

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

CAROLINE NOCÊRA BENETTI

**ESTUDO DA APLICABILIDADE DE DIFERENTES SEMICONDUTORES
BASEADOS EM FERRITAS MAGNÉTICAS NA DEGRADAÇÃO DE POLUENTES
EMERGENTES**

PONTA GROSSA

2025

CAROLINE NOCÊRA BENETTI

**ESTUDO DA APLICABILIDADE DE DIFERENTES SEMICONDUTORES
BASEADOS EM FERRITAS MAGNÉTICAS NA DEGRADAÇÃO DE POLUENTES
EMERGENTES**

Defesa de Tese de Doutorado apresentada
como requisito para obtenção do título de
Doutora em Química no Programa de Pós-
graduação em Química da Universidade
Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Profa Dra Elaine Regina Lopes
Tiburtius

PONTA GROSSA

2025

B465 Benetti, Caroline Nocêra
Estudo da aplicabilidade de diferentes semicondutores baseados em ferritas magnéticas na degradação de poluentes emergentes / Caroline Nocêra Benetti. Ponta Grossa, 2025.
159 f.

Tese (Doutorado em Química - Área de Concentração: Química),
Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Profa. Dra. Elaine Regina Lopes Tiburtius.

1. Fotocatálise heterogênea. 2. Ferritas magnéticas. 3. Nitreto de carbono grafítico. 4. Biochar. 5. Heterojunções. I. Tiburtius, Elaine Regina Lopes. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Química. III.T.

CDD: 540

TERMO DE APROVAÇÃO

CAROLINE NOCÊRA BENETTI

“ESTUDO DA APLICABILIDADE DE DIFERENTES SEMICONDUTORES BASEADOS EM FERRITAS MAGNÉTICAS NA DEGRADAÇÃO DE POLUENTES EMERGENTES”

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do título de Doutora no Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.



Orientadora Prof.^a Dra. Elaine Regina Lopes Tiburtius
UEPG/PR

Documento assinado digitalmente



ERYZA GUIMARAES DE CASTRO
Data: 06/03/2025 15:27:55-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof.^a Dra. Eryza Guimarães de
Castro UNICENTRO/PR

Prof. Dr. Marcio Barreto Rodrigues
UTFPR/PR

Documento assinado digitalmente



SANDRO XAVIER DE CAMPOS
Data: 26/02/2025 16:50:03-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. Sandro Xavier de Campos
UEPG/PR

Documento assinado digitalmente



LUIS ANTONIO PINHEIRO
Data: 12/03/2025 09:59:36-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof. Dr. Luís Antônio Pinheiro
UEPG/PR

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, que me fortaleceu nos momentos mais difíceis e me deu a perseverança para seguir em frente, foi minha força nos momentos de fraqueza, minha luz nos momentos de escuridão e minha guia em todas as decisões.

À minha orientadora, desde o mestrado, e agora no doutorado, Elaine Regina Lopes Tiburtius, pela orientação precisa, pela paciência, carinho e por compartilhar seu vasto conhecimento. Sua confiança no meu trabalho foi essencial para que eu superasse os desafios ao longo deste processo e pudesse enxergar além dos limites iniciais do meu projeto.

Ao professor José Mario de Aquino, da UFSCar, pelas contribuições valiosas e pelo suporte que enriqueceu cada etapa da pesquisa. E aos professores que contribuíram para a minha formação na pós-graduação em Química, com discussões enriquecedoras e incentivo.

Aos meus amigos e colegas do laboratório GDMIT, em especial, à Paloma, Juliana, Karine, Davi, Ricardo que estiveram ao meu lado durante essa jornada, compartilhando palavras de encorajamento, risadas e companheirismo nos momentos difíceis. Saber que eu tinha com quem contar tornou essa trajetória mais leve. Também a todos os alunos de iniciação científica, que coorientei, aprendi e contribui de alguma forma para o crescimento acadêmico.

À minha família, especialmente aos meus pais, Marli e Fábio, que sempre acreditaram em mim, incentivaram meus estudos. Eles são os pilares da minha formação e das escolhas que me trouxeram até aqui. Serei sempre grata por tudo que fazem por mim e por serem meu porto seguro em cada etapa da vida. Às minhas irmãs, pelo carinho e pelas palavras de incentivo. Aos meus sobrinhos, pelo carinho e alegria.

Ao meu filho, Eduardo, por ser a maior razão da minha existência e o meu maior orgulho. Você foi minha inspiração diária, meu impulso para continuar nos dias mais difíceis e minha lembrança constante de que todo esforço vale a pena. Esta conquista é também por você e para você. Ao meu marido Geffer, agradeço por estar sempre ao meu lado, acreditando em mim e apoiando em todos os momentos.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro durante todo o trabalho. Ao CLABMU por disponibilizar os equipamentos necessários para o trabalho.

A todos, meu mais profundo agradecimento. Essa conquista é resultado de uma soma de esforços, e sou imensamente grata por ter compartilhado essa experiência com vocês.

“Quando menos esperamos, a vida apresenta-nos um desafio para testar a nossa coragem e vontade de mudar; numa altura destas, não vale a pena fingir que nada aconteceu ou dizer que ainda não estamos preparados. O desafio não vai esperar. A vida não olha para trás”.

Paulo Coelho

RESUMO

O aumento de poluentes orgânicos emergentes vem crescendo nos últimos anos e formas de tratamento são cada vez mais necessárias para remediação. Recentemente, uma alternativa tem sido os Processos Oxidativos Avançados, por exemplo, a fotocatalise heterogênea que utiliza materiais como semicondutores, visando aumentar a eficiência de degradação de poluentes orgânicos. O presente trabalho mostra estudos de síntese e caracterização de diferentes semicondutores na degradação do corante Tartrazina e Cafeína, utilizando estudos de atividade fotocatalítica de diferentes semicondutores, como os espinélios de Ferro (NiFe_2O_4 , CuFe_2O_4 e MnFe_2O_4) obtidos pelo método de co-precipitação. Outro semicondutor também caracterizado e avaliado quanto à sua atividade fotocatalítica foi o g-CNx sendo esse obtido pelo método da condensação térmica. Dos semicondutores, foram avaliadas a composição, estrutura e morfologia foram avaliadas por meio de técnicas de DRX, FTIR, MEV-FEG, FRX, UV-Vis, CLAE. Os fotocatalisadores sintetizados foram aplicados na degradação do corante modelo Tartrazina, enquanto apenas o material obtido por meio da formação de heterojunção foi empregado na degradação da cafeína, contaminante amplamente utilizado como marcador de poluição em corpos hídricos. A avaliação da eficiência fotocatalítica foi realizada por meio do monitoramento dos espectros de absorção na região do UV-Vis ($\lambda = 430$ nm para a Tartrazina e $\lambda = 260$ nm), sendo a análise da cafeína complementada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), com detecção a 273 nm. Entre as ferritas, a que se mostrou mais eficiente foi a de níquel, sendo essa a escolhida para otimização do processo através do planejamento fatorial de experimentos. Os resultados nas condições ótimas mostraram alta porcentagem de degradação para o corante, 95,58% e 89,08% em 430 nm e 260 nm, correspondente aos grupamentos azo e grupos aromáticos, respectivamente. O semicondutor g-CNx também apresentou alta taxa de degradação. Desta forma, a fim de se obter um material com boa atividade fotocatalítica, avaliou-se o desempenho de heterojunções de $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CNx}$ e $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{biochar}$, em diferentes proporções. A técnica utilizada para obtenção da heterojunção foi a de agregação pela diferença de cargas superficiais. Os resultados mostraram que a heterojunção mais eficiente foi com a proporção 75:25% $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CNx}$ em 30 minutos de reação em pH 6-7. As porcentagens de degradação foram 99,65% em 430 nm e 90,33% em 260 nm. E para a heterojunção com biochar, obteve-se uma alta absorção do contaminante, cerca de 85%. Ainda com objetivo de diminuir o tempo gasto de energia requerida no processo, diferentes oxidantes foram empregados no meio reacional, o peróxido de hidrogênio e o persulfato de sódio, onde obteve-se em 20 minutos de reação alta taxa de remoção do corante Tartrazina, cerca de 99%. Após os experimentos para avaliar a eficiência na degradação do corante, foram realizados estudos cinéticos das reações, ensaios de fotólise, adsorção e reutilização dos semicondutores. O reuso é facilitado pelas propriedades magnéticas presentes na ferrita de níquel. Assim, observou-se alta taxa de remoção mesmo após quatro ciclos. Analisando o uso dos oxidantes foi possível obter uma energia elétrica requerida menor na presença desses, acarretando menor custo de energia. O uso da lâmpada de LED em comparação à lâmpada de vapor de mercúrio mostrou uma porcentagem de degradação próxima, no entanto o custo de energia com a lâmpada de LED foi consideravelmente menor. Desta forma, os resultados mostraram que esses catalisadores vêm como alternativa à demanda de energia e uso de energias renováveis contribuindo com o desenvolvimento de processos de tratamento mais sustentáveis.

Palavras-chave: Fotocatálise Heterogênea; Ferritas magnéticas, Nitreto de Carbono Grafitico; Biochar; Heterojunções; Oxidantes, Processos Oxidativos Avançados

ABSTRACT

The increase in emerging organic pollutants has grown significantly in recent years, making effective treatment methods increasingly necessary for environmental remediation. One promising alternative is the application of Advanced Oxidation Processes (AOPs), such as heterogeneous photocatalysis, which utilizes materials like semiconductors to enhance the degradation of organic compounds. This study presents the synthesis and characterization of various semiconductors for the degradation of the dye Tartrazine and the pollutant Caffeine, through photocatalytic activity assays. Among the materials investigated were iron-based spinels (NiFe_2O_4 , CuFe_2O_4 , and MnFe_2O_4), synthesized via the co-precipitation method. Another evaluated semiconductor was graphitic carbon nitride (g-CN_x), obtained by thermal condensation. The composition, structure, and morphology of the synthesized materials were analyzed using XRD, FTIR, SEM-FEG, XRF, UV-Vis, and HPLC techniques. The photocatalysts were applied to the degradation of Tartrazine, while only the heterojunction-based material was used for Caffeine, a widespread contaminant and water quality marker. Photocatalytic efficiency was assessed by monitoring UV-Vis absorption spectra ($\lambda = 430$ nm for Tartrazine and $\lambda = 260$ nm), with complementary caffeine analysis performed by high-performance liquid chromatography (HPLC) at 273 nm. Among the tested ferrites, nickel ferrite (NiFe_2O_4) demonstrated the highest efficiency and was selected for process optimization using a factorial experimental design. Under optimal conditions, Tartrazine degradation reached 95.58% at 430 nm and 89.08% at 260 nm, corresponding to azo and aromatic group degradation, respectively. The g-CN_x semiconductor also exhibited high degradation rates. To improve photocatalytic activity, heterojunctions of $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CN}_x$ and $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{biochar}$ were prepared by electrostatic aggregation and evaluated in different ratios. The 75:25% $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CN}_x$ heterojunction showed the best performance, achieving 99.65% degradation at 430 nm and 90.33% at 260 nm in just 30 minutes at pH 6–7. The $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{biochar}$ heterojunction also achieved a high contaminant removal rate of approximately 85%. In order to reduce energy consumption and reaction time, different oxidants such as hydrogen peroxide and sodium persulfate were tested in the reaction medium, achieving Tartrazine removal rates of around 99% within 20 minutes. Subsequent studies included reaction kinetics, photolysis, adsorption, and reuse of the semiconductors. Reusability was facilitated by the magnetic properties of nickel ferrite, with high removal rates maintained after four reuse cycles. Moreover, the use of oxidants significantly reduced electrical energy consumption, lowering operational costs. Finally, using a LED light source instead of a mercury vapor lamp yielded comparable degradation efficiency with notably lower energy costs. These findings support the development of more sustainable treatment technologies by integrating energy-efficient approaches and renewable materials for the removal of emerging contaminants.

Keywords: Heterogeneous Photocatalysis; Magnetic Ferrites; Graphitic Carbon Nitride; Biochar; Heterojunctions; Oxidants; Advanced Oxidation Processes

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Estrutura química da tartrazina	24
Figura 2	Estrutura química da cafeína	25
Figura 3	Esquema de mecanismo de fotoativação do processo de fotocatalise heterogênea	33
Figura 4	Grupos funcionais no g-CN _x	36
Figura 5	Estrutura cristalina de um espinélio com simetria octaédrica (sítios B) e simetria tetraédrica (sítios A)	39
Figura 6	Estrutura dos óxidos de ferro: (a) magnetita; (b) maghemita e (c) hematita	39
Figura 7	Esquema da configuração do momento magnético dos spins em íons Fe ²⁺ e Fe ³⁺ na magnetita	40
Figura 8	Esquemas das heterojunções Tipo I, Tipo II e Tipo III na separação dos pares elétron-lacuna	45
Figura 9	Esquema de rotas sintéticas dos espinélios magnéticos obtidos pelo método da co-precipitação	48
Figura 10	Espinélio de níquel com propriedades magnéticas verificadas através de um ímã de neodímio	48
Figura 11	Esquema de síntese da obtenção do nitreto de carbono grafítico obtido pelo método da policondensação térmica	49
Figura 12	Esquema de síntese da obtenção das heterojunções de NiFe ₂ O ₄ e g-CN _x	49
Figura 13	Reator fotoquímico utilizado para ensaios de degradação de fotocatalise e fotólise com (a) lâmpada de vapor de mercúrio e (b) lâmpada de LED....	54
Figura 14	Difratogramas de raios X das amostras de (a) CuFe ₂ O ₄ , (b) NiFe ₂ O ₄ e (c) MnFe ₂ O ₄	58
Figura 15	Fichas cristalográficas do DRX retirados da base de dados (ICSD)	59
Figura 16	Difratograma do g-CN _x	60
Figura 17	Difratograma com comparação entre NiFe ₂ O ₄ , g-CN _x e 75:25% NiFe ₂ O ₄ /g-CN _x	61
Figura 18	Espectros de FTIR das amostras (a) CuFe ₂ O ₄ , (b) MnFe ₂ O ₄ e (c) NiFe ₂ O ₄	61
Figura 19	Espectro de FTIR para a amostra de g-CN _x	63
Figura 20	FTIR com comparação entre NiFe ₂ O ₄ , g-CN _x e 75:25% NiFe ₂ O ₄ /g-CN _x	64

Figura 21	Imagens de MEV obtida da amostra de ferrita de cobre, calcinada a 550 °C por 200 min, com aproximações de 10 mil vezes (a) e 35 mil vezes (b) e a análise de EDS	65
Figura 22	Imagens de MEV obtida da amostra de ferrita de manganês, calcinada a 550 °C por 200 min, com aproximações de 10 mil vezes (a) e 35 mil vezes (b) e a análise de EDS (c)	65
Figura 23	Imagens de MEV obtida na amostra de ferrita de níquel, calcinada a 550 °C por 200 min, com aproximações de 10 mil vezes (a) e 35 mil vezes (b) e a análise de EDS (c)	66
Figura 24	Imagens de MEV para amostra de g-CN _x , com aproximações de 35 mil vezes (a) e 50 mil vezes (b) e a análise de EDS (c)	66
Figura 25	Espectros de UV-Vis para monitoramento dos estudos preliminares mostrando a eficiência da utilização dos espinélios de ferrita de (a) Cu, (b) Mn, (c) Ni obtidos na degradação do corante TTZ 50 mg L ⁻¹ . pH = 6-7. Concentração dos espinélios de 0,5 g L ⁻¹	68
Figura 26	Espectro de monitoramento da degradação do corante Tartrazina utilizando g-CN _x	71
Figura 27	Distribuição dos pontos experimentais de um hexágono de Doehlert para otimização com 2 variáveis	73
Figura 28	Gráfico de Pareto e suas variáveis mais significativas utilizando o NiFe ₂ O ₄	75
Figura 29	Gráfico de superfície de resposta	76
Figura 30	Gráfico de curvas de níveis	77
Figura 31	Espectros de absorção obtidos durante a reação de degradação do corante tartrazina 50 mg L ⁻¹ , em pH 6-7, espinélio de 1 g L ⁻¹ em 30 minutos de reação	79
Figura 32	Remoção da cor do corante Tartrazina após 30 minutos de reação	79
Figura 33	Espectros UV-Vis durante a degradação fotocatalítica do corante TTZ utilizando NiFe ₂ O ₄ como catalisador na presença de a) H ₂ O ₂ e b) Na ₂ S ₂ O ₈ . Condições: 50 mg L ⁻¹ de corante TTZ, pH 6-7, 1 g L ⁻¹ de catalisador NiFe ₂ O ₄	82
Figura 34	Mecanismo de degradação de poluentes orgânicos através do óxido de ferro	83
Figura 35	Espectro de monitoramento da degradação do corante Tartrazina utilizando g-CN _x com o oxidante H ₂ O ₂	87

Figura 36	Espectros de FTIR do fotocatalisador NiFe_2O_4 e g-CNx e as heterojunções $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CNx}$ em diferentes proporções	89
Figura 37	Imagens de MEV-FEG com ampliação de 35 mil vezes dos fotocatalisadores (a) NiFe_2O_4 , (b) g-CNx, (c) $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CNx}$ 75%:25%, (d) $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CNx}$ 50%:50%, (e) $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CNx}$ 25%:75%	90
Figura 38	Espectros de refletância difusa UV-Vis para semicondutores: (a) gráficos Tauc para determinar a energia do bandgap de semicondutores, (b) 75:25% de NiFe_2O_4 e NiFe_2O_4 , e (c) g-CNx	91
Figura 39	Isoterma de fisissorção de N_2 de NiFe_2O_4 , g-CNx e a heterojunção $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CNx}$	92
Figura 40	Espectro UV-Vis obtido durante a degradação fotocatalítica do corante TTZ comparando as diferentes proporções de materiais de heterojunção. Condições: 50 mg L^{-1} corante TTZ, pH 6-7, 1 g L^{-1} catalisador, 1,5 mmol L^{-1}	93
Figura 41	Espectros UV-Vis durante a degradação fotocatalítica do corante TTZ usando a heterojunção $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CNx}$ (m/m) 75:25% na presença de H_2O_2 . Condições: 50 mg L^{-1} de corante TTZ, pH 6-7, 1 g L^{-1} de heterojunção	95
Figura 42	Fotólise da Tartrazina 50 mg L^{-1} somente com radiação UV. pH 6-7; 30 min de reação, sem fotocatalisador	96
Figura 43	Fotólise da Tartrazina 50 mg L^{-1} com H_2O_2 com radiação UV. pH 6-7; 30 min de reação, sem fotocatalisador	97
Figura 44	Ensaio de adsorção da Tartrazina 50 mg L^{-1} com o (a) espinélio de NiFe_2O_4 ; (b) g-CNx e (c) heterojunção 75:25% $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CNx}$ sem radiação UV, no escuro. pH 6-7; 30 min de reação	98
Figura 45	Esquema de agregação de partículas com cargas opostas	99
Figura 46	Análise de Potencial Zeta do NiFe_2O_4 e g-CNx	100
Figura 47	Taxa de degradação após quatro ciclos de reutilização de semicondutores (a) NiFe_2O_4 (b) $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CNx}$	102
Figura 48	Caracterização do semicondutor NiFe_2O_4 após 4 ciclos de reuso (a) FTIR e (b) início MEV-FEG (c) final do 4º ciclo	103
Figura 49	Caracterização do semicondutor 75:25% $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CNx}$ após 4 ciclos de reuso (a) FTIR e (b) início MEV-FEG (c) final do 4º ciclo	103
Figura 50	Mecanismo da formação de heterojunção ocorrendo transferência de elétrons no semicondutor $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CNx}$	105

Figura 51	Difratograma de raios X do biochar da ETE e as heterojunções formadas com $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{biochar}$	107
Figura 52	Espectros de FTIR do composto de biochar e suas heterojunções: Biochar; 75:25% $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{biochar}$; 50:50% $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{biochar}$; 25:75% $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{biochar}$	108
Figura 53	Imagem de MEV-FEG com ampliação de 15 mil vezes dos fotocatalisadores $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{biochar}$ 75%:25%	109
Figura 54	Gráficos Tauc para determinação da energia bandgap do semicondutor 75:25% $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{biochar}$	110
Figura 55	Espectros de UV-Vis na degradação da TTZ 50 mg L^{-1} , utilizando diferentes proporções de semicondutores (a) 25:75% $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{biochar}$, (b) 50:50% $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{biochar}$, (c) 75:25% $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{biochar}$	112
Figura 56	Consumo de H_2O_2 e formação de íons ferrosos e férricos durante a degradação do corante TTZ	115
Figura 57	Espectros de UV-Vis da amostra de 75:25% $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{biochar}$	117
Figura 58	Comparação entre o espectro de emissão de um LED e o espectro da radiação solar	119
Figura 59	Porcentagem de remoção do corante TTZ a 430 nm após 30 min de tratamento na presença de produtos químicos sequestrantes e utilizando a heterojunção (75:25% $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CNx}$) a) ausência e b) na presença de H_2O_2 e c) catalisador NiFe_2O_4 , em pH 6-7	121
Figura 60	Picos de cromatogramas da degradação da cafeína 1 mg L^{-1} com radiação UV, pH 6-7, heterojunção 75:25% $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CNx}$ 1 g L^{-1} e H_2O_2 1,5 mmol L^{-1} em 60 minutos de reação	123
Figura 61	Porcentagem de degradação de cafeína 1 mg L^{-1} com radiação UV, pH 6-7, heterojunção 75:25% $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CNx}$ 1 g L^{-1} e H_2O_2 1,5 mmol L^{-1} em 60 minutos de reação	123
Figura 62	Comparação entre três materiais utilizados para degradação de TTZ, heterojunção 75:25% $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CNx}$ (m/m) na presença de H_2O_2 , NiFe_2O_4 e g-CNx. Condições: 50 mg L^{-1} de corante TTZ, pH 6-7, 1 g L^{-1} de heterojunção	127

