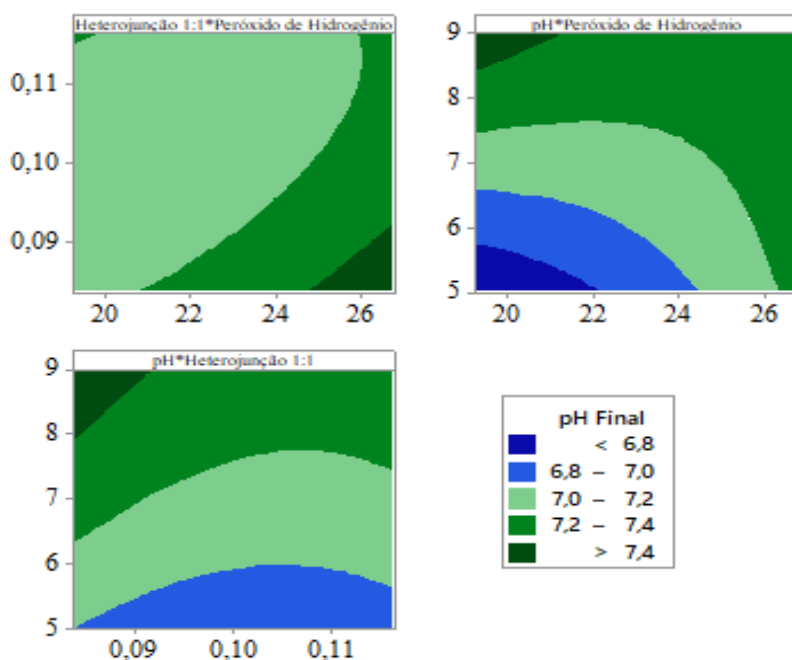


Figura. 22. Gráfico de Contorno para o pH Final da Heterojunção.

5. CONCLUSÕES

Este estudo investigou a eficiência de diferentes nanomateriais, com ênfase na degradação do corante Rodamina B, utilizando óxidos metálicos e ferritas como catalisadores fotocatalíticos. Inicialmente, a análise de desejabilidade e os experimentos com ferritas de cálcio revelaram uma baixa eficiência na degradação do corante. Isso motivou a ampliação da pesquisa para incluir outros catalisadores, como óxidos de zinco, cálcio, cobre, bismuto e ferritas de zinco-bário e bário.

Os resultados demonstraram que o óxido de zinco se destacou como o nanomaterial mais eficaz, atingindo uma eficiência de até 84,12% em condições otimizadas. Em

comparação, outros materiais como o óxido de cálcio e o óxido de cobre apresentaram desempenhos inferiores, corroborando com a literatura existente, apontando que o ZnO é eficaz na geração de espécies reativas de oxigênio (EROs), essenciais para processos de degradação de poluentes orgânicos, devido à sua capacidade de absorver radiação UV e sua estabilidade química (Poubel *et al.*, 2017; Guaglianoni *et al.*, 2015). Estudos demonstram que a eficiência do ZnO em fotocatalise é atribuída à sua estrutura nanoestruturada, que facilita a separação de cargas e a formação de pares elétron/lacuna, aumentando assim sua atividade fotocatalítica (Guaglianoni *et al.*, 2015; Medeiros *et al.*, 2015; Souza *et al.*, 2018). Em contraste, o CaO e o CuO, apesar de suas aplicações, não apresentam a mesma eficácia em ambientes aquosos, limitando seu uso em processos de tratamento de água e efluentes (Poubel *et al.*, 2017; Rangel *et al.*, 2018).

Ao avaliar a sinergia entre as ferritas e os óxidos metálicos, a ferrita de zinco-bário mostrou-se superior à ferrita de bário, com uma eficiência que variou entre 32,64% e 39,17%. Esses resultados são consistentes com estudos anteriores, em específico o de Anthony *et al.*, (2020) que sugerem que a heterojunção na proporção 1:1 entre ferritas e Oxido de Zinco podem potencializar a eficiência catalítica ao promover uma separação mais eficaz dos pares elétron-buraco, minimizando a recombinação e, conseqüentemente, aumentando a geração de radicais livres para a degradação do corante.

A heterojunção foi projetada para maximizar a eficiência fotocatalítica, e o uso da metodologia de Composto Central dentro da Resposta Superficial de Modelagem permitiu uma exploração detalhada das variáveis envolvidas: concentração de peróxido de hidrogênio, pH inicial e quantidade de catalisador. A análise de regressão revelou que, enquanto o pH apresentou um impacto significativo sobre a eficiência com um p-valor inferior a 0,0001, o peróxido de hidrogênio e a massa do catalisador não demonstraram efeitos significativos, com p-valores de 0,957 e 0,341, respectivamente.