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Características físico-químicas do corante Tartrazina	24
Tabela 2	Características físico-químicas da cafeína	25
Tabela 3	Potencial de Oxidação de diferentes Oxidantes	30
Tabela 4	Propriedades dos óxidos de ferro magnetita, maghemita e hematita	40
Tabela 5	Porcentagem em massa em diferentes proporções de espinélio, nitreto de carbono e as heterojunções	50
Tabela 6	Fatores e níveis com a melhor condição monitorada por UV-vis. Tempo de reação: 30 min	55
Tabela 7	Ordem de reação relacionando absorbância e tempo para os modelos de ordem zero, primeira ordem, pseudo-primeira ordem e segunda ordem	56
Tabela 8	Composição elementar em porcentagem de massa dos espinélios e do g-CNx	67
Tabela 9	Valores obtidos na degradação do corante Tartrazina, utilizando diferentes semicondutores	69
Tabela 10	Cálculo de Energia Elétrica por Ordem (EE/O) para o CuFe_2O_4 , MnFe_2O_4 e NiFe_2O_4	70
Tabela 11	Valores obtidos na degradação do corante Tartrazina 50 mg L ⁻¹ utilizando g-CNx 1 g L ⁻¹ em pH 6-7	71
Tabela 12	Fatores e níveis com a melhor condição monitorada por UV-vis. Tempo de reação: 30 min	74
Tabela 13	Tabela ANOVA (Análise de variância) para as respostas do planejamento Doehlert	78
Tabela 14	Valores obtidos na degradação do corante Tartrazina, utilizando NiFe_2O_4 nas condições otimizadas	80
Tabela 15	Valores obtidos na degradação do corante Tartrazina, utilizando NiFe_2O_4 + H_2O_2 nas condições otimizadas como agente oxidante	83
Tabela 16	Valores obtidos na degradação do corante Tartrazina, utilizando NiFe_2O_4 + PS nas condições otimizadas	86
Tabela 17	Valores obtidos na degradação do corante Tartrazina, utilizando g-CNx com o oxidante H_2O_2 nas condições otimizadas	88

Tabela 18	Porcentagem em massa em diferentes proporções de espinélio, nitreto de carbono e as heterojunções	88
Tabela 19	Porcentagem de degradação em massa em diferentes proporções de espinélio, nitreto de carbono e as heterojunções	93
Tabela 20	Valores obtidos na degradação do corante Tartrazina 50 mg L ⁻¹ utilizando a heterojunção 75:25% NiFe ₂ O ₄ /g-CN _x ; em pH 6-7 e 30 minutos de reação	94
Tabela 21	Valores obtidos na degradação do corante Tartrazina 50 mg L ⁻¹ utilizando a heterojunção 75:25% NiFe ₂ O ₄ /g-CN _x com H ₂ O ₂ ; em pH 6-7 e 30 minutos de reação	95
Tabela 22	Porcentagem de degradação após 4 ciclos de reuso dos semicondutores	102
Tabela 23	Valores calculados para os semicondutores NiFe ₂ O ₄ e g-CN _x , encontrados através do gráfico de Tauc-Plot	104
Tabela 24	Composição química do lodo de esgoto coletado na estação de tratamento de esgoto de Ponta Grossa – PR	109
Tabela 25	Valores obtidos na degradação do corante TTZ 50 mg L ⁻¹ utilizando a heterojunção 75:25% NiFe ₂ O ₄ /biochar 1 g L ⁻¹ ; em pH 6-7 e 30 minutos de reação e lâmpada de vapor de mercúrio.....	113
Tabela 26	Valores obtidos na degradação do corante TTZ 50 mg L ⁻¹ utilizando a heterojunção 75:25% NiFe ₂ O ₄ /biochar 1 g L ⁻¹ ; em pH 6-7 e 30 minutos de reação e lâmpada de LED	117
Tabela 27	Valores obtidos na degradação da cafeína 1 mg L ⁻¹ utilizando a heterojunção 75:25% NiFe ₂ O ₄ /g-CN _x com H ₂ O ₂ ; em pH 6-7 e 60 minutos de reação	124
Tabela 28	Experimentos de oxidação do corante TTZ em condições distintas (λ = 430 nm)	125

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

HO[•]	Radical hidroxila
[•]O₂⁻	Radical superóxido
SO₄^{•-}	Radical sulfato
h⁺	Lacuna
e⁻	Elétron
eV	Elétron-volt
BV	Banda de valência
BC	Banda de condução
DRX	Difratometria de Raios X
FRX	Fluorescência de Raios X
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
MEV-FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução
EDS	Espectroscopia de Dispersão de Energia por raios X
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
AAS	Ácido Ascórbico
AIP	Ácido Isopropílico
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético
g-CN_x	Nitreto de carbono grafitico
NiFe₂O₄	Ferrita de níquel
MnFe₂O₄	Ferrita de manganês
CuFe₂O₄	Ferrita de cobre
EE/O	Energia elétrica por ordem
TTZ	Tartrazina

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REFERENCIAL TEÓRICO	19
2.1	OCORRÊNCIA DE CONTAMINANTES EMERGENTES NO MEIO AMBIENTE	19
2.1.1	Corante Tartrazina	22
2.1.2	Cafeína	24
2.1.3	Processos convencionais de tratamento de águas residuais e efluentes	26
2.1.4	Processos Oxidativos Avançados (POA)	29
2.1.5	Fotocatálise Heterogênea	32
2.2	NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO (g-CN _x)	35
2.3	FERRITAS MAGNÉTICAS	38
2.4	BIOCHAR (DERIVADO DO LODO DE ESGOTO)	41
2.5	HETEROJUNÇÕES	43
3	OBJETIVOS	46
3.1	OBJETIVOS GERAIS	46
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	46
4	MATERIAL E MÉTODOS	47
4.1	REAGENTES	47
4.2	SÍNTESE DE ESPINÉLIOS MAGNÉTICOS	47
4.3	SÍNTESE DO NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO (g-CN _x)	48
4.4	SÍNTESE DOS COMPÓSITOS DE g-CN _x COM OS ESPINÉLIOS MAGNÉTICOS	49
4.5	SÍNTESE DOS COMPÓSITOS DERIVADOS DE LODO DE ESGOTO (BIOCHAR)	50
4.6	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL DOS SEMICONDUTORES	50
4.6.1	Difratometria de Raio-X (DRX)	50
4.6.2	Espectrometria da Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	51
4.6.3	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG) e Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS)	51
4.6.4	Espectroscopia de fluorescência de Raios X (FRX)	51
4.6.5	Espectroscopia na Região do Ultravioleta-visível (UV-vis) e Cálculos de Bandgap	52
4.6.6	Análise de Potencial Zeta e Ponto de Carga Zero	52

4.6.7	Análise de adsorção-dessorção de N ₂	53
4.7	ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO DA TARTRAZINA E CAFEÍNA	53
4.7.1	Planejamento fatorial de experimentos	55
4.7.2	Estudos cinéticos	56
4.7.3	Reuso dos fotocatalisadores	56
4.7.4	Estudo das espécies ativas na reação	57
4.7.5	Determinação de peróxido de hidrogênio residual	57
4.7.6	Determinação de Fe ²⁺ , Fe ³⁺ e Fe total	57
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
5.1	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL DOS SEMICONDUTORES CuFe ₂ O ₄ , MnFe ₂ O ₄ , NiFe ₂ O ₄ E g-CN _x	58
5.1.1	Difratometria de Raios X (DRX)	58
5.1.2	Espectrometria da Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	61
5.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG) e Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS)	64
5.1.4	Espectroscopia de Fluorescência de Raios X	67
5.2	ESTUDOS PRELIMINARES DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE TARTRAZINA	68
5.2.1	Planejamento Fatorial de Experimentos	72
5.2.2	Degradação do corante Tartrazina com as condições otimizadas....	78
5.3	DEGRADAÇÃO DO CORANTE TARTRAZINA USANDO DIFERENTES OXIDANTES	81
5.3.1	Oxidante peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂) e oxidante persulfato (PS)	81
5.4	HETEROJUNÇÕES NiFe ₂ O ₄ /g-CN _x	88
5.4.1	Caracterização química, morfológica e estrutural das heterojunções NiFe ₂ O ₄ /g-CN _x	89
5.4.1.1	<i>Espectrometria da Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	89
5.4.1.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	89
5.4.1.3	<i>Cálculos de Bandgap pelo gráfico de Tauc-Plot</i>	91
5.5	ANÁLISE DE ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DE N ₂	91
5.6	ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE TARTRAZINA UTILIZANDO AS HETEROJUNÇÕES	92
5.7	ENSAIOS DE FOTÓLISE E ADSORÇÃO DO CORANTE TARTRAZINA	96
5.8	ANÁLISE DO POTENCIAL ZETA	98
5.9	REUSO DOS FOTOCATALISADORES	100
5.10	MECANISMO FOTOCATALÍTICO	104

5.11	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL DO BIOCHAR DERIVADO DO LODO DE ESGOTO E SUAS HETEROJUNÇÕES	106
5.11.1	Difratometria de Raios X (DRX)	106
5.11.2	Espectrometria da Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	107
5.11.3	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG) e Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS)	108
5.11.4	Espectroscopia de fluorescência de Raios X (FRX)	109
5.11.5	Cálculos de <i>Bandgap</i> pelo gráfico de Tauc-Plot	110
5.11.6	Avaliação da atividade fotocatalítica da heterojunção com NiFe ₂ O ₄ e biochar derivado do lodo de esgoto na degradação do corante Tartrazina	111
5.11.6.1	<i>Degradação do corante Tartrazina com lâmpada de vapor de mercúrio (125 W)</i>	111
5.11.6.2	<i>Degradação do corante Tartrazina com lâmpada de LED UV-Vis ...</i>	116
5.12	DETERMINAÇÃO DAS ESPÉCIES REATIVAS	119
5.13	ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO DA CAFEÍNA UTILIZANDO A HETEROJUNÇÃO	122
5.14	TABELA DE COMPARAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES	124
6	CONCLUSÕES	128
7	TRABALHOS FUTUROS	130
	REFERÊNCIAS	131

1 INTRODUÇÃO

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm sido uma alternativa bastante promissora para degradação de contaminantes emergentes. Dentre esses processos destaca-se a fotocatalise heterogênea. Esse processo consiste na fotoativação de um semicondutor levando à formação de espécies reativas como radicais hidroxila ($\text{HO}^\bullet$) e radicais superóxido ($^{\bullet}\text{O}_2^-$) que apresentam alto poder oxidante. Os radicais gerados pela fotocatalise heterogênea são capazes de degradar uma diversidade de contaminantes emergentes (Wang et al., 2022; Saravanan et al., 2022).

Recentemente os processos envolvendo Fotocatalise Heterogênea (FH) vem recebendo grande destaque devido à preocupação com as questões ambientais, principalmente na degradação de contaminantes emergentes presentes no meio ambiente, como produtos farmacêuticos, corantes orgânicos, produtos de higiene pessoal. A presença desses compostos traz risco à saúde pública, uma vez que são encontrados em concentrações muito baixas e apresentam alta toxicidade (Wang et al., 2022; Li et al., 2023; Weng et al., 2023).

Na fotocatalise heterogênea, diferentes materiais podem ser utilizados como semicondutores na degradação dos contaminantes emergentes, dentre os materiais considerados bastante eficientes utilizados como semicondutores estão os espinélios da classe das ferritas, nitreto de carbono grafítico, biochar e as possíveis heterojunções existentes com esses materiais. A principal vantagem dos espinélios é que apresentam baixo custo, facilidade de recuperação e reuso. O nitreto de carbono grafítico também é um semicondutor bastante promissor que apresenta alta estabilidade. Recentemente, vem sendo utilizado em estudos para aplicações fotocatalíticas. O nitreto de carbono grafítico, é um semicondutor orgânico e apresenta diversas vantagens, tais como é economicamente viável e pode ser sintetizado utilizando ureia ou melamina (Fernandes et al., 2024). O biochar derivado do lodo de esgoto, vem sendo muito utilizado como recurso sustentável na remoção de contaminantes nas águas. O biochar apresenta-se como um material poroso e com alta área superficial, alta absorvidade, propriedades químicas estáveis, apresentando assim uma alta gama de aplicação (Zhao et al., 2023).

No intuito de tornar os processos de degradação mais eficientes, uma alternativa é o uso de catalisadores formados por heterojunções. Esses materiais têm características únicas formadas pela combinação de dois ou mais semicondutores

com interface combinada entre eles. A síntese de heterojunção busca obter um catalisador com maior eficiência e menor custo ao longo do processo, uma vez que a diminuição da taxa de recombinação dos pares elétron/lacuna gerados nos semicondutores que consequentemente aumenta a eficiência do semicondutor (Bueno et al., 2019; Fu et al., 2019).

Nos processos ativados por oxidantes, o persulfato (PS) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) têm recebido atenção devido aos seus potenciais de oxidação, que são de 2,1 V e 1,78 V, respectivamente. O aumento do processo de degradação de contaminantes emergentes é devido à participação dos seus radicais $\text{SO}_4^{\cdot-}$ e $\text{HO}^{\cdot}$. As reações destes radicais com matéria orgânica a ser degradado, desencadeia a formação de novas reações, consequentemente aumenta a porcentagem de degradação (Bertagi et al., 2021; Yu et al., 2022; Bolourani et al., 2023).

Com o aumento da porcentagem de degradação, faz-se necessário a avaliação da capacidade fotocatalítica de novos materiais que pode ser feita utilizando moléculas modelos. Dentre essas, destacam-se os corantes utilizados em diferentes setores da indústria. Um corante bastante utilizado na indústria alimentícia é a Tartrazina (TTZ), classificado como azocorante, por conter a presença de um ou mais grupos $-\text{N}=\text{N}-$ em sua estrutura. São compostos recalcitrantes e muito resistentes à degradação biológica. Além disso, a degradação parcial pode gerar subprodutos que apresentam toxicidade maior e até mesmo potencial carcinogênico (Dung et al., 2022).

A cafeína tem ganhado destaque por ser amplamente utilizada como forma de monitoramento da qualidade das águas. A cafeína é encontrada principalmente no café, em chás e bebidas energéticas. Apenas uma pequena quantidade permanece inalterada após ser excretada, sobretudo na urina, chegando assim às estações de tratamento de esgoto (Bega et al., 2021).

Em muitos casos, tratamentos convencionais não são efetivos para remoção desses contaminantes. Assim, uma alternativa é a busca por tratamentos de águas mais modernos e com etapas de tratamento avançado, que utilizam materiais de fácil acesso, com baixo custo e que seriam descartados sem outras funções, como nas heterojunções sintetizadas a partir de lodos de esgoto (Wardenier et al., 2019).

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 OCORRÊNCIA DE CONTAMINANTES EMERGENTES NO MEIO AMBIENTE

O planeta Terra é predominantemente coberto por água, que corresponde a aproximadamente 75% de sua superfície. Contudo, essa abundância contrasta com sua distribuição desigual. Cerca de 97% do volume total de água encontra-se nos oceanos, tornando-se imprópria para o consumo humano devido à elevada salinidade. Dos 3% restantes, que correspondem à água doce, aproximadamente 69% estão armazenados nas calotas polares e geleiras, enquanto cerca de 30% encontram-se no subsolo, principalmente em aquíferos. Dessa forma, menos de 1% da água doce disponível localiza-se em rios, lagos e outras fontes superficiais, estando efetivamente acessível para uso direto pela população (Barbosa, 2021).

O processo acelerado de urbanização, promove mudanças fisionômicas em todo planeta, sendo um responsável direto por diversos danos ao meio ambiente, devido ao uso de áreas que influenciam a relação entre o ser humano e o espaço onde habita, uma vez que há esgotamento dos recursos naturais e substituição do solo natural pelo solo urbano (Araújo et al., 2021). Somando-se a isso, a deterioração do ambiente aquático torna-se cada vez maior, o que vem atraindo grande preocupação devido ao consumo de água. O uso da água por diferentes setores provoca a alteração na qualidade da água. Desta forma, o uso exacerbado da água pode prejudicar a qualidade para o consumo humano. Ainda, as mudanças climáticas têm mudado o regime de chuvas, consequentemente tem levado a escassez da água em todo o mundo. Isso significa que há necessidade de medidas urgentes e o desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento de água e efluentes que sejam mais sustentáveis e não agredam o meio ambiente (Xu et al., 2022; Barbosa, 2021).

No meio ambiente uma das maiores preocupações é a presença de produtos farmacêuticos, de cuidados de higiene pessoal e uso de corantes. Esses compostos não são completamente eliminados quando submetidos aos processos convencionais de tratamento. Muitos desses compostos são contaminantes de preocupação ambiental, emergentes e persistentes e têm sido detectados em águas superficiais, subterrâneas e residuais em concentrações que variam entre $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1} . Sua ocorrência no meio ambiente é resultado da contaminação do solo, das águas de

escoamento da agricultura e despejo de efluentes industriais (Carra et al., 2014; Montagner et al., 2017; K'oreje et al., 2020).

Os contaminantes emergentes correspondem às substâncias que ainda não são regulamentadas e podem ser regularizadas a partir de pesquisas sobre o potencial risco à saúde humana. Assim, tem se dado grande atenção para os contaminantes conhecidos como emergentes, prioritários ou microcontaminantes. Esses incluem os produtos farmacêuticos, produtos de higiene pessoal, desreguladores endócrinos, drogas ilícitas, surfactantes, aditivos de gasolina e muitos outros grupos de compostos orgânicos (Gómez et al., 2010; Naidu et al. 2016, De La Cruz et al., 2012) e que apresentam riscos ao meio ambiente e a população em geral (Branco et al., 2021; Chen et al, 2018; Melo et al., 2009).

Vários fármacos são considerados contaminantes emergentes no meio ambiente devido ao seu uso intensivo e incompleta remoção durante o tratamento de águas residuárias. Os fármacos mais frequentemente detectados em ambientes aquáticos são antibióticos, reguladores lipídicos, hormônios sintéticos, anti-inflamatórios não-esteroides (Aquino, et al., 2013; Wang et al., 2016). Após a administração de fármacos essas substâncias são metabolizadas total ou parcialmente. A parte que não é metabolizada é excretada, principalmente pela urina (55-80% do total) e parcialmente nas fezes, como substâncias inalteradas e metabólitos (Boix et al., 2016).

Os produtos de higiene pessoal (PHP) compõem uma grande variedade de produtos tais como sabonetes, detergentes, protetores solares, loções, cosméticos, desodorantes, xampus e outros (Hopkins; Blaney, 2016; Zhang et al., 2015). De acordo com a literatura (Hopkins; Blaney, 2016) estima-se que nos Estados Unidos anualmente são vendidos mais de 189 bilhões de dólares em produtos de higiene pessoal, portanto, é esperado o aumento da ocorrência desses no meio ambiente. Por exemplo, o triclocarban (TCB), um composto policlorado utilizado como bactericida, é bastante usado na composição de sabonetes, cosméticos e outros produtos de higiene pessoal a níveis de 0,2–1,5% (m/m). Outro PHP bastante comum é o triclosan (TCS), usado como agente antibacteriano, é um composto estável, lipofílico e tem efeitos toxicológicos em humanos e animais (Magro et al., 2020). Devido à incompleta remoção nas plantas de tratamento de esgoto e longo tempo de persistência quando liberado no ambiente, o TCB é atualmente um dos mais frequentemente PHP

detectados em recursos naturais em concentrações que variam de $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1} , especialmente nos Estados Unidos e China (Soucher et al., 2016).

A contaminação por corantes tem atraído atenção devido ao aumento de sua produção, sendo que mais de 700000 toneladas são produzidas anualmente, onde 15% desses corantes são despejados nas águas sem o tratamento adequado (Anandhan et al., 2018). Os corantes podem ser classificados quanto aos seus grupos cromóforos, podendo ser corantes básicos, corantes solventes, corantes diretos, corantes de cuba e corantes reativos (Anwer et al., 2019). O desenvolvimento industrial levou a produção de novos produtos para suprir as necessidades da população e assim facilitando a vida das pessoas. Esses produtos são processados, vendidos e consumidos por diversas faixas etárias diariamente e para isso suas formulações contêm produtos químicos orgânicos e inorgânicos, como os corantes, os tornando mais atrativos ao consumidor (Vélez et al., 2019).

No entanto, a presença desses contaminantes emergentes na água pode colocar em risco a saúde pública uma vez que muitos desses, mesmo em baixas concentrações são potencialmente tóxicos para organismos aquáticos e à saúde humana (Vélez et al., 2019).

No Brasil, em 2022, do esgoto coletado, somente 52,2% recebe tratamento, cerca de 5 bilhões de m^3/ano . A região sul apresenta uma média de 90,66% de tratamento de esgoto coletado, um índice maior quando comparado ao ano de 2019, cerca de 88,24% (Diagnóstico dos serviços de água e esgoto, 2017; Soares et al., 2021). Mesmo com índices crescentes, devido à baixa cobertura de coleta e tratamento nas estações de esgoto, espera-se que haja uma maior concentração de contaminantes emergentes quando comparado a países desenvolvidos. No entanto devido às elevadas vazões dos cursos d'água e precipitações pluviométricas, este valor não difere muito, estando na ordem de ng L^{-1} ou até $\mu\text{g L}^{-1}$ (Floripes et al., 2018; Moreira et al., 2011). Embora, medidas para diminuir a contaminação têm sido tomadas nas últimas décadas, a presença de muitos contaminantes emergentes na água tem sido detectada como consequência da crescente produção e consumo de muitas novas substâncias (Matamoros et al., 2012). Na América Latina, 25% a 30% dos efluentes recebem algum tipo de tratamento, o restante é lançado diretamente nas águas superficiais (Bid, Cepal, 2018).

Os trabalhos publicados na literatura científica (Vélez et al., 2019; Souza et al., 2020) nos ajudam a conhecer a necessidade da conscientização dos hábitos de consumo de água pela população e o desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento de águas residuais.

Processos convencionais de tratamento não são eficientes na degradação desses compostos e o desenvolvimento de novas tecnologias são de grande importância para melhorar a qualidade de vida da população, uma vez que a água é essencial para a preservação da vida e desenvolvimento da sociedade.

2.1.1 Corante Tartrazina

Resíduos de corantes são uma fonte significativa de poluição da água e uma grande preocupação ambiental. Corantes azo sintéticos são amplamente utilizados em vários setores. Embora nenhuma legislação estabeleça um limite máximo para esses compostos no meio ambiente, várias listas de monitoramento expressam preocupação sobre seus potenciais impactos no meio ambiente e na saúde humana (Alzain et al., 2023). A principal característica desses corantes é a ligação $N=N$ em sua estrutura. Substituições no anel aromático podem formar grupos distintos responsáveis pela intensidade da cor, solubilidade em água e resistência à degradação em condições naturais (Popli et al., 2015; Fareed et al., 2022). Durante o tratamento, compostos de amina aromática de anilina são geralmente produzidos a partir da quebra de corantes azo. Esses intermediários perigosos podem afetar várias formas de vida terrestre, marinha e de pessoas (Phan et al., 2024; Aragaw et al., 2024). Esses compostos são resistentes à biodegradação em condições aeróbicas e são conhecidos por serem tóxicos e cancerígenos (Amini et al., 2024).

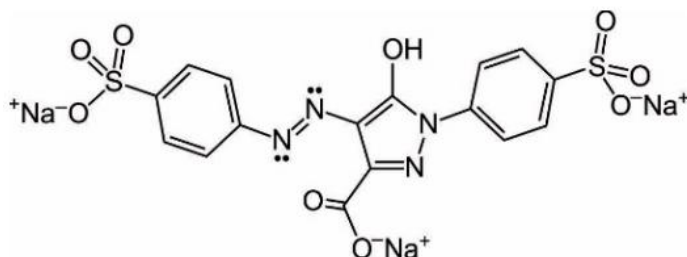
Os corantes são compostos utilizados em indústrias têxteis, couro, alimentos, cosméticos e tintas. Há aproximadamente 25 tipos de corantes que tem em sua estrutura grupos cromóforos (Benkhaya et al., 2020). Os corantes do tipo azo são os mais utilizados e representam cerca de 70% dos corantes utilizados em indústrias. Sua utilização em grande escala se dá pela facilidade e ao custo-benefício da síntese quando comparado com corantes naturais. Através de reações de diazotização, forma-se uma variedade de estruturas conjugadas que fornecem uma faixa espectral

de cores e propriedades físico-químicas favoráveis aos setores industriais (Bafana et al., 2011; Zanoni e Yamanaka et al., 2016).

A principal característica é a presença da ligação (-N=N-) responsável pela cor. Os corantes azo são amplamente utilizados na indústria alimentícia para colorir e aumentar a atratividade dos alimentos devido às suas cores brilhantes e custo-efetividade (Alsantali et al., 2022; Pay et al., 2023; Freitas et al., 2012).

Um dos corantes alimentares mais amplamente utilizados é a tartrazina (TTZ), também conhecida como FD&C Amarelo 5 ou E102, um corante amarelo. Seu papel nos alimentos é principalmente estético, não fornecendo sabor ou benefícios nutricionais. TTZ é um corante ácido e aniônico com a fórmula molecular $C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$ e estrutura química mostrada na Figura 1. Seu nome na IUPAC é trissódico;5-oxo-1-(4-sulfonatofenil)-4-[(4-sulfonatofenil)diazenil]-4H-pirazol-3-carboxilato, e tem alta solubilidade em água ($0,2 \text{ g L}^{-1}$) (Micheletti et al., 2023). A indústria alimentícia é a maior consumidora desse corante, usando-o em itens processados como algodão doce, refrigerantes, balas, gelatinas, sorvetes e chocolates. No entanto, o uso de corantes como TTZ em altas concentrações apresenta riscos toxicológicos, mutagênicos e alergênicos. (Fracacio et al., 2021). Estudos recentes têm relacionado seu uso a efeitos humanos adversos, como transtorno de déficit de atenção/hiperatividade (TDAH), reações alérgicas e respostas inflamatórias (Kaya et al., 2021; Barciela et al., 2023). Sua solubilidade facilita a detecção de TTZ em efluentes aquosos, e sua degradação é desafiadora devido à presença de anéis aromáticos em sua estrutura molecular. Assim, métodos eficientes e econômicos para tratar efluentes contaminados com corantes azo como TTZ são necessários para minimizar os danos ambientais. Corantes alimentícios têm despertado preocupação devido a seus efeitos nocivos ao meio ambiente e ao ser humano, consequentemente se faz necessário o desenvolvimento de pesquisas voltadas para eliminá-los e ou transformá-los em outros compostos que não apresentem toxicidade e sejam seguros para o meio ambiente (Elshaarawy et al., 2017).

Figura 1 - Estrutura química da Tartrazina



Fonte: BMC Chemistry

A estrutura molecular possui uma ligação azo, dois grupos sulfônicos e um grupamento ácido carboxílico, o que certifica uma boa solubilidade em água, além de ser altamente estável em condições de alta temperatura, pH e luz. (Şekeroğlu, 2017; Santos et al, 2021).

Tabela 1 - Características físico-químicas do corante Tartrazina

Características do corante Tartrazina	
Fórmula química	C ₁₆ H ₉ N ₄ Na ₃ O ₉ S ₂
Nomenclatura	sal trissódico 5-hidroxi-1-(4-sulfonatofenil)-4-(4-sulfonato-fenilazo)-H-pirazol-3- carboxilato
Massa molar	534,357 g
Coloração (natural/em água)	Laranja/Amarelo
Solubilidade em água	20g/100 mL
Bandas de absorção no UV-Vis	430 nm (ligação azo); 260 nm (grupos aromáticos)

Fonte: Dung et al., 2022

2.1.2 Cafeína

A cafeína vem recebendo nos últimos anos grande atenção, servindo como um indicador para monitorar o meio ambiente (Ebrahimzadeh et al., 2021; Bega et al., 2021; Morais et al., 2023). A cafeína é um alcaloide presente no grupo das xantinas, que são substâncias capazes de estimular o sistema nervoso, promovendo um estado temporário de alerta (Santos et al., 2015). Quimicamente é uma substância nitrogenada e atua no sistema nervoso central como um estimulante, sendo muito utilizada na farmácia, medicina, biologia, em alimentos, bebidas e cosméticos. As fontes mais populares de cafeína são chocolates, refrigerantes, chás, bebidas energéticas, medicamentos, moderadores de apetite e estimulantes, e a principal

forma que vem aumentando nos últimos anos é através da ingestão do café (Reddy et al., 2024; Montagner et al., 2017; Montagner et al., 2014). A cafeína, também conhecida como 1,3,7-trimetilxantina, tem fórmula molecular $C_8H_{10}N_4O_2$ e estrutura química apresentada na Figura 2. É um composto orgânico heterocíclico com uma base de purina. Sua massa molar é $194,19\text{ g mol}^{-1}$, solubilidade em água a 25°C de 22 mg mL^{-1} (Tabela 2) (Camargo et al., 2024; Reddy et al., 2024).

Figura 2 - Estrutura química da cafeína

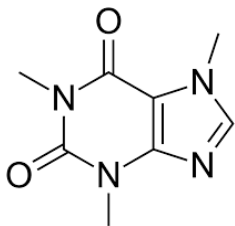


Tabela 2 - Características físico-químicas da cafeína

Características da cafeína	
Fórmula química	$C_8H_{10}N_4O_2$
Nomenclatura	1,3,7-trimetilxantina
Massa molar	$194,19\text{ g}$
Coloração (natural/em água)	Branco
Solubilidade em água	22 mg mL^{-1}
Bandas de absorção no UV-Vis	273 nm

Fonte: Camargo et al., 2024; Reddy et al., 2024

A cafeína por estar presente em diversas substâncias, faz com que esta seja consumida diariamente por milhares de pessoas no mundo, podendo estar em mais de 60 espécies vegetais (Korekar et al., 2020). Da ingestão total de cafeína, uma pequena parte é eliminada pelo organismo na sua forma original, através da urina, fezes, suor e saliva, cerca de 3% é excretada de forma inalterada do corpo (Reddy et al., 2024; Quadra et al., 2020). No entanto, uma grande parte pode ser eliminada sem ser consumida pelo organismo, e descartada de forma incorreta como ocorre com efluentes domésticos e industriais, aumentando a concentração da cafeína em corpos d'água (Korekar et al., 2020).

A cafeína é considerada um contaminante de preocupação emergente e mais recentemente vem sendo usada como um marcador de contaminação do meio ambiente. Concentrações de cafeína, mesmo que baixas, podem ser tóxicas ao ser

humano e aos ambientes aquáticos (Vieira et al., 2022). No Brasil, a Resolução nº 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), ressalta que as águas para abastecimento humano devem seguir padrões e atender a exigências de qualidade da água. No entanto, não existe legislação que regulamente a concentração máxima de cafeína que pode ser encontrada em águas superficiais (Carvalho et al., 2022).

2.1.3 Processos convencionais de tratamento de águas residuais e efluentes

Há preocupação devido a presença de diversos contaminantes emergentes, principalmente em grandes centros urbanos, de modo que o tratamento de água e esgoto se tornam um grande desafio. Principalmente pelo aumento do volume de água utilizado e pelo local de instalação das estações de tratamento visto que águas que saem das estações de tratamento e as que vão para as redes de distribuição devem atingir os parâmetros de qualidade definidos pelas legislações como pH, turbidez, cor, condutividade, oxigênio dissolvido (Mierzwa et al., 2008; Henning et al., 2014; Girardi et al., 2019; Ribeiro; Tomaz et al., 2022). Dessa forma, as unidades das Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) são projetadas para reduzir a carga de poluentes orgânicos, eventualmente, nutrientes e microrganismos patogênicos, não objetivando especificamente a remoção de contaminantes emergentes, embora estejam sendo recentemente cada vez mais estudados (Aquino et al., 2013).

Os processos convencionais de tratamento de esgoto são tipicamente baseados em processos biológicos e esses sistemas têm como objetivo buscar a redução de alguns parâmetros de qualidade de lançamento de esgoto em corpos d'água tais como a demanda bioquímica de oxigênio (DBO_5), carbono orgânico dissolvido (COD) e os sólidos suspensos totais (SST). Além disso, estes processos não são capazes de remover completamente uma grande variedade de contaminantes e não biodegradáveis tais como fármacos, corantes e PHP (Morin-Crini et al, 2015) e em algumas reações podem gerar subprodutos de maior toxicidade, devido ao uso crescente de cloração e ozonização no tratamento das águas (Michelan et al., 2021; Agulló-Barceló et al., 2013).

A crescente detecção de diversos fármacos, produtos de higiene pessoal, corantes e outros contaminantes emergentes, em geral em águas naturais e ETE, tem trazido grande preocupação e colocado em risco a qualidade dos recursos hídricos.

Portanto, o tratamento de águas residuais tem sido um problema quando relacionado aos diversos contaminantes emergentes que são despejados de forma incorreta em águas ou que até mesmo passaram por uma estação de tratamento e não tiveram completa remoção, representando um risco sério à saúde pública e ao meio ambiente, poluentes não biodegradáveis como metais pesados, plásticos e produtos químicos, como chumbo, mercúrio, arsênio, sendo os resíduos industriais, a principal causa de poluição em águas. Muitos desses contaminantes apresentam alta toxicidade e características que os tornam resistentes à degradação quando são utilizados processos de tratamento convencionais (Karim et al., 2022; Monisha et al., 2023; Rahman et al., 2021; Li et al., 2021).

Alguns estudos (Serra-Rooig et al., 2016; Xiang et al., 2016; Kheaisheha et al., 2014) têm mostrado que a maioria dos fármacos são parcialmente removidos em estações em ETE, por exemplo, a eficiência de remoção do diclofenaco em estações de tratamento de águas residuais são tipicamente da ordem de 21-40 % o que implica na necessidade de um método de tratamento inovador e eficaz (Chong et al., 2017).

Somando-se a isso, a minimização do consumo de energia torna-se cada vez mais importante para as políticas públicas de águas residuárias. O aumento das tarifas de eletricidade e a redução dos gases de efeito estufa tornou-se um dos maiores desafios. Mesmo sendo alto, o consumo de energia nas estações de tratamento de águas residuais deve aumentar nos próximos anos por várias razões: novas regulamentações, aumento da população e envelhecimento da infraestrutura. Novas adaptações para melhorar os padrões relativos à descarga de novos contaminantes exigirá um aumento no consumo de energia, eletricidade e calor (Castellet-Viciano et al., 2018). A medida da eficiência energética e as modificações do processo de tratamento podem reduzir seu custo de energia em até 30% (Li et al., 2019). Devido à relevância do custo de energia no tratamento de águas residuárias, estratégias têm sido desenvolvidas para avaliar e melhorar a eficiência energética do processo.

Para atender a demanda de grande volume de água nas cidades, existe a necessidade em investimentos em estações de tratamento de água e esgoto, aumentando assim o consumo e despesas com energia elétrica (Lopes et al., 2020). A eficácia dos processos de tratamento de água, que passam por tratamentos físico, químicos e biológicos em Estações de Tratamento de Água (ETAs) depende de características da qualidade da água, segundo o Índice de Qualidades das Águas

(IQA), da Agência Nacional das Águas (ANA), os parâmetros utilizados no Brasil para avaliar a qualidade da água são a quantidade de oxigênio dissolvido, coliformes termotolerantes, potencial hidrogeniônico, demanda bioquímica de oxigênio, temperatura da água, nitrogênio total, fosforo total, turbidez e resíduo total (Cunha et al, 2016).

Economizar energia através de melhorias na eficiência de processos de tratamento de águas residuárias pode custar menos do que gerar, transmitir e distribuir energia de usinas e fornece vários benefícios econômicos e ambientais. As ETAs e ETEs correspondem a um total de 7% de toda energia produzida no planeta. O uso eficiente da utilização da água e consumo da energia permite um retorno financeiro maior, melhor aproveitamento da infraestrutura civil e eletromecânica existente nas ETAs e ETEs (SNIS, 2019). Segundo o Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS,2019), houve um aumento de consumo de energia elétrica (TWh) de aproximadamente 5 TWh em 2009 para 12 TWh em 2019, o que significou um aumento de 140%.

Mudanças climáticas estão exacerbando o problema da escassez de água devido a condições extremas e períodos prolongados de estiagem (Lopes et al., 2020; Rodríguez-Merchan et al., 2021). Dentro desse contexto, modernizar as estações de tratamento de águas residuárias já existentes, reestruturar e implantar tecnologias modernas de tratamento é um grande desafio e é de extrema importância. Uma das maneiras de melhorar a eficiência energética é a conservação da água e o uso de energia renovável em plantas de tratamento de águas residuárias. Também através de algumas medidas de mudança nos esquemas de tratamento ou otimização de estações de tratamento já existentes (Fraia et al., 2018; Gude, 2015).

Assim, surge a necessidade de modernizar as estações de tratamento de água e esgoto pela implantação de um tratamento avançado ou terciário antes da descarga no meio ambiente e que possam mineralizar os contaminantes emergentes ou convertê-los em compostos menos nocivos. A escolha do tratamento mais adequado com os requisitos mencionados depende da sua finalidade posterior. Deve-se considerar a adição dos procedimentos químicos e dos produtos residuais gerados durante o tratamento tendo em vista que, isso pode levar a problemas de saúde pública e afetar as fontes de abastecimento de águas. Desta forma, tecnologias de menor custo, mais robustas e mais eficazes são necessárias para descontaminar e

desinfetar águas residuais sem pôr em risco a saúde humana ou prejudicar o meio ambiente. Os Processos Oxidativos Avançados (POA) tem sido uma alternativa para o tratamento desses compostos, os quais são capazes de degradar uma grande variedade de substâncias orgânicas (Saravanan et al., 2022; Zhai et al., 2022; Nong et al., 2023).

2.1.4 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Processos Oxidativos Avançados (POAs) tem se destacado nas pesquisas e desenvolvimento de tratamentos de águas residuais, sendo um método eficiente na redução de impactos ambientais. Esses processos incluem a geração de radicais hidroxila ($\text{HO}^\bullet$), que possuem alto poder oxidante, capazes de degradar poluentes recalcitrantes, e se caracterizam pela transformação total ou parcial de poluentes em espécies como dióxido de carbono, água, íons inorgânicos ou substâncias que sejam menos tóxicas e apresentem fácil degradação (Araújo et al., 2016; Zhai et al., 2022; Nidheesh et al., 2023).

Os POAs são processos que consistem na aplicação de técnicas que podem ser divididas em sistemas homogêneos e sistemas heterogêneos e que podem conter ou não irradiação. Os sistemas homogêneos que apresentam maior eficiência e com maior poder de degradação são processos de ozonização, UV- H_2O_2 , Fenton e foto-Fenton, e entre os sistemas heterogêneos destaca-se a fotocatalise heterogênea, que utiliza materiais semicondutores, que através de reações de oxirredução geram radicais ($\text{HO}^\bullet$). Os POAs tem muitas vantagens, dentre elas mineralizar compostos, podem ser usados em processos de pós e pré tratamento, tem forte poder oxidante apresentando cinética de reação elevada, geralmente não necessitam de um pós tratamento ou disposição final, podem consumir menos energia levando assim a um menor custo, podem ser aplicados no tratamento de contaminantes com concentrações muito baixas (Teixeira e Jardim, 2004; Fioreze et al., 2014; Mehrjouei et al., 2014; Garrido-Cardenas et al., 2020; Wei et al., 2023).

Os POAs são considerados uma técnica promissora e que apresenta uma elevada eficiência quando utilizado em tratamento de efluentes, são processos que ocorrem em temperatura e pressão ambiente e envolvem a geração do radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$) em suficiente quantidade para degradar os contaminantes e promover

a purificação da água. O radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$) tem alto potencial de oxidação (2,8 V) e é capaz de atacar uma série de contaminantes. A versatilidade dos POA está no fato que este sistema oferece diferentes maneiras de produção do ($\text{HO}^\bullet$) o que permite obter o processo mais adequado para um tratamento específico. Esses processos têm como principal vantagem a utilização da radiação solar e poder ser operado em temperatura e pressão ambiente. Por outro lado, o uso de reagentes tais como H_2O_2 , O_3 , o custo de operação, o uso de equipamentos sofisticados e algumas vezes incompleta degradação formando compostos de maior toxicidade podem limitar a aplicação desses sistemas de tratamento de resíduos em grande escala (Araújo et al., 2016; Ammar et al., 2016; Hasija et al., 2019).

A geração do radical ($\text{HO}^\bullet$) pode ocorrer através da aplicação de radiação UV ou por agentes oxidantes fortes como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), persulfatos (PS) ou pela combinação de agentes oxidantes e radiação (Araújo et al., 2016; Araujo et al., 2021). A Tabela 3 mostra os agentes oxidantes mais comumente utilizados e seus potenciais de oxidação:

Tabela 3 - Potencial de Oxidação de diferentes Oxidantes

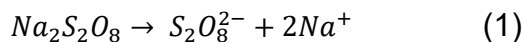
Agente oxidante	Potencial de oxidação (V)
Radical hidroxila	2,80
$\text{TiO}_2 + h\nu$	2,35
Ozônio	2,08
Persulfato	2,01
Peroximonosulfato	1,85
Peróxido de hidrogênio	1,78
Perclorato	1,20

Fonte: Adaptado de Araújo (2021)

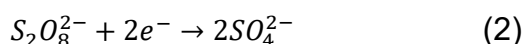
Os oxidantes peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e persulfato ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) vêm recebendo grande destaque na remediação de contaminantes emergentes em águas subterrâneas (Bertagi et al., 2021; Yu et al., 2022; Bolourani et al., 2023; Shen et al., 2022).

O oxidante persulfato é estável e em estado sólido pode permanecer por mais tempo na água, assim aumenta seu tempo de meia-vida e por consequência aumenta a interação entre o oxidante e os contaminantes do meio. Ao reagir com moléculas orgânicas o PS remove elétrons produzindo um cátion radical orgânico, também podem gerar reações secundárias no meio por formar espécies orgânicas radicalares (Wacławek et al., 2017).

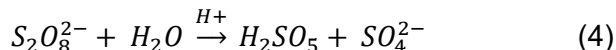
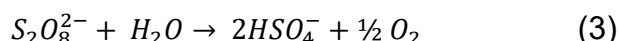
A reação de ativação do persulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) em água mostra que o persulfato de sódio se dissocia em cátions de sódio e ânions de persulfato (equação 1) (Bertagi et al., 2021):



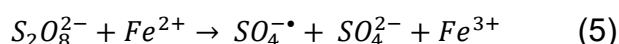
O ânion persulfato é uma forma de oxidante muito utilizada na oxidação química *in situ* (ISCO) de contaminantes (equação 2) (Liang et al., 2008)



O íon persulfato é bastante estável em temperatura ambiente e pH neutro, porém, a hidrólise do íon PS reduz o pH do meio e forma ânion bissulfato como intermediário (equação 3), e em condições ácidas ocorre a formação peroximossulfato (equação 4) que compromete a remediação. Desta forma, para aumentar a reatividade do ânion persulfato pode ser via ativação térmica, ativação alcalina e ativação por formas de ferro (Liang et al., 2008; Shen et al., 2022; Bertagi et al., 2021).



Para aumentar a oxidação química é comumente utilizado Fe^{2+} como ativador para gerar o radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$, de acordo com a equação (5):



Devido à combinação de vários processos, a classificação dos POA é grande e incluem os reagentes de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), Foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) e sono-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$), ozônio e ozônio-híbrido (O_3 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), degradação fotocatalítica (TiO_2/UV e $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) (Hasija et al., 2019). Custos com consumo de energia elétrica e de manutenção podem ser uma limitação para o uso desses processos que envolvem radiação UV, porém uma alternativa seria a utilização de luz solar, catalisadores e a combinação com outros processos de tratamento (Ramos et al., 2020)

Os POAs podem ser instalados em diferentes etapas do tratamento de água e esgoto, dependendo da composição do corpo receptor e dos parâmetros exigidos para o lançamento do efluente. Portanto, pode ser instalado como tratamento terciário após tratamento biológico no tratamento de águas residuárias e ou como pré-tratamento

para permitir a biodegradabilidade de contaminantes em níveis traços (Srivastav et al., 2019).