A equação de regressão ajustada para a eficiência mostrou um R² ajustado de 60,52%, indicando que uma parte considerável da variabilidade na eficiência é explicada pelo modelo, embora o R² preditivo de 7,27% sugira limitações na previsão de novos dados fora da amostra. A eficiência da heterojunção é sensível a variações no pH, que deve ser mantido em níveis mais baixos para maximizar a geração de radicais hidroxila e, conseqüentemente, a degradação da Rodamina B. Além disso, a concentração de peróxido de hidrogênio mostra um impacto positivo até certo ponto, após o qual níveis elevados podem ter um efeito adverso devido à recombinação de radicais.

A otimização para a variável eficiência resultou na identificação de uma solução ideal com 19,24 µl de peróxido de hidrogênio, uma proporção de heterojunção de 0,08 g/L e pH de 3,73, alcançando uma eficiência ajustada de 0,49.

A análise do pH final indicou que o pH inicial tem um impacto significativo, com um p-valor de 0,004, enquanto a concentração de peróxido de hidrogênio e a heterojunção não apresentaram significância estatística. As interações entre o pH e as outras variáveis mostraram que ajustes no pH podem levar a alterações substanciais no pH final.

Em relação aos objetivos específicos, o estudo conseguiu não apenas comparar a eficácia dos nanomateriais, mas também identificar as melhores combinações e condições para a degradação da Rodamina B. As heterojunções entre ferritas e óxidos metálicos, especialmente a combinação de ferrita de zinco-bário e óxido de zinco, apresentaram resultados promissores, alinhando-se às hipóteses iniciais do estudo.

Este estudo contribui para alguns Objetivos de Desenvolvimento Sustentável. A pesquisa promove o ODS 6, melhorando a qualidade da água e o saneamento ao remover contaminantes de forma eficaz. Ao incorporar inovação tecnológica, alinha-se com o ODS 9, impulsionando novas soluções industriais. A abordagem responsável no uso de materiais e processos apoia o ODS 12, enquanto a utilização de energia solar para fotocatalise contribui para o ODS 13, mitigando impactos climáticos. Além disso, ao proteger ecossistemas aquáticos e terrestres, o estudo reforça o ODS 15. Assim, a pesquisa não só avança na ciência da fotocatalise, mas também apoia objetivos globais para um desenvolvimento mais sustentável e equilibrado.

Dada a eficiência demonstrada pelos nanomateriais estudados, recomenda-se que futuros trabalhos explorem a aplicação desses catalisadores em outras proporções de heterojunção. Além disso, investigar a integração de outros tipos de nanomateriais, como óxidos mistos ou nanocompósitos, para otimizar o desempenho fotocatalítico. Estudos adicionais podem focar na recuperação e reutilização dos catalisadores, visando à sustentabilidade dos processos.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDOLRAHIMI, N.; TADJARODI, A. Adsorption of rhodamine-B from aqueous solution by activated carbon from almond shell. Multidisciplinary Digital Publishing Institute Proceedings, v. 41, n. 1, p. 51, 2019.

AIRES, E. T.; BORDIN, J. Avanços no conhecimento sobre a Brioflora do Pampa brasileiro. Hoehnea, v. 51, 1 jan. 2024.

ALBUQUERQUE, I. L. T. et al. Avaliação das propriedades magnéticas da ferrita MnZn modificada com agente silano, objetivando seu uso como biosensor. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. 2015.

AMARANTE, M. S. et al. Influence in the microstructure of the CoFe_2O_4 by calcination temperature processed by ceramic method: evaluation of microstructural CoFe_2O_4 . In: 69° Congresso Anual da ABM - Internacional. 2014. p. 8878-8886.

ANTHONY, E. T. et al. Solar active heterojunction of p- CaFe_2O_4 /n- ZnO for photoredox reactions. Environmental Technology & Innovation, v. 20, p. 101060, nov. 2020.

ASRA, R.; RUSDI; NAZLA et al. UV-VIS spectrophotometer analysis of Rhodamine B in shrimp paste. International Journal of Research Publication and Reviews, v. 4, n. 1, p. 1866-1869, 2022.

BARBOSA, Á.; AQUINO, R.; SANTANA, I.; SILVA, M.; OLIVEIRA, A.; ROCHA, O. Remoção dos corantes amarelo tartrazina e vermelho bordeaux utilizando processos fotocatalíticos com radiações uvc e uvsolar. p. 1509-1512 . In: . São Paulo: Blucher, 2018.

BARBOSA, M.; PINHEIRO, M. Mapeamento e análise de conflitos do uso da terra, seus impactos e a degradação ambiental na bacia hidrográfica do Rio Guajuru (RN). Geofronter, v. 10, p. e8621-e8621, 2 maio 2024.