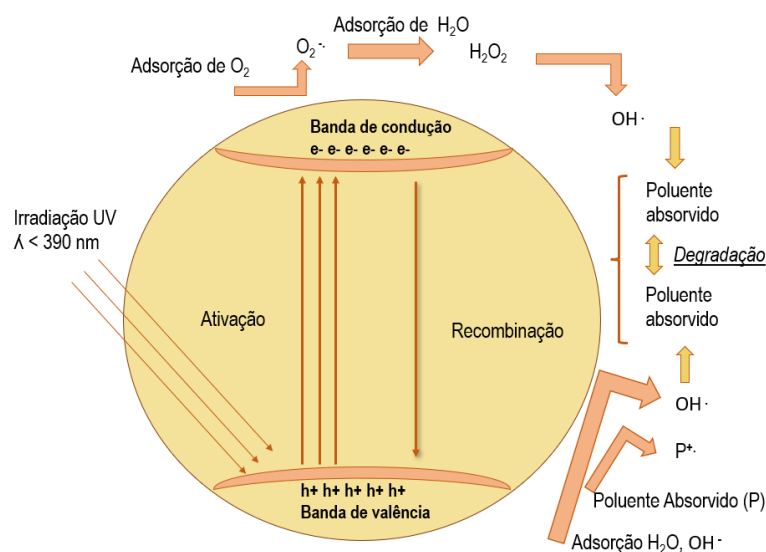
2.1.5 Fotocatálise heterogênea

A fotocatálise heterogênea é um POA, que tem atraído grande atenção quando se trata de remediação ambiental, pois envolve a utilização direta da energia solar na remoção de inúmeros poluentes, consiste em uma tecnologia eficiente, simples que utiliza a foto-indução, sendo capaz de degradar uma ampla escala de poluentes através de uma sequência de reações que são capazes de decompor moléculas de compostos orgânicos presentes nos poluentes e as transformam em substâncias menos prejudiciais geralmente em poucos minutos (Fioreze et al., 2014; Chan et al., 2011; Wang et al., 2022). A principal vantagem é seu potencial de incorporar energia solar na forma de fótons solar. O tratamento de água e esgoto baseados em energia solar são alternativas sustentáveis para resolver um problema mundial da escassez da água, assim como reduzir o consumo de combustíveis fósseis (Zhang et al., 2023).

A fotodegradação de poluentes presentes em esgoto usando luz solar pode ser economicamente viável em particular em grande escala (Budania et al., 2023).

No processo de fotocatálise heterogênea, são consideradas basicamente cinco etapas distintas, sendo a primeira a transferência do poluente para o catalisador, adsorção do poluente na sua superfície, a ativação por fótons e decomposição das moléculas adsorvidas, reação de dessorção dos produtos de reação e remoção dos produtos da reação da superfície do catalisador. O princípio da fotocatálise (Figura 3) amplamente aceito, consiste na geração do par elétron (e^-)/lacuna (h^+) quando o material é exposto à luz com energia igual ou maior que o *band gap* do catalisador. A formação do par e^-/h^+ leva a geração da banda de condução (BC) e da banda de valência (BV), e esse par pode sofrer recombinação ao migrar para a superfície do catalisador. Na superfície pode ocorrer a reação de oxidação entre h^+ , a água e os íons hidroxila para produzir os radicais hidroxila ($HO\bullet$), a reação direta da lacuna com o poluente e a formação do íon radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) o qual pode produzir H_2O_2 e esse produzir radicais hidroxila. Sendo que o radical hidroxila é considerado o principal responsável para a degradação dos poluentes (Hasija et al., 2019; Rueda-Marquez et al., 2020; Zhang et al., 2023; Khan et al., 2024).

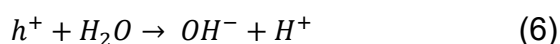
Figura 3 - Esquema de mecanismo de fotoativação do processo de fotocatalise heterogênea



Fonte: A Autora

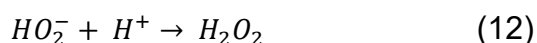
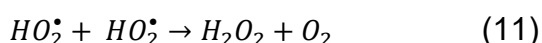
Na fotocatalise heterogênea, os contaminantes são absorvidos sobre a superfície na qual ocorrem as reações de oxidação-redução. As reações responsáveis pela degradação fotocatalítica dos contaminantes são demonstradas a seguir, onde é possível observar que várias espécies formadas nas transições têm alta reatividade, além da formação do radical hidroxila (Anwer et al., 2019; Xiao et al., 2015).

As lacunas formadas pela incidência de luz, tem potenciais de oxidação elevados e oxidam a molécula de água (equação 6) ou os íons hidroxila (equação 7) presentes no meio gerando radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$), que apresentam um poder oxidação mais elevado. As reações que ocorrem na banda de condução entre os elétrons fotogerados e as moléculas de oxigênio (O_2) do meio, geram radicais superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) (equação 8) e hidroperoxila ($\text{HO}_2^{\cdot}$) (equação 9): (Xiao et al., 2015; Wang et al., 2022)

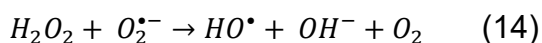
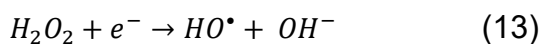


O processo de recombinação dos pares elétron-lacuna pode ser evitado formando radicais de oxigênio, porque são capazes de aprisionar os elétrons da banda

de condução. A recombinação é o processo de retorno do elétron da banda de condução para a banda de valência do semicondutor, este processo pode ser adiado, levando à formação de outras reações (Xiao et al., 2015; Wang et al., 2022; Marques et al., 2017). O radical hidroperoxila ($HO_2^\bullet$) leva à formação de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e em seguida ocorre a quebra de H_2O_2 gerando o radical hidroxila ($HO^\bullet$), como mostram as equações (10), (11) e (12) e em seguida ocorre a geração dos radicais hidroxila pela quebra da molécula de peróxido de hidrogênio nas equações (13) e (14):



Formação de radicais hidroxila ($HO^\bullet$):



A produção de radicais hidroxila de forma direta pode ocorrer através da fotoclivagem do peróxido de hidrogênio por irradiação ultravioleta, em comprimentos de onda de 200 a 300 nm, levando a quebra das ligações O-O da molécula de peróxido e consequentemente gerando radicais hidroxila ($HO^\bullet$) (Araújo et al., 2016; Araujo et al., 2006), como mostra a equação 15:



Apesar de suas inúmeras vantagens, a fotocatalise heterogênea pode ter algumas limitações em relação aos seus semicondutores, um fator importante pode ser estar associado à elevada energia de *band gap* do semicondutor. Semicondutores como o TiO_2 apresentam *band gap* de 3,2 eV precisando necessariamente serem ativados por luz ultravioleta (UV) para ocorrer recombinação do par elétron/ h^+ (Wang et al., 2022; Wolff et al., 2021; Kaur et al., 2016).

O TiO_2 tem sido amplamente utilizado e tem como características não ser tóxico, possuir estabilidade química e ser inerte em meio aquoso. Por outro lado, tem baixo rendimento quântico e baixa absorção da luz ultravioleta devido ao *band gap* (3,2 eV) no qual restringe a sua aplicação. A tecnologia de fotocatalise heterogênea tem focado na utilização de muitos outros óxidos de metais semicondutores que

incluem ZnO, CaO, ZnWO₄, WO₃, Nb₂O₅, BiTiO₃, SrTiO₃, Fe₂O₃, Ag₂CO₃, BiOBr, BiOCl, BiOI, BiVO₄, Ag₃PO₄, ZrO₂, CaFe₂O₄, MnFe₂O₄, ZnFe₂O₄, BiFe₂O₄, CoFe₂O₄, Bi₂WO₆, Bi₂₀T₂₀, etc. Certos metais sulfetos e metais nitretos, por exemplo, CdS, ZnS, NiS e Ta₃N₅ são também eficientes fotocatalisadores por permitir limitar o *band gap*. No entanto, o seu desempenho é fortemente reduzido pela largura do *band gap*, rápida taxa de recombinação do par e⁻/h⁺ gerado, baixa utilização da energia solar e os problemas de fotocorrosão que tem sido um entrave na utilização de semicondutores na fotocatalise objetivando a remoção de contaminantes e para outras aplicações (Hasija et al., 2019).

Desta forma, o uso de energias renováveis tem emergido com o objetivo de resolver a crise de energia e os problemas ambientais. Das várias fontes de energia renováveis o uso da energia solar tem ganhado grande importância. Assim, por ser efetivo o uso da energia solar, o desenvolvimento de fotocatalisadores que podem ser ativados por luz na região do visível tem ganhado atenção em todo o mundo. Vários pesquisadores têm se dedicado ao desenvolvimento ou aprimoramento da atividade de fotocatalisadores baseados em óxidos semicondutores (Bueno et al., 2019; Serban, Enesca, 2020; Choe et al., 2023). Entretanto, a tradicional formulação tem sofrido muitas complicações em termos de eficiência da utilização da energia solar (Tripathi et al., 2019).

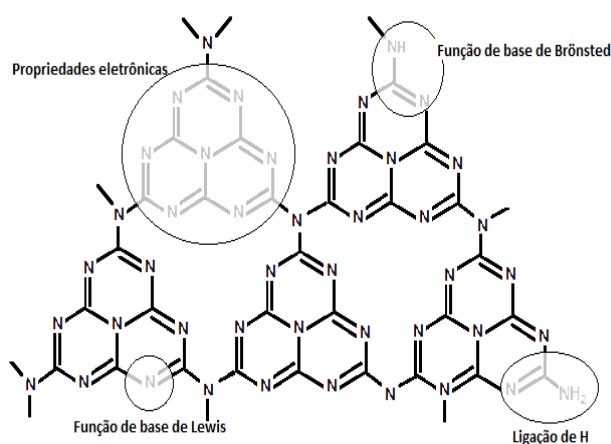
2.2 NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO (g-CN_x)

Vários fotocatalisadores sensíveis à luz visível têm sido explorados por pesquisadores e podemos dar destaque à inovação proposta por Wang e colaboradores (2012) que decompuseram água para produção de hidrogênio em nitreto de carbono grafítico (g-CN_x) e reconheceram esse como um catalisador ativado pela luz visível (Tripathi et al., 2019).

O nitreto de carbono grafítico (Figura 4) não é somente o estado mais estável do nitreto de carbono em condições ambientes, mas também possui na superfície propriedades que são atrativas para muitas aplicações, incluindo catálise, devido à presença de sítios básicos (Zhu et al., 2014). Também é um semicondutor orgânico com várias vantagens tais como: facilmente disponível, economicamente barato, viável e pode ser sintetizado via precursores como a ureia e a melamina. É estável

quimicamente, não tóxico, material polimérico com efeito biocompatível, possui ponte de N tris-s-triazina na sua estrutura e tem um *band gap* de 1,8 – 2,7 eV. Além disso, sua deformação π na estrutura comprime as unidades de tri-s-triazina, menor eletronegatividade do N, e subsequentemente o menor *band gap* do nitreto faz como esse seja aplicado para produção de hidrogênio e na destruição de contaminantes orgânicos utilizando luz visível. A alta frequência de recombinação da carga fotogerada é a principal barreira para o desempenho fotocatalítico do g-CNx resultando em baixa eficiência quântica. No entanto, para solucionar esse problema, vários estudos têm recomendado a dopagem, acoplar com outros semicondutores e metais nobres, manipulando a microestrutura e morfologia (Xu et al., 2023; Filiz et al., 2023; Chen et al., 2022). A dopagem é a mais comum e a mais apropriada metodologia para aumentar o desempenho fotocatalítico do g-CNx (Tripathi et al., 2019).

Figura 4 - Grupos funcionais no g-CNx



Fonte: Adaptado de Zhu et al., 2014

Outra vantagem desse material é o aumento da fotoatividade pela incorporação de metais no g-CNx (produzindo um material híbrido orgânico-metal), o metal pode mudar fortemente as propriedades eletrônicas do g-CNx e oferecer funcionalidades adicionais ao material (Zhu et al., 2014). Além disso, trabalhos na literatura mostram modificações de sínteses, elucidação da composição e estrutura do material e seu potencial na conversão de energia, estocagem de hidrogênio e dióxido de carbono, purificação de água contaminada, células solares e outros (Wang et al., 2012).

Recentemente, a imobilização de Fe^{3+} na matrix de nitreto de carbono grafitico (g-CNx) que forma o Fe-dopado g-CNx tem mostrado aumentar a atividade catalítica do Fe^{3+} para ativação do persulfato (PS). Os íons de Fe^{3+} podem ser aprisionados

pelos grupos do nitrogênio da peridina com cavidades nos anéis de heptazina em g-CN_x, alterando a atividade redox do catalisador para favorecer a transferência de elétrons com o PS. Comparando o Co-dopado g-CN_x e Mn-dopado g-CN_x com a atividade do PS para formar radicais semelhante a SO₄^{•-}, O₂^{•-} via mecanismo radicalar, o Fe-dopado g-CN_x é reportado ser capaz de ativar o PS por mecanismo não radicalar para gerar espécies de ferro com valência maior, potencialmente permitindo ser mais efetivo para selecionar poluentes. Estudos preliminares mostraram que a escolha do precursor g-CN_x é crucial e irá influenciar nas propriedades físicas e químicas do Fe-dopado g-CN_x (Oh et al., 2020).

Wojtyla et al., 2020 estudaram a dopagem do nitreto de carbono grafitico para aplicar na oxidação catalítica de compostos orgânicos voláteis (VOCs) emitidos de impressora 3D. Os resultados mostraram que a dopagem do g-CN_x com Fe, Mg, Sb e Bi pode reduzir o *band gap*, aumentar a área superficial e suprimir a recombinação do par elétron/lacuna e dessa maneira aumentar a formação de espécies reativas de oxigênio assim como a degradação dos VOCs. A alta frequência de recombinação das cargas fotogeradas é o principal problema para seu desempenho fotocatalítico, resultando em baixas eficiências quânticas, portanto recomenda-se a dopagem com elementos distintos, ou acoplamento com outros semicondutores e metais nobres e a manipulação da microestrutura e da morfologia (Wudil et al., 2023; Filiz et al., 2023; Chen et al., 2022).

Das et al., 2017 sintetizaram o nitreto de carbono grafitico e doparam com cobalto para degradar corante. Os resultados mostraram que a dopagem aumenta a atividade fotocatalítica na região do visível, facilita a separação de cargas e, conseqüentemente melhora a atividade fotocatalítica. Jourshabani et al., 2019 modificaram o nitreto de carbono grafitico para avaliar a degradação e mineralização do bisfenol A (BPA) e da carbamazepina (CBZ) bem como de poluentes pouco fotosensíveis a luz visível. Uma série de Fe₂O₃(x)/S-dopado g-CN_x, Fe(x)CNS, nanocompósitos com diferentes quantidades de Fe₂O₃ foram sintetizados e os resultados mostraram que o tratamento utilizando Fe(4,3)CNS/O₃/LED não se mostrou seletivo para mineralizar o BPA e também mostrou alta eficiência na mineralização do CBZ.

Dentre os materiais a base de carbono utilizados para tal aplicação, destaca-se o grafeno, nanotubos de carbono, polianilina e polipirrol carbonizados e materiais

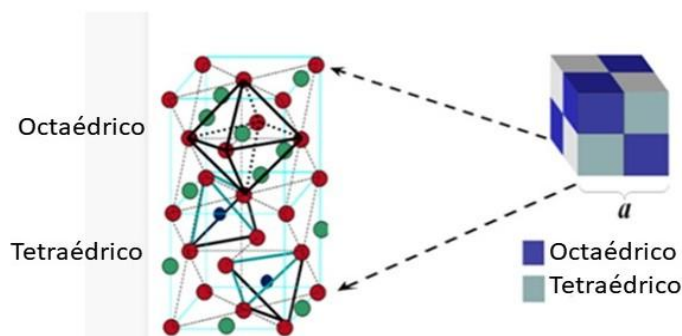
derivados da biomassa e subprodutos derivados do tratamento de água, como o lodo, após carbonização (OH et al., 2019). O principal requisito para que estes materiais produzam espécies radicalares e não radicalares é a presença de grupos contendo ligações N-C e que sejam do tipo N piridínico (N em um anel de seis átomos), N pirrólico (N em um anel de 5 átomos) e N grafítico (N em um plano de átomos de carbono grafítico) (Liu et al, 2019).

2.3 FERRITAS MAGNÉTICAS

Recentemente, nanopartículas de espinélios de ferrita magnéticos tem recebido considerável atenção de vários pesquisadores devido a aplicações tecnológicas tais como agente de contraste em imagem de ressonância magnética, sensores de gás, refrigeração magnética, eficiente recuperação de fotocatalisadores e outros. O espinélio de ferrita com fórmula geral de AFe_2O_4 ($A=Mn^{2+}$, Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , etc), existe em um arranjo cúbico de face centrada de oxigênio com os metais que habitam $1/8$ dos sítios tetraédricos e $1/2$ dos sítios octaédricos. A são sítios ocupados por íons metálicos (Yadav et al., 2019).

Os espinélios podem apresentar estrutura normal, com oito íons divalentes ocupando oito posições tetraédricas e 16 íons trivalentes ocupando 16 posições octaédricas. Quando os espinélios ocupam estrutura inversa, os íons estão dispersos de forma diferente, sendo oito íons ocupando oito posições octaédricas e os outros 16 íons de Fe^{3+} estão divididos em posições octaédricas e posições tetraédricas, sendo 8 cada uma, como mostra a Figura 5. As estruturas e morfologias dos óxidos de ferro estão diretamente ligadas às suas propriedades (Santos et al, 2019; Silva et al., 2015).

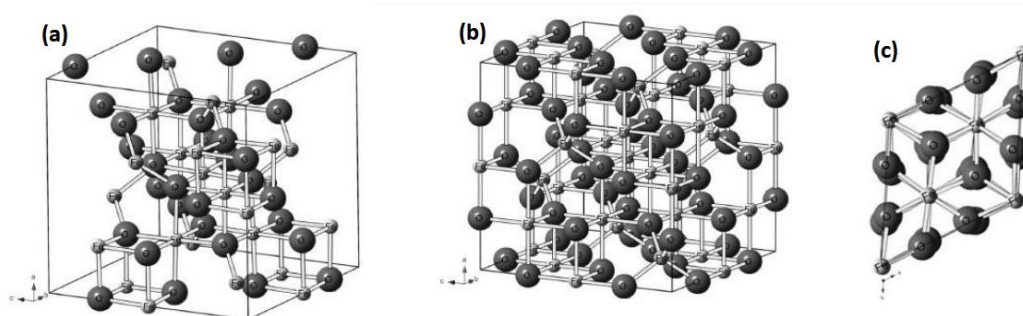
Figura 5 - Estrutura cristalina de um espinélio com simetria octaédrica (sítios B) e simetria tetraédrica (sítios A)



Fonte: NAKAGOMI, 2013.

Os óxidos de ferro podem existir de três formas diferentes (Figura 6), como magnetita (Fe_3O_4), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). A magnetita possui o magnetismo mais forte, devido à sua estabilidade e aos seus íons serem divalentes e trivalentes, sendo o mais utilizado como catalisador. A maghemita é uma mistura entre a composição da magnetita e de hematita, possuindo semelhanças entre ambas as estruturas. A hematita é composta por uma cela unitária hexagonal (Santos et al., 2019; Silva et al., 2015; Wu et al., 2015).

Figura 6 - Estrutura dos óxidos de ferro: (a) magnetita; (b) maghemita e (c) hematita



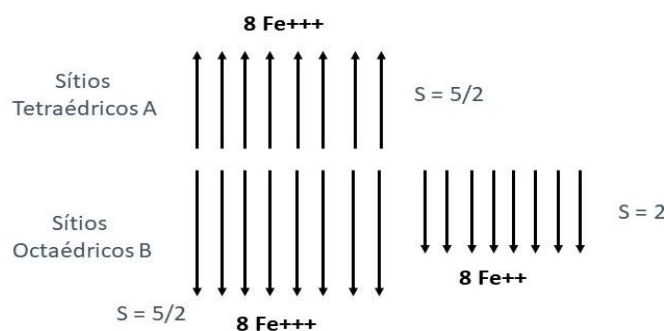
Fonte: Adaptado de Oliveira et al (2013).

Catalisadores formados por nanomagnetitas são considerados versáteis, visto que são fáceis de sintetizar e possuem superfície ativa para adsorção ou imobilização de metais e ligantes, além de sua propriedade magnética que permite a separação após a reação (Yang et al., 2011). A Tabela 4 mostra algumas propriedades magnéticas e físicas dos óxidos de ferro:

Tabela 4 - Propriedades dos óxidos de ferro magnetita, maghemita e hematita

Propriedades	Magnetita	Maghemita	Hematita
Forma molecular	Fe_3O_4	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Sistema cristalográfico	Cúbico	Cúbico ou tetraédrico	Hexagonal
Tipo de magnetismo	Ferrimagnético ou superparamagnético	Ferromagnético ou superparamagnético	Fracamente ferromagnético
Parâmetro reticular (nm)	$a = 0,8396$	$a = 0,8347$	$a = 0,5034$

A magnetita apresenta caráter ferrimagnético, onde seu momento magnético espontâneo é resultado de momentos magnéticos de direções antiparalelas de diferentes magnitudes. O momento magnético da magnetita é dado pelos íons Fe^{2+} , pois os momentos magnéticos dos íons Fe^{3+} se anulam uns aos outros (Figura 7) (Sampaio et al., 2018; Rivani et al., 2019).