BHAMARE, J. D.; PANDIT, V. A.; CHAUDHARI, N. D. Tuning photocatalytic efficiency through Cu doping in Ni-Zn ferrite nanoparticles: structural and optical characteristics. p 1-187. Water, v. 15. 2023.

BIELAN, Zuzanna et al. Application of spinel and hexagonal ferrites in heterogeneous photocatalysis. *Applied Sciences*, v. 11, n. 21, p. 10160, 2021.

BINS, M. et al. Método Jigsaw e Workshop: Artefatos Para a Abordagem da Temática Ambiental Utilizando Adsorção. *Revista Ifes Ciência*, v. 10, n. 2, p. 01-14, 25 mar. 2024.

BREZESINSKI, K.; OSTERMANN, R.; HARTMANN, P.; PERLICH, J.; BREZESINSKI, T. Exceptional photocatalytic activity of ordered mesoporous β - Bi_2O_3 thin films and electrospun nanofiber mats. *Chemistry of Materials*, v. 22, n. 10, p. 3079-3085, 2010.

BUENO, Romero T. et al. Semicondutores heteroestruturados: uma abordagem sobre os principais desafios para a obtenção e aplicação em processos fotoquímicos ambientais e energéticos. *Química Nova*, v. 42, p. 661-675, 2019.

CAHINO, Arthur Marinho et al. Caracterização e avaliação do catalisador ZnO/CuO na degradação do azul de metileno utilizando a fotocatalise solar. 2019.

CAO, Shao-Wen et al. ZnFe_2O_4 nanoparticles: microwave-hydrothermal ionic liquid synthesis and photocatalytic property over phenol. *Journal of Hazardous Materials*, v. 171, n. 1-3, p. 431-435, 2009.

CARVALHO, Daniele Gomes; FIGUEIREDO, André Ben-Hur da Silva. Síntese e caracterização de nanopartículas de NiFe_2O_4 utilizando o método de sol-gel/combustão e combustão homogênea. *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 18, p. 1323-1328, 2013.

CASTRO, Hellen L. et al. Tratamento de efluente de indústria de processamento de batata por processo foto-Fenton heterogêneo utilizando ferrita de pilhas descartadas. *Eclética Química*, v. 41, p. 101-111, 2016.

CASTRO, Matheus Campos et al. Estudo de adsorção do corante Nylosan azul N-BLN têxtil em resíduos de semente de maracujá. *Research, Society and Development*, v. 10, n. 13, p. e573101321594-e573101321594, 2021.

CHAKRABARTY, Sankalpita et al. Photocurrent generation and conductivity relaxation in reduced graphene oxide $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$ nanocomposite and its photocatalytic activity. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, n. 48, p. 28283-28290, 2014.

CHENG, Yung-Yi; TSAI, Tung-Hu. Pharmacokinetics and biodistribution of the illegal food colorant rhodamine B in rats. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 65, n. 5, p. 1078-1085, 2017.

CORRÊA, R. R.; PACHOAL, C. W.; DOMINICI, J. L. P. Preparação e caracterização da hexaferrita de bário dopada com níquel e cobalto. *Cerâmica*, v. 59, p. 518-521, 2013.

COSTA, Tania Maria; DE DEUS TOMÉ, Vanessa Oliveira. The evaluation of rhodamine FRBT dye removal by adsorption using coffee grounds as an adsorbent material. *Revista e-TECH: Tecnologias para Competitividade Industrial*, v. 15, n. 2, 2022.

COUTINHO, M. L. et al. Preparo de Catalisadores Compósitos de TiO₂ Suportados em Casca de Pequi (Caryocar Brasiliense Camb) Para a Remoção de Paracetamol em Meio Aquoso. Editora Científica Digital eBooks, p. 97-107, 1 jan. 2024.

CUSATO, Leslie et al. Caracterización de líquidos por técnica fotoacústica: estudio de sensores piezoeléctricos de banda ancha. *Elektron*, v. 1, n. 1, p. 8-15, 2017.

DALPONTE, Ithiara et al. Degradação fotocatalítica de tartrazina com TiO₂ imobilizado em esferas de alginato. *Química Nova*, v. 39, p. 1165-1169, 2016.

DANTAS, É. et al. Fotocatálise heterogênea para remoção de azul brilhante fcf: cinética via redes neurais sob baixa incidência solar. *Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais*, v. 12, n. 2, p. 410-418, 2021.

DAPPER, Steffani Nikoli; SPOHR, Caroline; ZANINI, Roselaine Ruviano. Poluição do ar como fator de risco para a saúde: uma revisão sistemática no estado de São Paulo. *Estudos Avançados*, v. 30, p. 83-97, 2016.

DENG, Anquan et al. Synthesis of various TiO₂ micro-/nano-structures and their photocatalytic performance. *Materials*, v. 11, n. 6, p. 995, 2018.