Figura 7 - Esquema da configuração do momento magnético dos spins para os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} para a magnetita

Fonte: Adaptado de Callister (2013)

As interações dentro do espinélio ocorrem devido aos elétrons de oxigênio que estão entre os cátions, onde estes não têm contato direto, essas interações são chamadas de super-troca. Os íons de Fe^{3+} dos sítios tetraédricos A estão acoplados de forma antiparalela com os íons Fe^{3+} dos sítios octaédricos de B, fazendo com que eles se cancelem. Desta forma, o momento magnético é atribuído aos íons Fe^{2+} localizados no sítio B (Silva et al., 2019).

A magnetização da partícula depende da estrutura e das relações de interação de troca na rede. As interações na rede podem ser de três tipos: (A-O-A), (B-O-B) e (A-O-B), onde A são os sítios tetraédricos, B são os sítios octaédricos e O são as

espécies de oxigênio presentes. A distância entre os íons metálicos e o oxigênio irá definir a magnitude dessas interações. A interação mais forte é a A-O-B, a interação A-O-A tem força intermediária e a interação B-O-B é a mais fraca (Silva et al., 2019).

Espinélios do tipo inverso, como é o caso de óxidos de Co, Ni e Cu, por exemplo, e que apresentam configuração eletrônica d^7 , d^8 e d^9 , respectivamente, a contribuição de ferro dos sítios octaédricos cancelam a contribuição dos íons ferro nos sítios tetraédricos, sendo a única contribuição a dos cátions divalentes do sítio octaédrico. Em uma ferrita de manganês, por exemplo, sua configuração eletrônica d^5 , apresenta espinélios mistos (Zhu et al., 2021; Ponomar, 2023).

A estrutura química e a textura do catalisador a base de ferro são influenciadas e afetam as condições de reação (pH, a atividade sob irradiação ou ausência e reutilização). Partículas magnéticas de Fe_3O_4 como fonte em reações de Fenton ou foto-Fenton tem atraído grande interesse devido ao baixo custo, facilidade de recuperação (por meio de campo magnético) e reuso (Gonçalves et al., 2020). Pastrana-Martínez et al 2015, estudaram a degradação de um fármaco por foto-Fenton usando nanopartículas de óxido de ferro como catalisador. Os autores destacaram que a utilização de catalisador magnético facilita a recuperação via separação magnética e o reuso do material.

Zhao et al., (2020) avaliaram a utilização do catalisador $MnFe_2O_4/CeO_2/SnS_2$ magnético na degradação de corante via sistema foto-Fenton. Os resultados mostraram que o material apresenta excelente atividade fotocatalítica e desempenho via sistema foto-Fenton/luz solar simulada para a degradação do corante azul de metileno. Ainda destacam as propriedades magnéticas do material que faz com esse seja um promissor material para várias aplicações incluindo resolver problemas ambientais.

2.4 BIOCHAR (DERIVADO DO LODO DE ESGOTO)

Com o aumento populacional e da urbanização, surge o aumento de resíduos nas estações de tratamento de esgoto. Segundo o Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS), no Brasil, em 2022, 52,2% do esgoto passou por tratamento. Atualmente há uma variedade de tecnologias disponíveis para o tratamento de esgoto, sendo o processo biológico o mais utilizado nas ETEs no Brasil

(Gonçalves e Mol, 2021). Dentre os subprodutos gerados no tratamento, está o lodo de esgoto, um resíduo sólido, que deve seguir a Lei 12.305/2010 artigo 9º da Política Nacional de Resíduos Sólido (PNRS), que tem o objetivo a prevenção e a redução da geração de resíduos, além de incentivar a reciclagem e a reutilização (Brasil, 2017).

O lodo é um resíduo rico em matéria orgânica e nutrientes e pode ser reutilizável (Viçosi e Garcia, 2024; Zhao et al., 2023), na agricultura como fertilizante, devido a sua composição torna-se adequada para o desenvolvimento vegetal e recuperação de solos (Bittencourt et al., 2017), na indústria da construção civil, onde pode haver a recuperação do Fe_2O_3 , K_2O que podem ser substituídos em artefatos cerâmicos, também a presença de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 que apresentam características pozolânicas (materiais que reagem com cal e água para formar compostos cimentícios) (Veronese et al., 2021; Areias et al., 2017; Vaithiyasubramanian, 2022), na remoção de poluentes emergentes diversos em águas residuais, como produtos de higiene pessoal, reguladores endócrinos, produtos farmacêuticos, corantes, microplásticos, avaliando a capacidade de adsorção do biochar, obtido através do processo de pirólise do lodo de esgoto (Ortiz et al., 2020; Ganie et al., 2021; Choudhary e Philip, 2022; Zhao et al., 2023; Dong et al., 2023).

O biochar, material rico em carbono derivado da pirólise da biomassa, vem sendo cada vez mais utilizado como material adsorvente na remoção de poluentes em águas residuais além de ser um material ecologicamente correto (Dong et al., 2023; Jagadeesh e Sundaram, 2023; Feng et al., 2021). A produção de biochar abrange diversos processos termoquímicos, como gaseificação, aquecimento térmico, pirólise lenta e rápida (Ambaye et al., 2020; Manyuchi et al., 2018).

A temperatura de pirólise é fundamental dependendo do tipo de finalidade, como num processo de adsorção do biochar para poluentes orgânicos. A liberação de substâncias voláteis pode provocar um aumento na estrutura dos poros e aumentar a área superficial do material, aumentando assim a capacidade de adsorção do biochar (Cheng et al., 2022). A vantagem da pirólise do lodo na redução da poluição por metais pesados mostra-se mais eficaz em temperaturas inferiores a 600°C , no entanto temperaturas maiores resultam em áreas de superfície maior (Chen et al., 2020; Zhao et al., 2023; Patel et al., 2020). A finalidade da pirólise do lodo de esgoto é garantir a eliminação de resíduos de uma forma segura e econômica (Silva et al., 2022). Quando

usado para remoção de poluentes na água, o valor de pH também pode ter influência na superfície do biochar, assim como seu grau de aromatização (Khan et al., 2020).

A adsorção do biochar está relacionada à polaridade dos anéis aromáticos presentes nos poluentes orgânicos, as interações π - π são geralmente mais intensas entre os hidrocarbonetos aromáticos de polaridades opostas e mais fraca com aqueles que apresentam polaridades semelhantes, exercendo influência no processo de adsorção (Qian et al., 2014). Uma alta concentração de biochar pode melhorar significativamente a remoção de poluentes, melhorando a área superficial, no entanto, seu excesso pode causar aglomeração inibindo locais de ligação, diminuindo a capacidade de adsorção do biochar (Chen et al., 2011; Zhang et al., 2019).

O biochar modificado, afeta a superfície dos grupos funcionais dos poluentes, conferindo maior capacidade de adsorção de poluentes, com maior área de superfície volume total de poros e maior capacidade de sorção de poluente orgânicos, como mostra o trabalho de Tao et al., 2019, com biochar modificado com dióxido de manganês e o trabalho de Shen et al., 2020, que produziu biochar de chá modificado com MnCeOx melhorando sinergicamente a absorção de poluentes na água e promovendo oxidação do material. Estudos mostram que a heterojunção de biochar com fotocatalisadores pode aumentar sua capacidade de degradar poluentes em ambientes aquáticos e melhorar a sensibilidade e atividade fotocatalítica (Bartoli et al., 2023).

2.5 HETEROJUNÇÕES

Com o objetivo de melhorar a eficiência do fotocatalisador algumas modificações podem ser realizadas na estrutura cristalina com o intuito de reduzir o *band gap*. Uma técnica que apresenta bons resultados e melhora a eficiência do catalisador é a realização da dopagem de espécies químicas metálicas que reduzem o *band gap*, pois, são gerados novos níveis de energia na banda de condução e valência. Tal redução faz com que aumente o comprimento de onda e, assim, diminua a energia necessária para excitar o elétron na banda de valência (Dozzi et al., 2013). A dopagem utilizando um íon metálico minimizam a recombinação do par elétron/h⁺, assim como há o aumento da formação de radicais hidroxila (Gao et al., 2023).

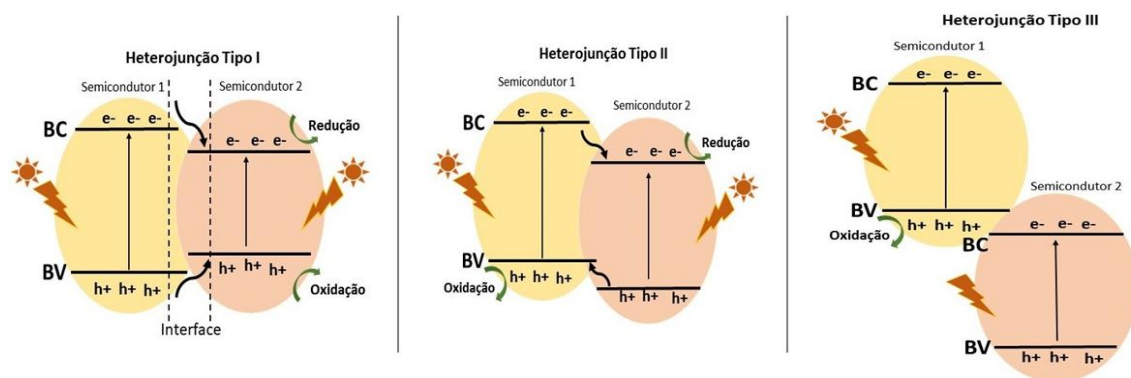
Uma alternativa, é a formação de heterojunções, onde materiais com diferentes composições ou estruturas no estado sólido, dividem a mesma interface. O comportamento das heterojunções de semicondutores depende da afinidade eletrônica, das posições de BC e BV e do *band gap* do semicondutor (Silva et al., 2017; Bueno et al., 2019).

O tipo de heterojunção, resultado da combinação de diferentes semicondutores, depende de sua característica eletrônica e do sentido da migração de cargas na interface dos materiais, que ocorre pela diferença de energia gerada nas bandas de condução e valência de cada semicondutor. As heteroestruturas podem ser classificadas em 3 tipos: Tipo I, Tipo II e Tipo III (Figura 8):

Na heteroestrutura do Tipo I, a banda de condução e a banda de valência do semicondutor são superiores e inferiores, respectivamente. Sendo assim, quando há irradiação da luz, as espécies e^- e h^+ se acumulam na BC e BV do semicondutor com menor energia (E_g). Por eles se acumularem no mesmo semicondutor, estes não conseguem ser separados, portanto, essa heterojunção não é adequada na aplicação de fotocatalise. Na heteroestrutura do Tipo II, a migração das cargas geradas pela fotólise ocorre em sentidos opostos, ou seja, as espécies e^- são acumulados em um semicondutor e as espécies h^+ são acumulados no outro semicondutor. Os níveis de BC e BV de um dos semicondutores são maiores que os níveis correspondentes no outro semicondutor. Desta forma, os elétrons fotogerados são transferidos para o semicondutor de menor nível, enquanto as lacunas fotogeradas migram ao semicondutor de maior nível sob a irradiação de luz, revertendo-se em uma separação espacial do par elétron-lacuna. As reações de redução e oxidação que ocorrem no semicondutor de menor nível tem a capacidade reduzida, porque essas reações ocorrem no semicondutor de menor nível, com menor potencial de redução, e no semicondutor de maior nível com menor potencial de oxidação. A separação espacial impede a rápida recombinação das cargas fotogeradas, portanto, as posições adequadas para as bandas de condução e valência atuam como sequestradores das espécies e^- e h^+ , deixando que estas possam reagir separadamente. Na heterojunção do Tipo III há semelhança na sua estrutura com a do Tipo II, no entanto, o *band gap* entre os semicondutores é muito extremo. Dessa maneira, não há sobreposição, e assim a migração elétron-lacuna e a separação entre os semicondutores não podem

ocorrer, tornando-a inadequada para separação do par elétron-lacuna (Bueno et al., 2019, Low et al., 2017; Sonu et al., 2019).

Figura 8 - Esquemas das heterojunções Tipo I, Tipo II e Tipo III na separação dos pares elétron-lacuna



Fonte: A autora (Adaptado de LOW et al, 2017)

Analisando os três tipos de heterojunção, fica evidente que a do Tipo II é a mais eficaz para ser usada no aumento da atividade fotocatalítica, devido à sua estrutura que permite a separação espacial de pares elétron-lacuna (Lopes et al., 2015; Low et al., 2017).

Vários trabalhos na literatura mostram que estes materiais são bastante favoráveis para a utilização como catalisadores no tratamento de resíduos. Assim, o desenvolvimento de novos materiais que melhorem o desempenho dos processos modernos de tratamento de resíduos e que minimizem o impacto ambiental são de extrema importância. Ainda, trazendo alternativas para projetar estações de tratamento de águas residuais que exigem o mínimo de energia para sua operação através do uso de energias alternativas, equipamentos e processos mais eficientes.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVOS GERAIS

Sintetizar, caracterizar e aplicar materiais a base de óxidos metálicos e de carbono, como catalisadores, em processos de tratamento de resíduos via POA e que possam ser ativados (ou não) por luz na região do espectro visível.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Sintetizar espinélios magnéticos do tipo AFe_2O_4 ($A = Cu, Mn, Ni, Zn, \text{etc.}$);

Sintetizar o semicondutor nitreto de carbono amorfo (g-CN_x) e utilizá-lo para ancorar íons de Fe^{3+} na sua estrutura;

Sintetizar materiais compósitos envolvendo o g-CN_x com os espinélios magnéticos;

Sintetizar materiais a base de carbono e derivados da biomassa ou dos subprodutos do processo de tratamento de água (como o lodo de esgoto);

Caracterizar os materiais utilizando diversas técnicas tais como difratometria de raios X (DRX), espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX), espectroscopia de absorção vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG), Potencial Zeta (PZ), espectroscopia de UV-Vis.

Avaliar e comparar a aplicação dos materiais como catalisadores em reações fotocatalíticas e utilizando oxidantes tais como persulfato e peróxido de hidrogênio na degradação dos compostos de relevância ambiental (fármacos e corantes);

Calcular os custos de energia elétrica na etapa terciária do tratamento de águas residuais;

Propor um mecanismo radicalar de degradação utilizando sequestradores;

Otimizar o sistema de maior desempenho na degradação dos compostos tartrazina e cafeína via planejamento fatorial de experimentos

Identificar produtos de transformação e propor mecanismo de degradação via cromatografia líquida de alta eficiência e espectrofotômetro de UV-Vis.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 REAGENTES

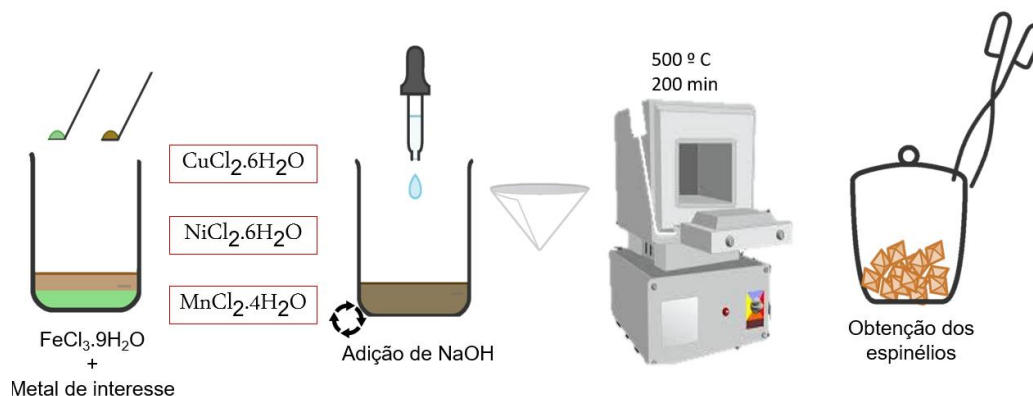
Cloreto de ferro III ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Dinâmica); Cloreto de níquel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Dinâmica); Cloreto de cobre ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Dinâmica); Cloreto de manganês ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Dinâmica); Ureia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, Dinâmica); Álcool etílico absoluto ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Sigma Aldrich, 99,5%); Corante alimentício Tartrazina; Cafeína; Ácido sulfúrico (H_2SO_4 , Neon); Hidróxido de sódio (NaOH , Neon); Persulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, Dinâmica); Álcool isopropílico ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, Êxodo Científica); Ácido etilenodiamino tetraacético EDTA – sal dissódico ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Êxodo Científica); Ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, Êxodo Científica).

4.2 SÍNTESE DE ESPINÉLIOS MAGNÉTICOS

A síntese dos espinélios magnéticos, NiFe_2O_4 , CuFe_2O_4 e MnFe_2O_4 , foi realizada através do método de precipitação química seguida de calcinação em mufla convencional e em atmosfera ambiente, como mostra o esquema da Figura 9.

Inicialmente, diluiu-se cloreto de ferro III ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e outros metais como o cloreto de cobre, manganês e níquel, dependendo do sólido desejado. Em seguida gotejou-se lentamente, sob agitação lenta, o hidróxido de sódio (NaOH) 2 mol L^{-1} para precipitação. Após 24 horas de espera para completa precipitação, retirou-se o sobrenadante e lavou-se a amostra com água ultrapura para completa remoção do sódio presente. Em seguida a mistura foi colocada em mufla convencional à 500°C por 200 minutos para obtenção dos espinélios magnéticos. Esta metodologia foi adaptada de Mutasim (2015) e Scapim et al (2017).

Figura 9 - Esquema de síntese da obtenção dos espinélios magnéticos obtidos pelo método da co-precipitação



Os espinélios obtidos foram verificados através de um ímã de neodímio mostrando sua propriedade magnética (Figura 10):

Figura 10 - Espinélio de níquel com propriedades magnéticas verificadas através de um ímã de neodímio



Fonte: A autora

4.3 SÍNTESE DO NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO (g-CNX)

A síntese do nitreto de carbono grafítico foi baseada no método de policondensação térmica do precursor rico em nitrogênio (ureia). Pesou-se 10 gramas de ureia, em seguida colocou-se em um cadinho e levou-se a mufla, onde foi aquecida à temperatura de 550°C por 120 minutos. Após esse tempo, obteve-se uma solução em pó extremamente fina com coloração amarelo claro. A Figura 11 mostra um esquema da síntese realizada para obtenção do g-CNx (Oh et al., 2020).

Figura 11 - Esquema de síntese da obtenção do nitreto de carbono grafítico obtido pelo método da policondensação térmica



4.4 SÍNTESE DOS COMPÓSITOS DE g-CN_x COM OS ESPINÉLIOS MAGNÉTICOS

Ensaio de degradação testando os três espinélios magnéticos foram estudados a fim de se obter aquele com maior eficiência na degradação do poluente. Após os testes, a ferrita NiFe_2O_4 foi escolhida como àquela que apresentou a melhor performance.

Na sequência, realizou-se a heterojunção com o g-CN_x / biochar em proporções de massa diferentes para obtenção dos compósitos, o $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CN}_x$ e $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{biochar}$. A metodologia foi adaptada de Liu et al (2018) e Da Silva et al (2017). O esquema da síntese das heterojunções é mostrado na Figura 12.

Em um banho de ultrassom, determinadas quantidades de g-CN_x / biochar e de NiFe_2O_4 foram dispersos utilizando 15 mL de água ultrapura e 15 mL de álcool etílico, com pH em aproximadamente 6. Houve dispersão por aproximadamente 1 hora, utilizando um ultrassom, onde observou-se uma completa homogeneização. Em seguida, a amostra foi mantida por 12 horas em estufa na temperatura de 80°C para completa secagem. Após seca, a amostra foi macerada e calcinada por 120 minutos a 200°C.

Figura 12 - Esquema de síntese da obtenção das heterojunções de NiFe_2O_4 e g-CN_x



Para avaliar a eficiência de degradação de cada compósito separadamente (g-CN_x / biochar e NiFe_2O_4) e da mistura das quantidades de massa destes, diferentes proporções foram realizadas, como mostra a Tabela 5:

Tabela 5 - Porcentagem em massa em diferentes proporções de espinélio, nitreto de carbono e as heterojunções

Experimento	NiFe₂O₄ (% em massa)	g-CN_x / biochar (% em massa)
1	100	0
2	75	25
3	50	50
4	25	75
5	0	100

4.5 SÍNTESE DOS COMPÓSITOS DERIVADOS DE LODO DE ESGOTO (BIOCHAR)

O biochar foi sintetizado por pirólise a partir do lodo de esgoto coletado da Estação de Tratamento de Esgoto Gertrudes, da cidade de Ponta Grossa – PR, a partir de digestão anaeróbica, tratamento UASB e filtro biológico e decantadores. O lodo foi seco a 100°C em estufa por 3 horas, em seguida calcinado em mufla convencional, e o pó obtido foi então pirolisado a 550°C por 120 minutos para obtenção do biochar, tornando-se fonte de carbono e podendo substituir o g-CN_x nas heterojunções.

4.6 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL DOS SEMICONDUTORES

As caracterizações foram realizadas para os materiais obtidos nas sínteses, o CuFe₂O₄, MnFe₂O₄, NiFe₂O₄, g-CN_x, as heterojunções obtidas da mistura dos compostos de NiFe₂O₄ e g-CN_x e NiFe₂O₄ e biochar (lodo de esgoto) e suas heterojunções.

4.6.1 Difractometria de Raios X (DRX)

O difratômetro utilizado foi o Rigaku modelo Ultimate IV pertencente ao Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU) da Universidade Estadual de

Ponta Grossa. As condições experimentais utilizadas nas análises foram 1°/s para velocidade, passo de 0,02 graus, ângulo de varredura de 3° a 110°.

4.6.2 Espectrometria da Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de espectroscopia da região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) de marca Shimadzu IR Prestige 21, foram realizadas no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU) da Universidade Estadual de Ponta Grossa. A faixa utilizada para análise foi de 400-4000 cm^{-1} , número de scans 64 e resolução de 4 cm^{-1} .