DIPPONG, Thomas; LEVEI, Erika Andrea; CADAR, Oana. Recent advances in synthesis and applications of MFe₂O₄ (M= Co, Cu, Mn, Ni, Zn) nanoparticles. *Nanomaterials*, v. 11, n. 6, p. 1560, 2021.

FALCONE, P. M. Sustainable Energy Policies in Developing Countries: A Review of Challenges and Opportunities. *Energies*, v. 16, n. 18, p. 6682, 1 jan. 2023.

FIGLIAREZZA, Mariela; DOS SANTOS, Eliane Pereira; SCHMACHTENBERG, Natana. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, p. 79-91, 2014.

GALDINO, J. et al. Creating the path for sustainability: inserting solar pv in são francisco transposition project. *Sustainability*, v. 12, n. 21, p. 8982, 2020.

GARCIA, Ian Gabriel Brum et al. Economic viability to generate electricity from the biogas produced in the wastewater treatment plant. *Revista de Gestão Ambiental e Sustentabilidade*, v. 9, n. 1, p. 1-17, 2020.

GARCIA-MUÑOZ, Patricia et al. Ferrite materials for photoassisted environmental and solar fuels applications. *Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances*, p. 107-162, 2019.

GAUR, Nisha et al. Recent advances in the elimination of persistent organic pollutants by photocatalysis. *Frontiers in Environmental Science*, v. 10, p. 872514, 2022.

GOLIN, R. et al. Descoloração de Rodamina B via reação Fenton usando nanopartículas de ferro suportadas em biomassa da casca de Castanha-do-Brasil. *Materia-rio De Janeiro*, v. 27, n. 3, 1 jan. 2022.

GOLIN, Rossean et al. Descoloração de Rodamina B via reação Fenton usando nanopartículas de ferro suportadas em biomassa da casca de Castanha-do-Brasil. *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 27, p. e20220039, 2022.

GUAGLIANONI, W. C. et al. Caracterização Microestrutural e Atividade Fotocatalítica de Óxido De Zinco Nanoestruturado Sintetizado Por Combustão Em Solução. *Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração*, v. 12, n. 2, p. 153–158, 1 jan. 2015.

GUEDES, Hugo AS et al. Aplicação da análise estatística multivariada no estudo da qualidade da água do Rio Pomba–MG. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 16, p. 558-563, 2012.

HADNADJEV-KOSTIC, Milica; VULIC, Tatjana; MARINKOVIC-NEDUCIN, Radmila. Solar light induced rhodamine B degradation assisted by TiO₂-Zn-Al LDH based photocatalysts. *Advanced Powder Technology*, v. 25, n. 5, p. 1624-1633, 2014.

HARISH, K. N. et al. Optical and photocatalytic properties of solar light active Nd-substituted Ni ferrite catalysts: for environmental protection. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 1, n. 9, p. 1143-1153, 2013.

HENDERSON, Michael A. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. *Surface Science Reports*, v. 66, n. 6-7, p. 185-297, 2011.

HIRAKAWA, Tsutomu; NOSAKA, Yoshio. Selective production of superoxide ions and hydrogen peroxide over nitrogen-and sulfur-doped TiO₂ photocatalysts with visible light in aqueous suspension systems. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, n. 40, p. 15818-15823, 2008.

HOLANDA, R. et al. Prospecção dos tipos de patentes geradas para o desenvolvimento de tecnologias de tratamento eletroquímico e fotocatalise heterogênea na remediação de efluente de produção de sorvetes. *Cadernos de Prospecção*, v. 11, n. 5, p. 1513, 2018.

HONORATO, Andressa C. et al. Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 19, p. 705-710, 2015.

HU, Z.; LUA, S.; YAN, X. Nanostructured hexahedron of bismuth ferrite clusters: delicate synthesis processes and an efficient multiplex catalyst for organic pollutant degradation. *RSC Advances*, v. 5, n. 106, p. 86891-86900, 2015.

ISAH, A. et al. Financing renewable energy: policy insights from Brazil and Nigeria. *Energy, Sustainability and Society*, v. 13, n. 1, 26 jan. 2023.

ISRAR, M. et al. CuFe₂O₄/GNPs nanocomposites for symmetric supercapacitors and photocatalytic applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 54, n. 39, p. 395501, 2021.

JAIN, Rajeev et al. Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments. *Journal of Environmental Management*, v. 85, n. 4, p. 956-964, 2007.

JANANI, B. et al. High performing pn system of CaFe_2O_4 coupled ZnO for synergetic degradation of Rhodamine B with white-light photocatalysis and bactericidal action. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 133, p. 104271, 2022.

JANGAM, Kundan et al. Magnetically separable $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_{0.5x}\text{Mg}_{0.5x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrites: stable and efficient sunlight-driven photocatalyst for environmental remediation. *RSC Advances*, v. 10, n. 70, p. 42766-42776, 2020.

JIAO, Tifeng et al. Facile and scalable preparation of graphene oxide-based magnetic hybrids for fast and highly efficient removal of organic dyes. *Scientific Reports*, v. 5, n. 1, p. 12451, 2015.

KULKARNI, K.; KULKARNI, A.; BODARE, P. Removal of rhodamine-B dye from aqueous solution using biofertilizer containing *Trichoderma viride* as low-cost adsorbent. *Asian Journal of Chemistry*, v. 31, p. 2291-2297, 2019.

LANDIM, Albert Ayres et al. Impactos ambientais causados pela implantação e operação de olaria em Caçapava do Sul-RS. *Holos Environment*, v. 19, n. 1, p. 83-97, 2019.

LANDIM, Hemerson Soares et al. A Degradação Ambiental e seus impactos à saúde humana. *Research, Society and Development*, v. 10, n. 7, p. e4210716290-e4210716290, 2021.

LE, Quynh et al. Removal of rhodamine B dye by plasma jet oxidation process. *Communications in Physics*, v. 31, n. 1, p. 95-102, 2021.

LE, T.; TRAN, T. Photocatalytic Degradation of Rhodamine B by C and N Codoped TiO_2 Nanoparticles under Visible-Light Irradiation. *Journal of Chemistry*, 2020.

LEITE, Nadjma Souza et al. Remoção de hidrocarbonetos de efluentes aquosos utilizando carvão ativado de cones de *Casuarina equisetifolia*. *Scientia Plena*, v. 13, n. 7, 2017.

LI, J.; YU, Y.; ZHANG, L. Bismuth oxyhalide nanomaterials: layered structures meet photocatalysis. *Nanoscale*, v. 6, n. 15, p. 8473-8488, 2014.

LIED, Eduardo Borges et al. Destilador solar convencional para efluente agroindustrial. *Revista DAE*, v. 66, n. 211, 2018.

LOAN, Nguyen Thi et al. CoFe_2O_4 nanomaterials: effect of annealing temperature on characterization, magnetic, photocatalytic, and photo-Fenton properties. *Processes*, v. 7, n. 12, p. 885, 2019.

LUCENA, J.; HOLANDA, V. G. Solar Photovoltaic Technology In Brazil. *International Journal of Environmental, Sustainability and Social Science*, v. 3, n. 1, p. 149–160, 31 mar. 2022.

LUCENA, Larissa Granjeiro et al. Otimização multivariada do processo foto-Fenton solar na remoção da demanda química de oxigênio em lixiviados de aterros sanitários. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 23, p. 499-507, 2018.

MACHADO, Ênio Leandro; COLARES, Gustavo S; CERENTINI, Patrícia; et al. Avaliação de Ciclo de Vida e Econômica de Sistema de Tratamento e Reuso de Efluentes Integrando Reatores Anaeróbios, Wetlands Construídos e Ozonização. *Revista Jovens Pesquisadores*, v. 11, n. 1, p. 45–59, 2021.

MACULAN, Jaqueline Luiza et al. Aplicação de fotoirradiação solar para tratamento de efluentes de laticínios. *Tecnologia e Ambiente*, v. 22, 2016.

MAHARANA, Dusmant et al. Electrochemical Degradation of Rhodamine B over $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ Electrode. *Water Environment Research*, v. 87, n. 4, p. 304-311, 2015.

MAO, Y.; GUPTA, S. Metal oxide nanomaterials: from fundamentals to applications. *Nanomaterials*, v. 12, n. 23, p. 4340, 2022.

MEDEIROS, G. B. et al. Preparo de Catalisadores Suportados em Zeólita Naa Com Diferentes Teores de Zno E Nb_2O_5 para Utilização na Fotodegradação de Corante Têxtil. *Blucher Chemical Engineering Proceedings*, 1 jun. 2015.

MELLO, T. C. DE S.; SILVA, L. R. S.; LUZ, M. S. DA . The current Brazilian energy model: 2016 to 2020. *Revista Brasileira de Ciência Tecnologia e Inovação*, v. 8, n. 1, p. 96–105, 31 out. 2023.

MENEZES, Mayara Beuttenmuller Castro de et al. Aproveitamento dos efluentes domésticos para geração de energia em condomínios residenciais de baixa renda. 2016.

MONTGOMERY, Douglas C. *Design and analysis of experiments*. John Wiley & Sons, 2017.

MOURA, Rafael Brito de et al. Estudo da viabilidade econômica para produção de biogás gerado nas estações de tratamento de esgoto no município de Poços de Caldas. 2021.

MURARO, C. L. et al. Nanopartículas de Titânio: Biossíntese, Caracterização, Atividade Fotocatalítica. *Anais do Simpósio de Ensino, Pesquisa e Extensão (SEPE 2022)*, 25 out. 2022.