4.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG) e Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura foi obtida através de um microscópio eletrônico de alta resolução modelo Mira 3, da Tescan, pertencente ao Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU) da Universidade Estadual de Ponta Grossa. As condições utilizadas foram de 15 kV para tensão e corrente de 98 mA. As imagens tiveram ampliações originais de 10 e 35 mil vezes. As amostras foram recobertas com liga de Au. A determinação da porcentagem dos compostos presentes nas amostras analisadas, foi determinado por meio da espectroscopia de energia dispersiva acoplado ao microscópio eletrônico de varredura por efeito de campo (EDS-FEG), onde realizou-se uma análise qualitativa da composição química dos componentes estudados.

4.6.4 Espectroscopia de fluorescência de Raios X (FRX)

As amostras para a análise de FRX foram preparadas na forma de pó. As medidas foram obtidas por meio de um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda sequencial da Philips/Panalytical modelo PW

2400, operando com fonte de raios X de Rh e potência de 3 kW. A análise foi realizada pelo CLABMU na Universidade Estadual de Ponta Grossa.

4.6.5 Espectroscopia na Região do Ultravioleta-visível (UV-vis) e Cálculos de Bandgap

Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível (200-800 nm) foram obtidos em espectrofotômetro (Varian – Cary 50) do C-LABMU da Universidade Estadual de Ponta Grossa, utilizando cubetas de quartzo de 1 cm de caminho ótico, e condições de tipo de espectro como reflectância e tipo de análise Scan.

Os cálculos de *bandgap* das amostras foram realizados através dos resultados de reflectância difusa, por meio da equação de Tauc Plot utilizando a equação (16) e (17):

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (16)$$

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^2 \quad (17)$$

Onde, α é o coeficiente de absorção ótica, $(h\nu)$ é a energia do fóton de um elétron quando está sendo excitado da banda de valência para a banda de condução, A é uma constante, E_g é a energia de *bandgap*, o coeficiente $\frac{1}{2}$ é uma constante utilizada para *bandgap* indireto (15) e o coeficiente 2 é para o *band gap* direto (16) (Adaptado de Liu, 2016).

4.6.6 Análise de Potencial Zeta e Ponto de Carga Zero

A análise de Potencial Zeta foi utilizada para determinação das cargas superficiais dos semicondutores em diferentes valores de pH e para determinar o pH do ponto isoelétrico. O potencial zeta é um indicador de interação entre as partículas e, portanto, de estabilidade. O equipamento utilizado para determinação das amostras foi o Zetasizer Nano Zs90 (Malvern) do C-LABMU na Universidade estadual de Ponta Grossa.

Para as análises 0,025 g de amostra (NiFe_2O_4) foram dispersas em 5 mL de água ultrapura, com valores de pH ajustados de 2 a 12, utilizando soluções de NaOH 1 mol L⁻¹ (para valores de pH > 7) e HCl 1 mol L⁻¹ (para valores de pH < 7). As

dispersões ficaram em repouso por 24 horas, e em seguida foi medido o pH novamente utilizando um pHmetro. O ponto de carga zero foi então determinado pela variação de pH (Adaptado de Freitas et al., 2015).

4.6.7 Análise de adsorção-dessorção de N₂

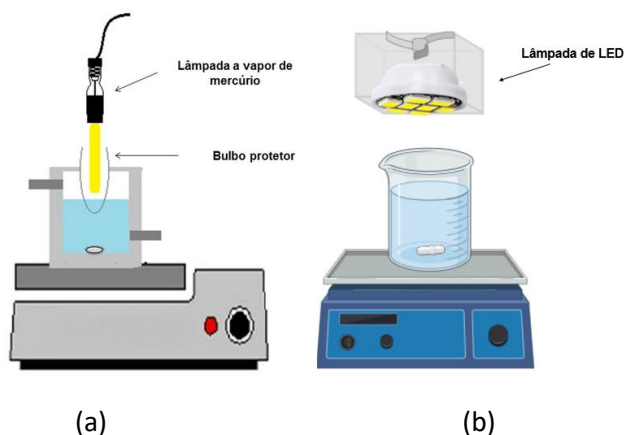
A área de superfície foi analisada por meio de adsorção-dessorção de N₂ realizada a 77 K com desgaseificação a vácuo por 180 minutos (BET: Quantachrome TouchWin) usando o método Brunauer, Emmett e Teller (BET) e Langmuir.

4.7 ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO DA TARTRAZINA E CAFEÍNA

Para os estudos de degradação do tartrazina e cafeína, foram realizados ensaios de fotólise, fotocatalise e adsorção. Para isso utilizou-se um reator fotoquímico de bancada com capacidade de 250 mL com sistema de refrigeração para manter a temperatura em torno de 25 °C.

A radiação utilizada foi através de uma lâmpada de mercúrio (125 W de baixa pressão) com faixa de emissão de 200 a 600 nm. Utilizou-se bulbo de vidro para a realização dos ensaios de degradação da TTZ e cafeína, (Figura 13a) e somente para os ensaios de degradação com a heterojunção contendo ferrita de níquel e biochar foi utilizada uma lâmpada de LED visível de 50 W com faixa de emissão de 300 a 700 nm (Figura 13b).

Figura 13 - Reator fotoquímico utilizado para ensaios de degradação de fotocatalise e fotólise com (a) lâmpada de vapor de mercúrio e (b) lâmpada de LED



Fonte: A Autora

Os ensaios de fotólise (solução do corante tartrazina/cafeína + luz), fotocatalise (solução do corante tartrazina/cafeína + semicondutor + luz) e adsorção (solução do corante + escuro), foram realizados utilizando-se 200 mL de solução do corante tartrazina de concentração 50 mg L^{-1} e de cafeína de concentração 1 g L^{-1} com valores de pH em torno de 6. Variou-se também as concentrações dos espínélios utilizados.

Para os ensaios de adsorção foram realizados de forma similar, porém sem a presença de luz, portanto, a solução foi mantida no escuro durante todo o tempo.

Para a tartrazina, em determinados tempos as alíquotas foram retiradas e filtradas com o objetivo de separar o semicondutor (pó) da solução, em seguida monitoradas através do espectrofotômetro Varian Cary 50 para verificar as bandas de absorção correspondentes aos grupos cromóforos (430 nm) e agrupamentos aromáticos (260 nm), presentes no corante tartrazina. A porcentagem de remoção foi calculada utilizando-se da equação (18)

$$\% \text{ de remoção de Tartrazina} = \frac{(A_o - A)}{A_o} \times 100 \quad (18)$$

Onde, A_o é a absorbância inicial e A é a absorbância final medida no comprimento de onda de 260 nm e 430 nm.

A técnica de CLAE consiste na separação dos analitos que compõem as amostras, quantificando-as e identificando os picos e comparando a área destes. Há uma fase estacionária (sólida) e uma fase móvel (líquida), que é impulsionada por bombeamento pela fase estacionária. Fatores físico-químicos irão influenciar na interação do analito com as fases estacionária e móvel, volume de injeção, temperatura, coluna. A CLAE é a técnica mais utilizada em determinações de

xantinas, como a cafeína. O método de fase móvel polar foi utilizado, constituído pela mistura de água e acetonitrila em diferentes proporções (Malviya et al., 2010). Para a cafeína, foram preparadas soluções de 1 g L⁻¹, com acetonitrila e água (ACN:H₂O 25:75% v/v) em pH 6-7. Para avaliação da degradação, em determinados tempos as alíquotas eram retiradas e filtradas, em filtro de seringa PTFE 0,22µm com diâmetro de 25 mm para serem analisadas em cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE), o equipamento utilizado é do modelo Shimadzu, Prominence, com coluna C18/Shim pack VP ODS (150 x 4.6 mm I.D.), injeção de 20 µL, fluxo de corrida de 0,8 mL min⁻¹, temperatura de 40°C, tempo de corrida de 5 min e comprimento de onda 273±4 nm, característico da molécula de cafeína (Adaptado de Aquino et al., 2004). Além da degradação utilizando lâmpada de vapor de mercúrio, também se utilizou lâmpada de LED na região do visível para avaliação da capacidade de degradação da cafeína através do material obtido entre a ferrita de níquel e o biochar derivado do lodo de esgoto.

4.7.1 Planejamento fatorial de experimentos

Para encontrar a maior eficiência de degradação da Tartrazina, avaliou-se a influência das variáveis no experimento a fim de encontrar a melhor condição, realizando um planejamento de experimentos do tipo Doehlert com triplicata no ponto central. As variáveis estudadas foram duas, sendo o pH da solução e a quantidade de fotocatalisador a ser utilizada na degradação. A análise estatística foi realizada com o auxílio do programa Statistica 13.0. O número total de experimentos foi de 9, como mostra a Tabela 6 com a matriz experimental:

Tabela 6 - Fatores e níveis com a melhor condição monitorada por UV-vis. Tempo de reação: 30 min

Ensaio	Variáveis		Variáveis em seus níveis codificados	
	pH	Concentração (g L ⁻¹)	pH	Concentração (g L ⁻¹)
1.1	7	1	0	0
1.2	7	1	0	0
1.3	7	1	0	0
2	10	1	1	0
3	8,5	1,5	0,5	0,866
4	3	1	-1	0
5	5	0,5	-0,5	-0,866
6	8,5	0,5	0,5	-0,866
7	5	1,5	-0,5	0,866

4.7.2 Estudos cinéticos

Os estudos cinéticos para degradação da Tartrazina na fotólise e fotocatalise foram calculados utilizando que modelo de Langmuir-Hinshelwood, onde determinou-se a ordem das reações conforme os modelos de ordem zero, primeira ordem, pseudo-primeira ordem e segunda ordem.

A partir dos estudos cinéticos é possível prever a velocidade de reação, relacionando com a absorvância. Os modelos são apresentados na tabela 7:

Tabela 7 - Ordem de reação relacionando absorvância e tempo para os modelos de ordem zero, primeira ordem, pseudo-primeira ordem e segunda ordem

Modelos	Relação Absorvância vs Tempo
Ordem zero	$A = A_0 - kt$
Primeira ordem	$\ln A = \ln A_0 - kt$
Pseudo-primeira ordem	$\ln [A/A_0] = kt$
Segunda ordem	$1/A = 1/A_0 + kt$

onde, A é a absorvância, t o tempo e A_0 a absorvância inicial da solução de corante Tartrazina. A partir de cada representação gráfica dos modelos, obtemos uma reta com inclinação igual a k (constante de velocidade) e coeficiente de correlação (R^2), sendo que o maior valor deste último irá determinar a ordem da reação estudada.

4.7.3 Reuso dos fotocatalisadores

O reuso dos fotocatalisadores foi estudado utilizando as mesmas condições descritas para os testes catalíticos. Os testes foram feitos para o NiFe_2O_4 e para a heterojunção 75:25% $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CNx}$, por serem os catalisadores que apresentam propriedades magnéticas e, desta forma, facilita seu reuso. Após o tempo de reação, a solução restante com o catalisador ficava em repouso por 24 horas para máxima decantação, com um ímã próximo ao recipiente, desta forma a recuperação era mais eficiente. Como o espinélio utilizado apresenta um campo magnético, com a ajuda de um ímã de neodímio, o catalisador era atraído para a parede do recipiente, onde era feito a sua recuperação, o material que ficava em solução era centrifugado para máximo aproveitamento. Em seguida, o catalisador ficava em estufa por 2 horas para completa remoção da umidade e ser utilizado novamente. Como os fotocatalisadores

utilizados são em pó, uma quantidade de massa é perdida durante o processo, na retirada dos tempos das alíquotas para monitoração e no processo de recuperação também.

4.7.4 Estudo das espécies ativas na reação

Para a detecção das espécies ativas no meio, utilizou-se o álcool isopropílico (AIP) 5 mmol L⁻¹ para inibição do radical hidroxila (HO[•]), ácido ascórbico (AAS) 5 mmol L⁻¹ para inibição do radical superóxido (O₂^{•-}) e etilenodiaminotetraacético (EDTA) 5 mmol L⁻¹ para inibir a ação da lacuna (h⁺). (Adaptado de Teixeira et al., 2019 e Ji et al., 2012).

Esses inibidores foram colocados na solução com o corante tartrazina antes de ocorrer a degradação para avaliar sua eficiência na presença de cada inibidor, podendo assim determinar as espécies ativas no meio.

4.7.5 Determinação de peróxido de hidrogênio residual

A concentração de H₂O₂ foi avaliada através do método colorimétrico, baseado na metodologia proposta por Nogueira et al., 2007. O peróxido de hidrogênio reage com vanadato de amônio, em meio ácido, levando à formação de peroxovanádio, de cor avermelhada, que absorve no comprimento de onda de 446 nm.

4.7.6 Determinação de Fe²⁺, Fe³⁺ e Fe total

As concentrações de Fe²⁺ e Fe³⁺ foram determinadas através de espectroscopia utilizando a metodologia proposta por APHA3500, 1995, fundamentada na complexação do Fe²⁺ e o-fenantrolina. O teor de Fe²⁺ é encontrado diretamente e o teor de Fe³⁺ é determinado após a redução de hidroquinona. Os íons ferrosos reagem com a o-fenantrolina e formam um composto de cor avermelhada que pode ser medido por espectrofotometria em 508 nm.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

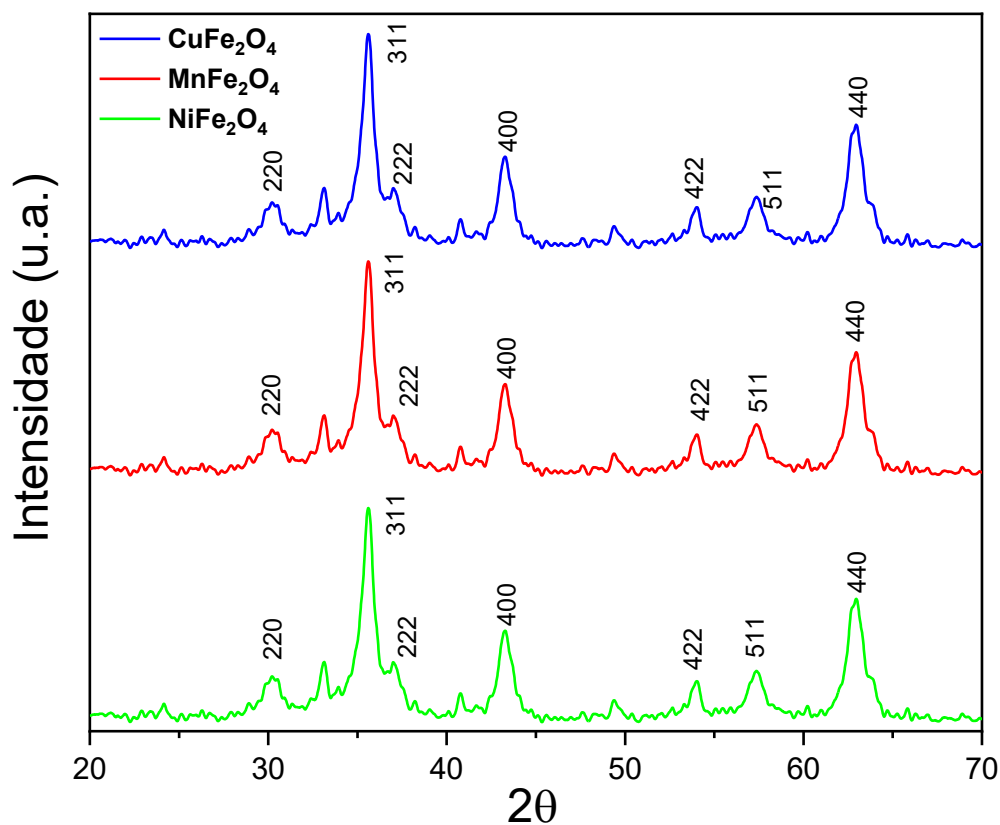
5.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL DOS SEMICONDUTORES CuFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 E g-CN_x

5.1.1 Difratometria de Raios X (DRX)

A difratometria de raios X é utilizada para identificar as fases e caracterização do produto obtido mediante determinação das distâncias interplanares e intensidades relativas dos picos de difração, característicos de cada composto. Neste trabalho realizou-se a caracterização dos semicondutores estudados, o CuFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 e g-CN_x.

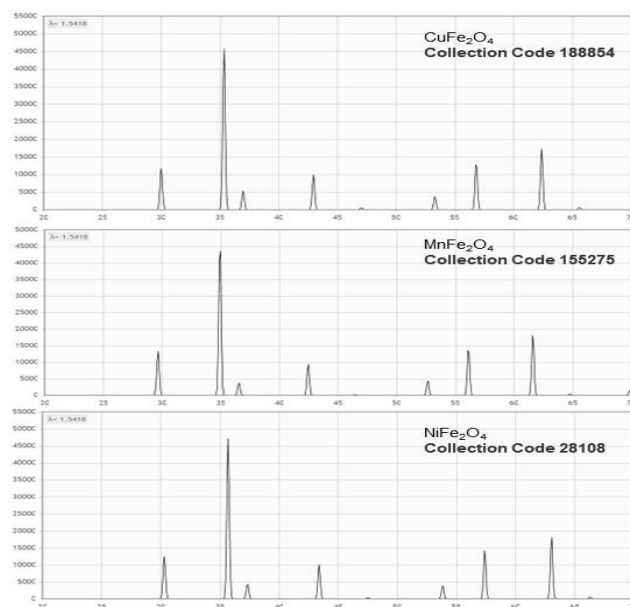
Os espinélios obtidos a partir das ferritas magnéticas são mostrados na Figura 14:

Figura 14 – Difratogramas de raios X das amostras de (a) CuFe_2O_4 , (b) NiFe_2O_4 e (c) MnFe_2O_4



Os difratogramas foram comparados com dados cristalográficos de outros estudos e com a base de dados de estruturas cristalinas ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) (Figura 15):

Figura 15 - Fichas catalográficas do DRX retirados da base de dados (ICSD)



O difratograma de CuFe₂O₄ apresenta picos de difração característicos em ângulos 2θ de 30°, 35,4°, 37°, 43°, 53,3°, 56,8° e 62,4° referentes aos planos cristalográficos (220), (311), (222), (400), (422), (511) e (440), respectivamente. A caracterização realizada utilizando difração de raios X indicou que o material sintetizado tem estrutura do tipo espinélio, com sistema de cristal cúbico encontrados na base de dados do ICSD sob o código 188854. O pico de reflexão mais intenso (311) foi observado em 35,4° que é o pico característico da fase espinélio, o parâmetro de rede encontrado foi de 8,3875 Å. O CuFe₂O₄ é um composto ferrimagnético e devido ao seu longo alcance de arranjos e sua orientação dos momentos magnéticos pode contribuir para as intensidades de alguns picos na difração (Balagurov et al., 2013; Amir et al., 2019; Karim et al., 2020; Palma et al., 2013; Peymanfar et al., 2018).

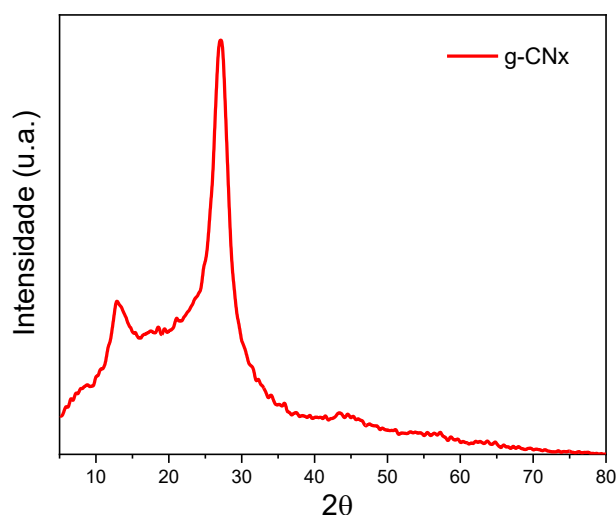
O difratograma de MnFe₂O₄ apresenta picos de difração característicos em ângulos 2θ de 29,7°, 35°, 36,6°, 42,5°, 52,7°, 56,1° e 61,6° referentes aos planos cristalográficos (220), (311), (222), (400), (422), (511) e (440), respectivamente. A caracterização indicou que o material sintetizado tem estrutura do tipo espinélio parcialmente invertido, com sistema de cristal cúbico encontrados na base de dados do ICSD sob o código 155275. O pico de reflexão mais intenso (311) foi observado

em 35° que é o pico característico da fase espinélio, o parâmetro de rede encontrado foi de 8,513 Å (Wende et al., 2006; Kareem et al., 2014; Nica et al., 2020; Rashmi et al., 2017).

O difratograma de NiFe_2O_4 apresenta picos de difração característicos em ângulos 2θ de $30,3^\circ$, $35,7^\circ$, $37,3^\circ$, $43,4^\circ$, $53,9^\circ$, $57,4^\circ$ e $63,1^\circ$ referentes aos planos cristalográficos (220), (311), (222), (400), (422), (511) e (440), respectivamente. Os resultados indicam que o material sintetizado tem estrutura do tipo espinélio invertido, com sistema de cristal cúbico encontrados na base de dados do ICSD sob o código 28108. O pico de reflexão mais intenso (311) foi observado em $35,7^\circ$ que é o pico característico da fase espinélio, o parâmetro de rede encontrado foi de 8,338 Å (Bezerra et al., 2010; Priyadharsini et al., 2009; Cherpín et al., 2021).

O difratograma do nitreto de carbono grafitico (g-CN_x) (Figura 16) apresenta picos característicos de difração localizados no ângulo 2θ de $12,8^\circ$ (100), correspondente às unidades de tri-s-triazina presentes na estrutura do nitreto de carbono grafitico. E $27,5^\circ$ do plano cristalográfico (002) característico do empilhamento de camadas em sistemas aromáticos conjugados, ou seja, empilhamento das lamelas compostas por sistemas aromáticos conjugados, semelhantes ao grafite (Ghanbari et al., 2017; Karimi-Narazabad et al., 2017; Azizi-Toupkanloo et al., 2019).