MURARO; RECH, Virginia ; LEONARDO, William. Biossíntese, Caracterização e Atividade Fotocatalítica de Nanopartículas de Titânio A Partir da Aloe Vera. *Anais do XXV Simpósio de Ensino, Pesquisa e Extensão, edição 2021*, 2021.

NASCIMENTO, M.; B., ANA; D., SILVA; et al. Membrana Cerâmica de Baixo Custo à Base de Argila e Concentrado de Magnésio Para Remoção do Corante Rodamina B. Editora Realize eBooks, 2022.

NIDHEESH, Puthiya Veetil; GANDHIMATHI, Rajan. Electrolytic removal of Rhodamine B from aqueous solution by peroxicoagulation process. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 21, p. 8585-8594, 2014.

NKWACHUKWU, Oluchi V.; AROTIBA, Omotayo A. Perovskite oxide–based materials for photocatalytic and photoelectrocatalytic treatment of water. *Frontiers in Chemistry*, v. 9, p. 634630, 2021.

OLIVEIRA, Fabiano Mendonça de; COELHO, Luciana Melo; MELO, Edmar Isaías de. Avaliação de processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante azul de metileno. *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 23, p. e12223, 2018.

OLIVEIRA, J. et al. Síntese de CoFe_2O_4 sobre os suportes MgAl_2O_4 e ZSM-5 para uso na degradação de poluente orgânico pelo processo foto-fenton heterogêneo sob irradiação visível e solar. *Matéria* (Rio de Janeiro), v. 24, n. 4, 2019.

OLIVEIRA, R.; ANDERSEN, S. Fotocatálise solar com TiO_2 para degradação do corante alaranjado g. In: . São Paulo: Blucher, 2018.

PALÁCIO, Soraya Moreno et al. Combinação dos processos eletrocoagulação e fotocatalise heterogênea no tratamento de um efluente têxtil clorado. *Engevista*, v. 17, n. 3, p. 407-420, 2015.

PARODIA, A. et al. Argilas modificadas para adsorção do corante Rodamina B. *Revista Perspectiva*, v. 46, n. 175, p. 35–40, 16 set. 2022.

PAVLINOV, D.; SAVCHINA, O. V. Analysis of the State of the Hydropower Market in Modern Conditions: The Case Study of The Brics Countries. *The International Institute of Social and Economic Sciences*, 1 jan. 2022.

PINHEIRO, H. et al. Photovoltaic solar systems in multi-headquarter institutions: a technical implementation in northeastern brazil. *Energies*, v. 13, n. 10, p. 2659, 2020.

POUBEL, D. DA S. et al. Efeito de nanopartículas de ZnO na resistência da madeira de pinus tratada termicamente à radiação UV. *Scientia Forestalis*, v. 45, n. 113, 1 mar. 2017.

QUIRINO, A. G. C.; ROCHA, E. M. R.; CAHINO, A. M. Abordagem Sistemática para Identificação de Lacunas no Tratamento de Lixiviados de Aterros Sanitários Pelos Processos Fenton e Foto-Fenton Heterogêneos. *Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales. Investigación, desarrollo y práctica*, p. 1516–1540, 6 dez. 2022.

RAHMAYENI et al. Magnetic particles nanorod of $\text{ZnO/CuFe}_2\text{O}_4$ prepared by green synthesized approach: structural, optical and magnetic properties, and photocatalytic activity. *Materials Research*, v. 25, p. e20210164, 2021.

RANGEL, W. M. et al. Obtenção de Nanopartículas em Forma de Folha de Óxido de Cobre (Ii) Com Precursor Cloreto De Cobre. *Blucher Chemical Engineering Proceedings*, 1 set. 2018.

RIBEIRO, V.; FERRARI, A.; TAVARES, C. Fotocatálise aplicada ao tratamento de efluentes de lavanderia de jeans: comparação entre tio₂ e zno na eficiência de remoção de cor. *Brazilian Journal of Business*, v. 2, n. 3, p. 2788-2798, 2020.

RIBEIRO, Vander Alkmin dos Santos et al. Avaliação da microestrutura e das propriedades magnéticas de ferrita de cobre dopada com chumbo sinterizada com fase líquida. *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 21, p. 330-341, 2016.

ROSA, André Pereira; NEVES, Renato Cruz; DE LEMOS CHERNICHARO, Carlos Augusto. Aproveitamento energético dos subprodutos, lodo e biogás, a partir do tratamento anaeróbio de efluentes pelo uso de processos termoquímicos. *Revista Engenharia na Agricultura*, v. 26, n. 1, p. 26-34, 2018.

SALEEM, S. H.; AHMED, D. H.; SAMOUR, A. Examining the Impact of External Debt, Natural Resources, Foreign Direct Investment, and Economic Growth on Ecological Sustainability in Brazil. *Sustainability*, v. 16, n. 3, p. 1037–1037, 25 jan. 2024.

SANTANA, Marcelo; BATISTA, José Anderson do Nascimento. Interdependências bilaterais entre usos da água e do solo e a disponibilidade hídrica na bacia hidrográfica do Rio Grande. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 27, p. 1253-1262, 2022.

SANTOS, Márcio; SOARES, Cristiane; ALMEIDA, Elinei; et al. Tecnologias Para o Tratamento de Efluentes Aquosos Contaminados com Corantes. *Editora Científica Digital eBooks*, p. 725–745, 2024.

SARKAR, N. Nanocosmos of catalysis: a voyage through synthesis, properties, and enhanced photocatalytic degradation in nickel sulfide nanocomposites. *Nanoscale Advances*, v. 6, n. 11, p. 2741-2765, 2024.

SAVOIA, J. et al. Preparo de filmes de poliestireno para fins de imobilização de dióxido de titânio utilizado em fotocatálise heterogênea. n: *Anais do XIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*. São Paulo: Blucher, 2019.

SAVOIA, J. Reutilização de resíduos sólidos têxteis como suporte para fotocatalisadores para o tratamento de efluentes contendo corantes. *Periódico Eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista*, v. 20, n. 2, 2024.

SCHALENBERGER, Matheus Severo et al. Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de fotocatalisadores dopados na degradação do corante Rodamina B. *Disciplinarum Scientia| Naturais e Tecnológicas*, v. 19, n. 2, p. 249-266, 2018.

SHAFIQ, Kashuf et al. Cobalt and holmium co-doped nickel ferrite nanoparticles: synthesis, characterization and photocatalytic application studies. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, v. 237, n. 9, p. 1325-1344, 2023.

SHAW, Megan H.; TWILTON, Jack; MACMILLAN, David WC. Photoredox catalysis in organic chemistry. *The Journal of Organic Chemistry*, v. 81, n. 16, p. 6898-6926, 2016.

SILVA, G. H. et al. Renewable Energy Potentials and Roadmap in Brazil, Austria, and Germany. *Energies*, v. 17, n. 6, p. 1482–1482, 20 mar. 2024a.

SILVA, Gabriela Escobar Hochmuller et al. Comparação do potencial de adsorção de Rodamina B por argilas natural e modificada. *Revista Brasileira de Engenharia e Sustentabilidade*, v. 3, n. 1, p. 25-31, 2017.

SILVA, L.; ALVES, A. Utilização de fibras nanoestruturadas de tio2 como fotocatalisadores para a geração de hidrogênio. *Latin American Journal of Development*, v. 3, n. 2, p. 618-627, 2021.

SILVA, Leonardo Romero Brito et al. Membrana cerâmica de baixo custo para tratamento de efluentes oleosos. *Research, Society and Development*, v. 10, n. 13, p. e253101321071-e253101321071, 2021.

SILVA, Luana Góes Soares da; ALVES, Annelise Kopp. Utilização de fibras nanoestruturadas de TiO₂ como fotocatalisadores para geração de hidrogênio. *Latin American Journal of Development [recurso eletrônico]*. Curitiba, v. 3, n. 2, p. 618-627, mar./abr. 2021.

SILVA, M. A. et al. Sustainable energy in Brazil: Challenges and opportunities for the coming years. Seven Editora eBooks, 3 maio 2024b.

SILVA, Samara; MOURA, K. O. Remoção dos corantes alaranjado de metila e verde de bromocresol de soluções aquosas por meio da adsorção em carvão ativado. *The Journal of Engineering and Exact Sciences*, v. 10, n. 2, p. 17104-17104, 31 jan. 2024.

SOUZA, Daniel Dominices Baía Gomes de; VILARINHO, Louriel Oliveira; HÜBNER, Henrique Butzlaff. Análise quantitativa das fases presentes no aço inoxidável duplex UNS S31803 soldado pelo processo MIG/MAG curto-circuito convencional. *Soldagem & Inspeção*, v. 25, p. e2528, 2020.

SOUZA, E. F. D. et al. *Eng Sanit Ambient* | v.23 n.4 | jul. Engenharia Sanitaria E Ambiental, v. 23(4), p. 791–799, 2018.

STROPARO, Erivelton César; PENTEADO, Mauricio Cabral; DE SOUZA, Kely Viviane. Influência do tipo de radiação e tempo de reação no tratamento de efluente derivado da purificação de biodiesel utilizando foto-Fenton. *Revista Brasileira de Energias Renováveis*, v. 5, n. 2, p. 252-263, 2016.