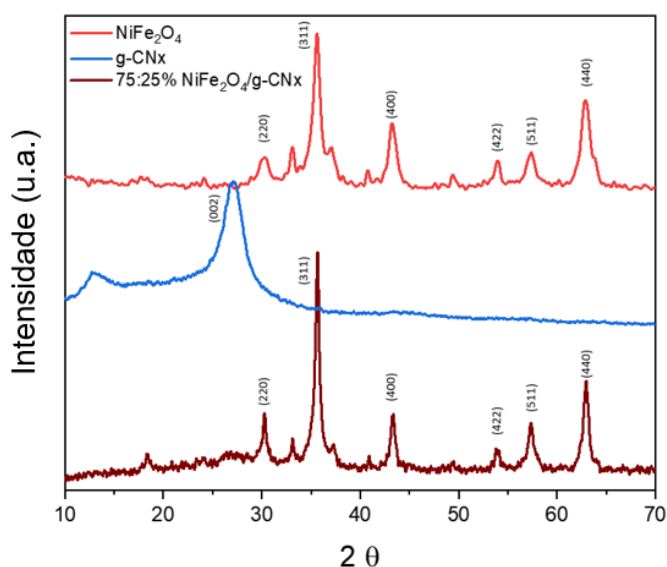
Figura 16 - Difratograma do g-CN_x



A Figura 17 mostra a comparação dos difratômetros de raios X dos três materiais estudados e utilizados nas posteriores degradações. A heterojunção apresenta predominantemente os picos de ferrita, sendo que os picos do g-CN_x não

são detectados. Isso provavelmente por conta da menor quantidade, mas também pela maior cristalinidade da ferrita.

Figura 17. Difratograma com comparação entre NiFe_2O_4 , g-CN_x e 75:25% $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CN}_x$

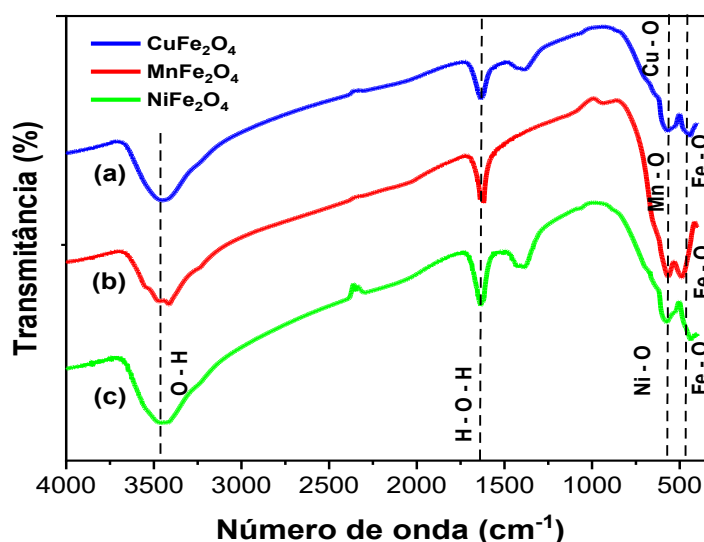


5.1.2 Espectrometria da Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR evidenciam a presença de grupos funcionais presentes nas estruturas de uma substância, podendo assim identificar um composto.

Os espectros FTIR obtidos dos espinélio de CuFe_2O_4 , MnFe_2O_4 e NiFe_2O_4 estão representados nas Figuras 18a, 18b e 18c, respectivamente.

Figura 18 - Espectros de FTIR das amostras (a) CuFe_2O_4 , (b) MnFe_2O_4 e (c) NiFe_2O_4



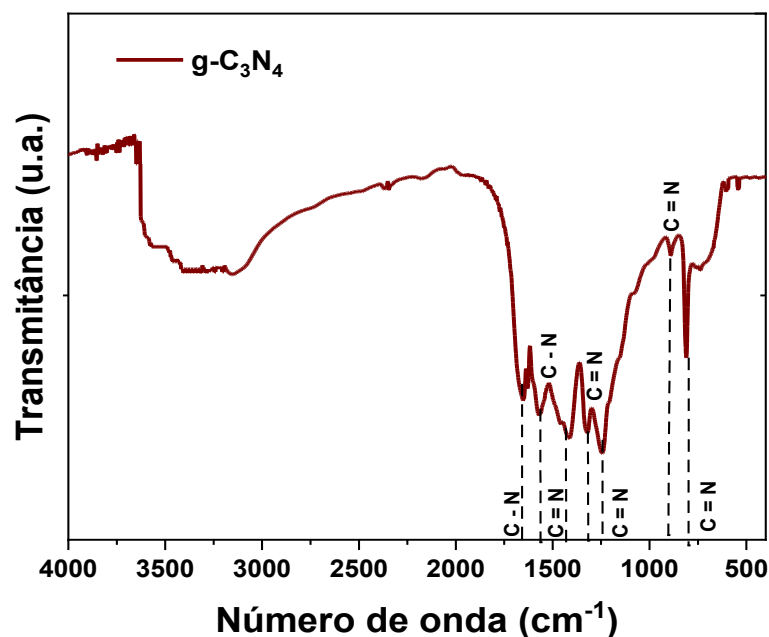
Para o CuFe_2O_4 foram identificadas bandas características relacionadas às vibrações de estiramento O – H da água intersticial em 3430 cm^{-1} , este alongamento demonstra a existência de moléculas de água adsorvidas à superfície de nanomateriais sintetizados, e para banda em 1636 cm^{-1} deve-se à deformação angular de H – O – H. A banda em 567 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação Cu – O, a frequência atribuída em 485 cm^{-1} é características das vibrações de Fe – O (Yousefi et al., 2013; Zeynizadeh et al, 2018; Cunha et al., 2012; Zipare et al., 2015).

Para o MnFe_2O_4 foram também identificadas bandas semelhantes às das ferritas de cobre e níquel para o manganês. As vibrações de estiramento O – H são observadas em 3430 cm^{-1} , e a banda em 1636 cm^{-1} corresponde à deformação angular em H – O – H. a banda em 567 cm^{-1} corresponde ao estiramento de ligação Mn – O, e a frequência em 485 cm^{-1} é característica das vibrações de Fe – O. As bandas entre 485 e 567 cm^{-1} observados em todos os espinélios estudados neste trabalho, correspondem às vibrações intrínsecas de estiramento metal-oxigênio que se encontram nos sítios octaédricos e tetraédricos, respectivamente. (Zeynizadeh et al, 2018; Cunha et al., 2012; Zipare et al., 2015).

Para o NiFe_2O_4 foram identificadas bandas características bem semelhantes às das ferritas de cobre e manganês. O estiramento O – H é observado em 3430 cm^{-1} , e a banda em 1636 cm^{-1} corresponde à deformação angular em H – O – H. a banda em 567 cm^{-1} corresponde ao estiramento de ligação Ni – O, e a frequência em 485 cm^{-1} é característica das vibrações de Fe – O (Naidu et al., 2019; Zeynizadeh et al, 2018; Cunha et al., 2012; Ali et al., 2021).

Para o semicondutor g-CN_x foi obtido o espectro de FTIR mostrado na Figura 19:

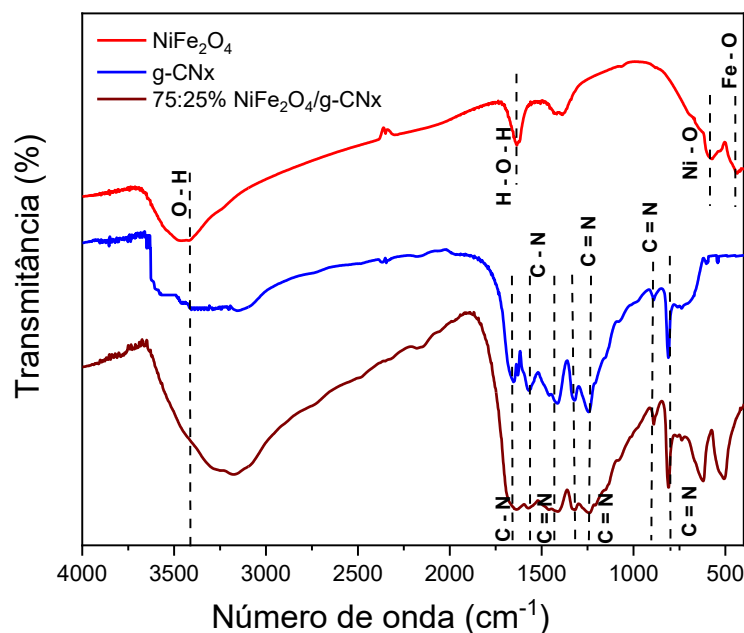
Figura 19 - Espectro de FTIR para a amostra de g-CN_x



No espectro do nitreto de carbono grafítico, as bandas em 810 cm⁻¹ e 890 cm⁻¹ são bem características e correspondem ao estiramento das ligações de C – N heterocíclicas. As bandas em 1247 cm⁻¹, 1323 cm⁻¹ e 1411 cm⁻¹ correspondem ao estiramento das ligações C = N das unidades de tri-s-triazina do g-CN_x. As bandas em 1640 cm⁻¹ e 1570 cm⁻¹ são atribuídas ao estiramento das ligações C – N, e a banda larga formada de 3000 a 3680 cm⁻¹ corresponde ao estiramento das ligações O – H pertencente à água adsorvida na superfície do catalisador e N – H dos grupos – NH e – NH₂ (Zhu et al., 2020; Gao, 2020; Narkbuakaew, Sujaridworakun, 2020).

A Figura 20 mostra os espectros de FTIR dos semicondutores NiFe₂O₄, g-CN_x e 75:25% NiFe₂O₄/g-CN_x com bandas características dos materiais obtidos.

Figura 20 - Espectros de FTIR com comparação entre NiFe_2O_4 , g-CNx e 75:25% $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CNx}$



5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG) e Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS)

A morfologia dos espinélios e do g-CNx foi investigada por técnica de MEV-FEG, e para isso utilizou-se as aproximações de 10 mil e 35 mil vezes, permitindo ver o tipo de morfologia resultante da síntese de co-precipitação utilizada na obtenção dos espinélios.

Para os três espinélios CuFe_2O_4 , MnFe_2O_4 e NiFe_2O_4 (Figuras 21, 22 e 23) é possível perceber na morfologia das partículas um aspecto globular e uma aglomeração com tamanhos semelhantes, esses aglomerados podem ser atribuídos às propriedades ferromagnéticas das ferritas. Esses resultados são semelhantes aos encontrados em (Ati, 2018; Randhawa, et al., 2005; Lassoued et al., 2017). Através da técnica de EDS mostrada nas Tabelas 21c, 22c e 23c para o CuFe_2O_4 , MnFe_2O_4 e NiFe_2O_4 , respectivamente, pode-se observar a presença dos elementos das amostras e suas porcentagens, os espinélios sugerem que há pureza da substância por conter a presença de Cu, Mn, Ni, O e Fe, correspondentes às ferritas estudadas, sendo que nenhum outro pico foi observado além do Au. Os picos no EDS não identificados são correspondentes ao elemento ouro, utilizado no recobrimento das amostras no momento da análise.

Figura 21 - Imagens de MEV obtida da amostra de ferrita de cobre, calcinada a 550 °C por 200 min, com aproximações de 10 mil vezes (a) e 35 mil vezes (b) e a análise de EDS

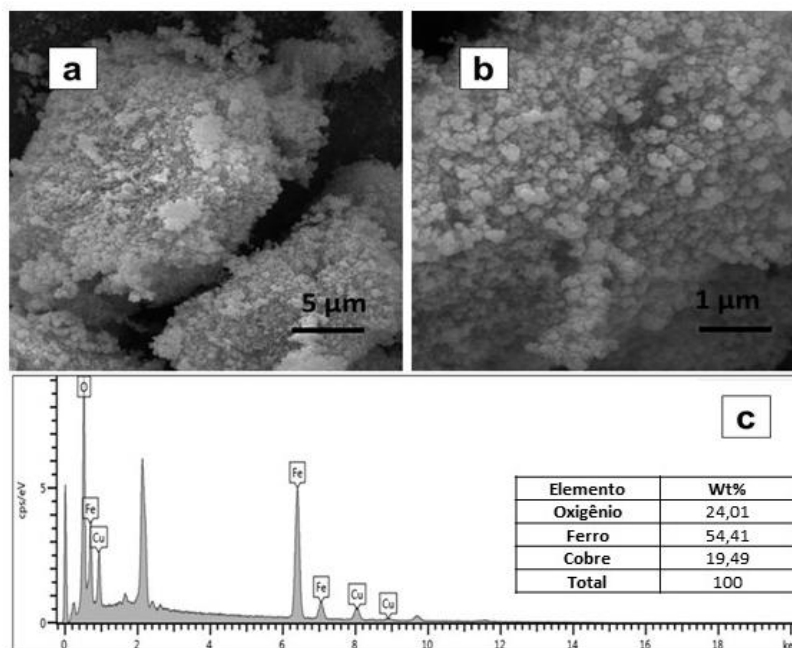


Figura 22 - Imagens de MEV obtida da amostra de ferrita de manganês, calcinada a 550 °C por 200 min, com aproximações de 10 mil vezes (a) e 35 mil vezes (b) e a análise de EDS

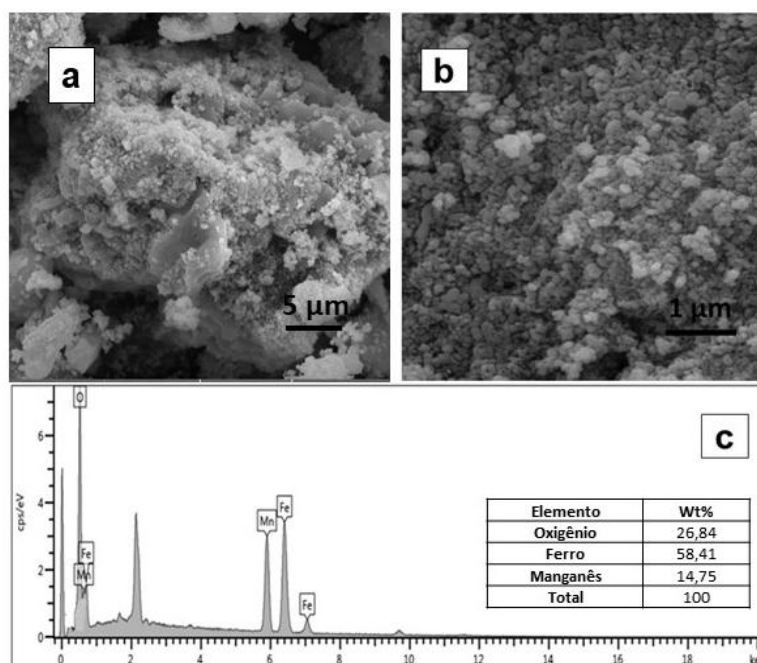
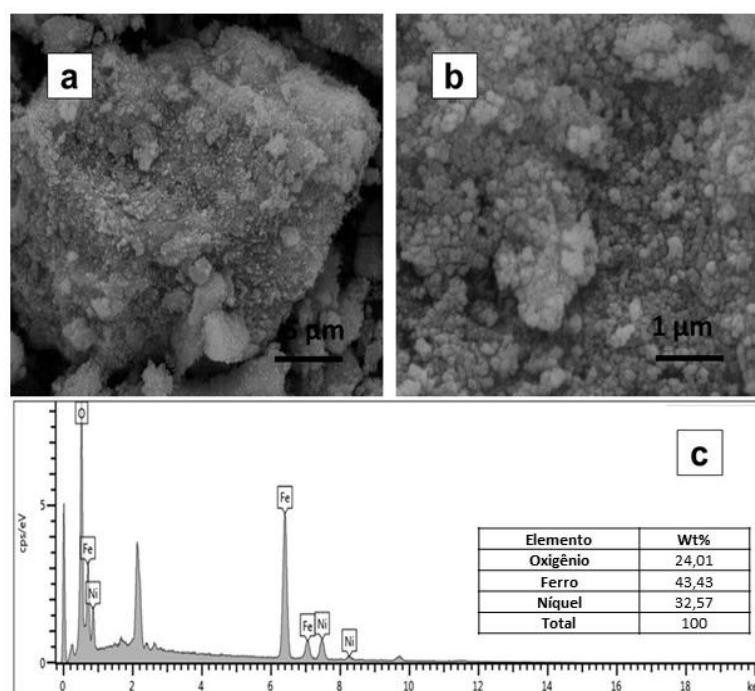
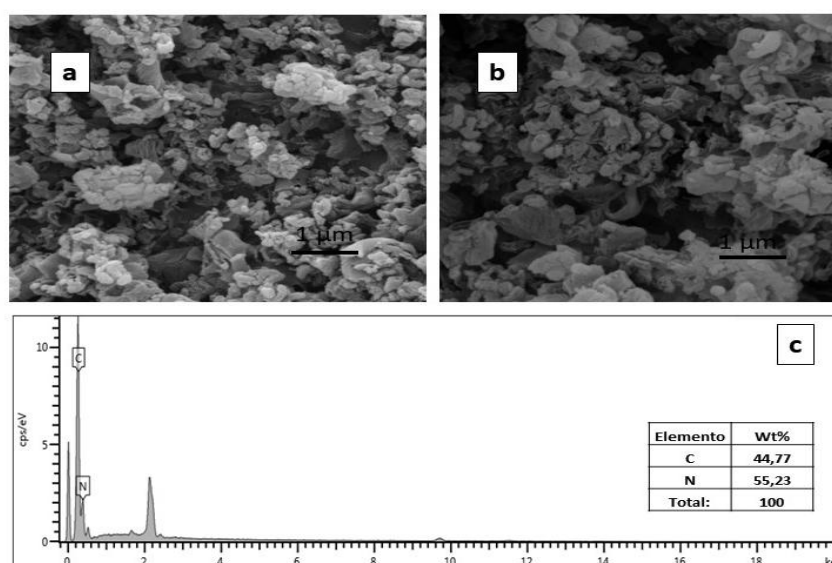


Figura 23 - Imagens de MEV obtida da amostra de ferrita de níquel, calcinada a 550 °C por 200 min, com aproximações de 10 mil vezes (a) e 35 mil vezes (b) e a análise de EDS



Para o MEV do g-CN_x (Figura 24) preparado utilizando-se ureia como precursor, obteve-se uma morfologia de partículas em forma de placas quando observado na ampliação de 35 mil vezes e 50 mil vezes, estes resultados são semelhantes aos obtidos na literatura (Gao et al., 2020; Tang et al., 2022; Li et al., 2019).

Figura 24 - Imagens de MEV para amostra de g-CN_x, com aproximações de 35 mil vezes (a) e 50 mil vezes (b) e a análise de EDS (c)



A Figura 24c indica a porcentagem de elementos na energia dispersiva do g-CN_x indicando a presença de 44,77% de carbono e 55,23% de nitrogênio, mostrando o alto grau de pureza da amostra. Os picos sem identificação correspondem ao elemento ouro utilizado no recobrimento da amostra no momento da análise.

5.1.4 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X

Os resultados da espectroscopia de fluorescência de raios X para o MnFe₂O₄ são mostrados na Tabela 8. Os resultados obtidos mostram a análise química dos compostos estudados, que foram determinados por porcentagens, em massa, de cada composto químico presente na amostra. Observa-se que os compostos e valores obtidos indicam que as amostras têm um alto grau de pureza, aproximando-se de 99% e tendo outros elementos que correspondem a menos de 1% e que podem ser considerados como contaminantes da amostra. A alta porcentagem de pureza obtida indica que a síntese dos espinélios por co-precipitação foi eficiente na formação dos compostos.

Tabela 8 - Composição elementar em porcentagem de massa dos espinélios e do g-CN_x

Elementos	CuFe₂O₄	MnFe₂O₄	NiFe₂O₄	g-CN_x
Cu	25,54	-	-	-
Mn	-	30,63	-	-
Ni	-	-	29,93	-
Fe	48,29	40,52	43,02	0,0258
O	25,33	28,68	26,52	1,36
Al	0,216	0,17	0,316	-
C	-	-	0,214	24,96
S	0,125	-	-	0,0152
N				73,639

Para a ferrita de cobre há a presença de 25,54% de cobre, 48,29% de ferro, 25,33% de oxigênio, ou seja, os principais constituintes deste espinélio, equivalendo a uma pureza de 99,16%. Na ferrita de manganês há a presença de 30,63% de manganês, 40,52% de ferro, 28,68% de oxigênio, equivalendo a uma pureza de 99,83%. E para a ferrita de níquel há a presença de 29,93% de níquel, 43,02% de ferro, 26,52% de oxigênio, equivalendo a uma pureza de 99,47%.

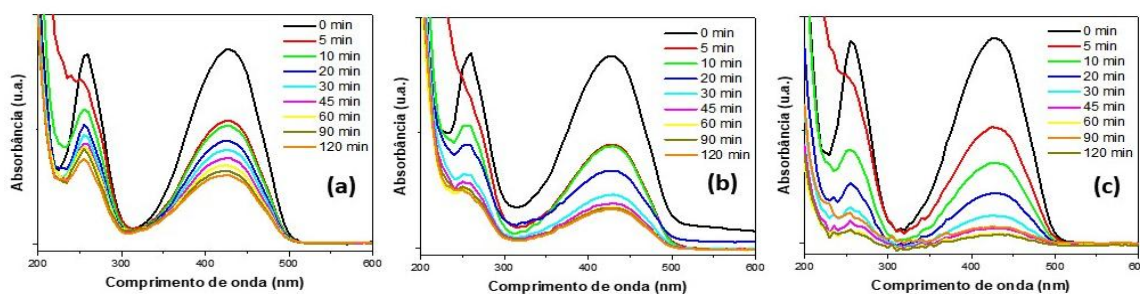
Para o nitreto de carbono grafitico, há a presença de 24,96% de carbono e 73,639% de nitrogênio, que são os principais elementos encontrados no g-CNx, obtendo-se assim uma pureza de 98,59% na amostra analisada.