SUWARNO, Ihsan Ali; KHURIYATI, Nafis; AINURI, Makhmudun. Detection of the existence of Rhodamine B in chili paste with digital image processing. In: 2nd International Conference on Smart and Innovative Agriculture (ICoSIA 2021). Atlantis Press, 2022. p. 278-283.

TAK, Umar Nabi et al. A composite polyvinyl alcohol–medicinal plant extract crosslinked hydrogel: a novel soft system with excellent rhodamine B adsorption and significant antifungal activity. *New Journal of Chemistry*, v. 47, n. 28, p. 13422-13435, 2023.

TEIXEIRA, Iago Rosa Felberg et al. Adsorção de azul de metileno por meio de resíduos de *Poincianella pluviosa* var. *peltophoroides* (Benth.) L.P. Queiroz. *Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais*, v. 12, n. 6, p. 297-306, 2021.

TELLES, João Paulo Guimarães; MARWELL, Davi Tadeu Borges. Avaliação teórica da utilização de membranas semipermeáveis na filtragem de efluentes líquidos. Programa de Iniciação Científica-PIC/UniCEUB-Relatórios de Pesquisa, v. 1, n. 1, 2015.

TORQUATO, R. A. et al. Avaliação da microestrutura e das propriedades magnéticas de ferritas Ni-Zn dopadas com cobre. *Cerâmica*, v. 54, p. 55-62, 2008.

TROQUE, B. F. et al. In situ hydrothermal synthesis of titanate-ferrite heterostructures and their photocatalytic activity. *Ceramics*, v. 64, p. 248-253, 2018.

TURMINA, Eliana et al. Avaliação de impactos ambientais gerados na implantação e operação de subestação de energia elétrica: um estudo de caso em Palhoça–SC. *Revista de Ciências Agroveterinárias*, v. 17, n. 4, p. 589-598, 2018.

VALENTE, José Pedro Serra et al. Síntese e caracterização textural do catalisador $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ obtido via sol-gel: fotocatalise do composto modelo hidrogenoftalato de potássio. *Eclética Química*, v. 30, p. 7-12, 2005.

VANLALHMINGMAWIA, Chhakchhuak et al. Novel nanocomposite thin films for efficient degradation of Rhodamine B and Rhodamine 6G under visible light irradiation: reaction mechanism and pathway studies. *Environmental Engineering Research*, v. 28, n. 4, 2023.

VIEIRA, Samara Pereira; CAVALCANTI, Luiz Antonio Pimentel. Construção de protótipo de eletrofloculação em fluxo contínuo alimentado por energia solar fotovoltaica para purificação de efluentes. *Revista Brasileira de Gestão Ambiental e Sustentabilidade*, v. 5, n. 9, p. 181-190, 2018.

XAVIER, Helena; GARCIA, Yasmim. Proposta de aplicação local da Agenda 21 Brasileira, Ilha dos Arvoredos-Guarujá–SP. *Relainep*, v. 9, n. 15, p. 187-187, 2021.

XIN, Y.; WANG, Z.; YAO, C.; SHEN, H.; MIAO, Y. Bismuth, a previously less-studied element, is bursting into new hotspots. *ChemistrySelect*, v. 7, n. 21, 2022.

XIONG, Pan et al. Ternary titania–cobalt ferrite–polyaniline nanocomposite: a magnetically recyclable hybrid for adsorption and photodegradation of dyes under visible light. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, n. 30, p. 10105-10113, 2013.

YANG, Jinbei et al. Rhodamine B removal from aqueous solution by CT269DR resin: static and dynamic study. *Adsorption Science & Technology*, v. 37, n. 9-10, p. 709-728, 2019.

YASUDA, M. T. et al. Efeito da variação estequiométrica na formação de ferritas BaM produzidas pelo método SHS e pelo método cerâmico tradicional. *Ceramics*, v. 53, p. 404-410, 2007.

YU, K. et al. Degradation of organic dyes via bismuth silver oxide initiated direct oxidation coupled with sodium bismuthate based visible light photocatalysis. *Environmental Science & Technology*, v. 46, n. 13, p. 7318-7326, 2012.

ZANROSSO, C.; ROUSSOS, P.; LANSARIN, M. Preparação de filmes compósitos para degradação de fármacos por fotocatalise heterogênea. p. 2424-2427 . In: São Paulo: Blucher, 2018.

ZHANG, Ping et al. High efficiency removal of methylene blue using SDS surface-modified ZnFe₂O₄ nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 508, p. 39-48, 2017.

ZHANG, Xu; LI, Xuankun; DENG, Nansheng. Enhanced and selective degradation of pollutants over cyclodextrin/TiO₂ under visible light irradiation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 51, n. 2, p. 704-709, 2012.

ZIOLLI, Roberta Lourenço; JARDIM, Wilson F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. *Química Nova*, v. 21, p. 319-325, 1998.