5.2 ESTUDOS PRELIMINARES DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE TARTRAZINA

Para os estudos de degradação do corante tartrazina, foram realizados ensaios de fotólise, fotocatalise e adsorção. Estudos preliminares foram realizados onde se verificou o desempenho fotocatalítico das ferritas de cobre, níquel e manganês na degradação do corante tartrazina. Também foram realizados ensaios utilizando-se o nitreto de carbono grafitico (g-CNx) e aquele que obteve o melhor desempenho das três ferritas foi utilizado para a síntese da heterojunção com o g-CNx.

Os primeiros testes de degradação foram realizados em pH natural (em torno de pH = 6 - 7) de uma solução de tartrazina com concentração de 50 mg L⁻¹ e concentração do espinélio de 0,5 g L⁻¹ para ensaios com ferritas de Cu, Mn e Ni. O pH natural foi inicialmente testado, devido a facilidade de descarte dos efluentes, segundo a Resolução do Conama nº 357, de 17 de março de 2005, o pH deve estar entre 5 a 9. A Figura 25 mostra os espectros obtidos durante os experimentos de degradação para avaliar a eficiência dos três espinélios. Observa-se alta taxa de degradação utilizando os três espinélios, em apenas 120 minutos de reação. Também podemos verificar que o espinélio de níquel foi o que teve o melhor desempenho degradando o grupamento azo e aromático simultaneamente.

Figura 25 - Espectros de UV-Vis para monitoramento dos estudos preliminares mostrando a eficiência da utilização dos espinélios de ferrita de (a) Cu, (b) Mn, (c) Ni obtidos na degradação do corante TTZ 50 mg L⁻¹. pH = 6-7. Concentração dos espinélios de 0,5 g L⁻¹



A Tabela 9 mostra os valores de degradação em porcentagem para o CuFe₂O₄, MnFe₂O₄ e NiFe₂O₄. A degradação da tartrazina, no comprimento de onda de 430 nm,

foi de $64,78 \pm 3,9\%$, $87,35 \pm 1,4\%$ e $98,08 \pm 2,16\%$, respectivamente. Em comprimento de onda de 260 nm a taxa de degradação foi de $57,27 \pm 4,21\%$, $81,94\% \pm 0,9\%$ e $98,86 \pm 1,0\%$, respectivamente. A avaliação em comprimento de onda menor ($\lambda=260\text{nm}$) permite verificar se as ligações dos grupos aromáticos estão sendo quebradas, uma vez que os compostos aromáticos têm elevada toxicidade. A cinética de reação de vários compostos orgânicos é descrita pela equação de Langmuir-Hinshewood. Essa permite modelar uma reação em que dois parâmetros coincidem, um pré-equilíbrio de adsorção e uma reação superficial lenta, apesar que outros mecanismos podem estar envolvidos (Teixeira e Jardim, 2004). A partir desses dados podemos obter o tempo de meia vida e a constante cinética da reação (Tabela 9).

Tabela 9 - Valores obtidos na degradação do corante Tartrazina, utilizando diferentes semicondutores

Espinélio	Tempo de reação (min)	% de degradação (430 nm)	R ²	k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min ⁻¹)
CuFe ₂ O ₄	120 min	64,78±3,9	0,9697	0,0141	42,14
MnFe ₂ O ₄	120 min	87,35±1,4	0,9504	0,0186	37,25
NiFe₂O₄	120 min	98,08±2,16	0,9912	0,0285	24,31

R² = coeficiente de correlação; k = constante de velocidade; t_{1/2} = tempo de meia vida

Os valores de R² indicaram que as curvas obtidas se ajustam em um modelo de cinética de pseudo-primeira ordem, onde obteve-se os maiores coeficientes de determinação, quando comparado com os outros modelos cinéticos. Essa ordem de reação corrobora com os resultados obtidos em muitos trabalhos de degradação de corantes. Processos de oxidação/redução tendem a reações de pseudo-primeira ordem quando relacionados com o desaparecimento da substância de interesse (Vianna et al., 2008; Cubas et al., 2020; Lumbaue et al., 2017; Zhang et al., 2012).

Considerando a porcentagem de degradação, o tempo de meia vida e a constante cinética, apesar de todos os espinélios serem bastante promissores na degradação, a ferrita de níquel foi a que apresentou maior desempenho na degradação da tartrazina.

Há uma grande complexidade na comparação de diferentes processos utilizando diferentes condições experimentais. No entanto, ao comparar a eficiência energética de catalisadores nas mesmas condições de reação permite calcular a

energia elétrica requerida para os diferentes espinélios. Bolton et al., 2001, propuseram uma figura de mérito que possibilita a quantificação da eficiência energética do processo. Utilizando a proposta de Bolton a eficiência energética foi calculada utilizando o parâmetro de Energia Elétrica por Ordem (EE/O). A (EE/O) é definida como o número de kWh m⁻³ de energia elétrica necessária para degradação de um poluente orgânico em solução aquosa (Mahamuni et al., 2010; Matafonova et al., 2018)

A equação 19, mostra a equação empregada para o cálculo de EE/O, onde P é a potência da lâmpada (0,125 kW), t é o tempo de irradiação (min), V é o volume da solução do contaminante (0,200 L), e a concentração inicial (Ci) e final (Cf) do poluente segue uma cinética de pseudo-primeira ordem $\ln(C_i/C_f) = k.t$ (Mahamuni et al., 2010).

$$\frac{EE}{O} = \frac{P \times t \times 1000}{V \times 60 \times \log\left(\frac{C_i}{C_f}\right)} \quad (19)$$

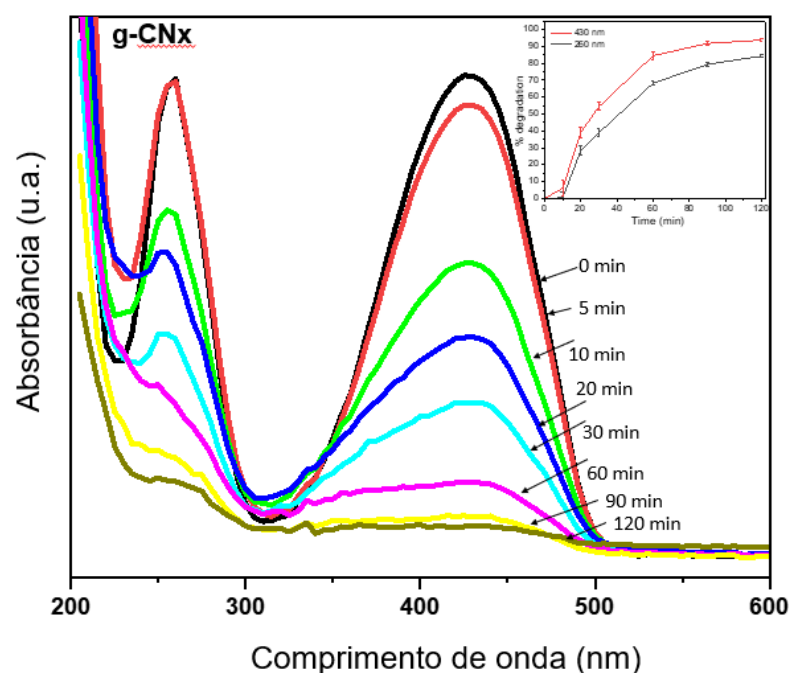
Ao comparar os resultados dos três espinélios quando se usa o espinélio de níquel (NiFe₂O₄) menor consumo de energia elétrica é requerida (Tabela 10).

Tabela 10 - Cálculo de Energia Elétrica por Ordem (EE/O) para o CuFe₂O₄, MnFe₂O₄ e NiFe₂O₄

Fotocatalisador	t (min)	EE/O (kWh m⁻³)
CuFe₂O₄	120	2762,43
MnFe₂O₄	120	1381,21
NiFe₂O₄	120	1178,31

O nitreto de carbono grafítico (g-CN_x) também foi testado como fotocatalisador, obtendo-se alta taxa de degradação nos dois comprimentos de onda monitorados, tendo em 260 nm degradação de 84,29±0,76% e em 430 nm degradação de 93,76±0,72%. Observou-se por meio dos espectros de UV-Vis obtidos durante as cinéticas de degradação (Figura 26), a capacidade fotocatalítica do nitreto de carbono grafítico na degradação da tartrazina.

Figura 26 - Espectro de monitoramento da degradação do corante Tartrazina utilizando g-CNx



O modelo de cinética de pseudo primeira ordem foi também o que mais se ajustou para o g-CNx. A Tabela 11, mostra os valores da porcentagem de degradação e os parâmetros cinéticos determinados. O valor da EE/O obtido foi de 1038,06 kWh m⁻³. A Tabela 28, mostra os valores de EE/O obtidos para todos os fotocatalisadores usados neste trabalho.

Tabela 11 - Valores obtidos na degradação do corante Tartrazina 50 mg L⁻¹ utilizando g-CNx 1 g L⁻¹ em pH 6-7

Fotocatalisador	Tempo de reação	% de degradação (430 nm)	R ²	K (min ⁻¹)	t ½ (min ⁻¹)
g-CNx	120	93,76±0,72	0,9915	0,0237	29,24

R² = coeficiente de correlação; k = constante de velocidade; t ½ = tempo de meia vida

Os resultados obtidos na degradação do corante utilizando o nitreto de carbono grafítico, mostraram que esse fotocatalisador é bastante eficiente, assim como os espínílios de níquel, cobre e manganês mostrados anteriormente.

Estudos já descritos na literatura mostram que as taxas de degradação utilizando ferritas magnéticas atinge valores de cerca de 90%, 94%, 91%. (Ahmed et al., 2021; López et al., 2021; Soufi et al., 2022). Assim, a eficiência na degradação

obtida utilizando os materiais sintetizados nesse trabalho foram maiores do que já reportados na literatura.

Levando em consideração os valores de porcentagem de degradação e o consumo de energia elétrica consumida, podemos observar que os melhores resultados foram obtidos utilizando NiFe_2O_4 e o g-CNx. Desta forma, estudos de degradação foram realizados utilizando as heterojunções dos dois semicondutores (mostrados no decorrer deste trabalho).

5.2.1 Planejamento Fatorial de Experimentos

Valores de eficiência na degradação de um composto modelo podem ser ainda maiores quando se avalia parâmetros importantes, tais como pH e massa do catalisador (Dallago et al., 2009).

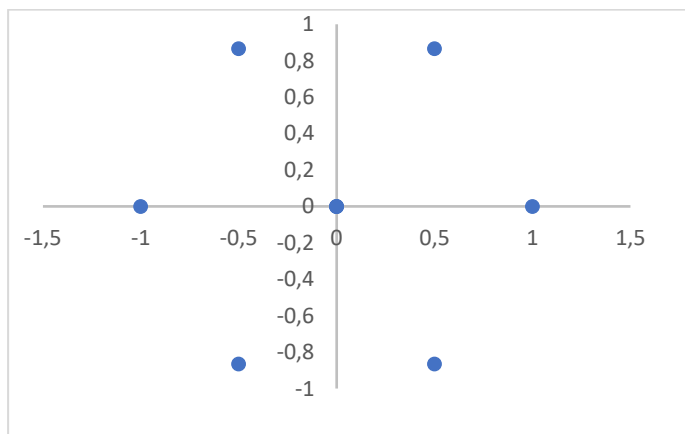
O pH é uma das variáveis que mais influenciam na degradação fotocatalítica dos poluentes, pois afetam diversas propriedades físico-químicas do fotocatalisador que, tende a aumentar ou diminuir a eficiência de degradação (De Lima et al., 2020). O pH teve uma importante atuação na degradação do corante Tartrazina, uma vez que i) soluções ácidas influenciam na oxidação, ii) soluções neutras a ligeiramente alcalinas podem resultar na maior possibilidade de geração de radicais hidroxila, devido a maior presença de íons hidróxido e iii) soluções muito alcalinas podem conduzir à repulsão entre a molécula a ser degradada e a superfície do catalisador. Em virtude de que o pH afeta as propriedades superficiais do catalisador, a carga das partículas, o tamanho dos agregados e a posição da banda de condução e valência (Dallago et al., 2009; Bellido et al., 2019).

A concentração de catalisador também é um fator importante, assim, a velocidade de degradação do corante Tartrazina aumenta com o aumento da concentração de catalisador até um valor ideal, correspondente à absorção de fótons disponíveis. O excesso de catalisador reduz a quantidade de fótons transferida ao meio reacional pela opacidade criada pelas partículas do catalisador (Herrmann, 2010).

O Planejamento Fatorial de Experimentos pode ser definido como uma sequência de coleta de dados a fim de atingir um objetivo, estudando duas ou mais variáveis, a partir de um número reduzido de ensaios experimentais e relacionar todos

os fatores selecionados (Cunico et al., 2008; Ribeiro et al., 2020). Dentre os vários tipos de planejamento o do tipo Doehlert tem se destacado e é uma alternativa em planejamentos de segunda ordem. Os pontos com as variáveis escolhidas correspondem a um hexágono gerado de um simplex regular. Este planejamento permite que sejam estudadas as variáveis mais significativas e que apresentam efeitos mais acentuados em um número maior de pontos do espaço estudado. Adicionalmente, é possível realizar menos experimentos, onde se chega à região ótima devido à vizinhança ser facilmente explorada. Do mesmo modo que acontece quando se analisa o hexágono (Figura 27) que utiliza pontos experimentais já analisado pelo hexágono anterior. Este tipo de planejamento também permite avaliar os coeficientes do modelo através da regressão e falta de ajuste. Neste trabalho foram utilizadas duas variáveis (concentração e pH). Esse tipo de matriz é formado contendo um ponto central e seis pontos distribuídos formando o hexágono, sendo o ponto central em triplicata, totalizando 9 experimentos (Ferreira et al., 2004; Teófilo et al., 2006; Benini et al., 2019; Ellouze et al., 2017).

Figura 27 - Distribuição dos pontos experimentais de um hexágono de Doehlert para otimização com 2 variáveis



Fonte: A autora

Na tabela 12, encontram-se os fatores avaliados, seus valores codificados e reais. As variáveis estudadas foram a concentração de espinélio de ferrita de níquel e do nitreto de carbono grafítico, assim como o pH. Para este planejamento foram necessários 9 experimentos, executados de forma randomizada. As respostas foram obtidas em porcentagem de degradação.

Tabela 12 - Fatores e níveis com a melhor condição monitorada por UV-vis. Tempo de reação: 30 min e TTZ 50 mg L⁻¹

Ensaio	Variáveis		Variáveis em seus níveis codificados		% de remoção do Corante Tartrazina em 430 nm	% de remoção do Corante Tartrazina em 260 nm
	pH	Concentração (g L ⁻¹)	pH	Concentração (g L ⁻¹)		
1.1	7	1	0	0	93,94	81,35
1.2	7	1	0	0	95,55	84,86
1.3	7	1	0	0	92,97	85,55
2	10	1	1	0	56	7,64
3	8,5	1,5	0,5	0,866	88,64	79,71
4	3	1	-1	0	25,33	15,57
5	5	0,5	-0,5	-0,866	79,09	75,80
6	8,5	0,5	0,5	-0,866	85,47	76,74
7	5	1,5	-0,5	0,866	79,80	77,30

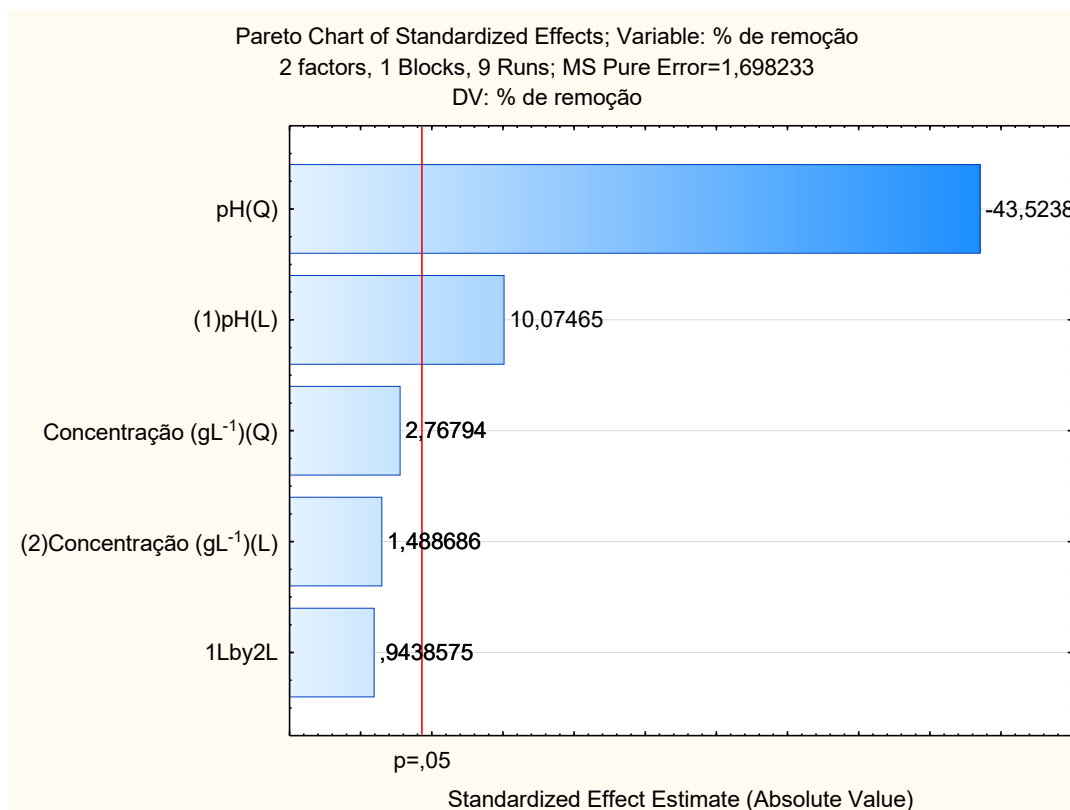
Desvio padrão dos experimentos 1.1; 1.2 e 1.3 (ponto central) = 1,30 % para 430 nm e 2,25% para 260 nm.

Os dados obtidos dos experimentos pela realização do planejamento Doehlert através do programa de Software Statistica 13.0, permitiu gerar, o gráfico de Pareto (Figura 28), o gráfico de superfície de resposta (Figura 29), gráfico de curva de níveis (Figura 30) e a tabela da ANOVA (Tabela 13).

A Tabela 11, mostra que o ponto central, com os experimentos 1.1, 1.2 e 1.3 apresentaram um desvio padrão relativo de 1,30 % em $\lambda = 430$ nm e de 2,25 % para $\lambda = 260$ nm, indicando pouca variabilidade.

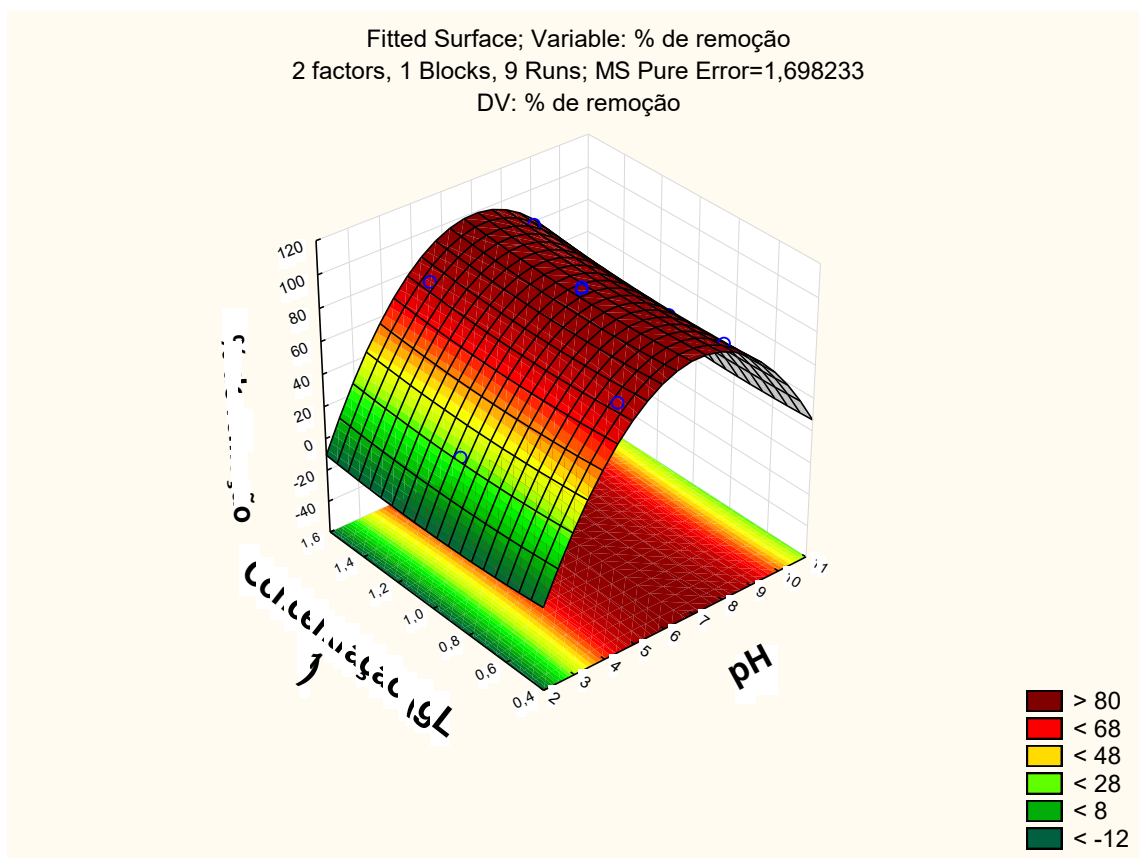
Através do gráfico de Pareto (Figura 28) verificou-se quais variáveis são mais significativas em 430 nm e 260 nm, onde observou-se que a variação de pH foi significativa, apresentando valor acima de $p=0,05$, sendo que esta variável é mais importante no sistema. O pH influencia nos processos de degradação fotocatalítica dos poluentes, pois afetam diversas propriedades físico-químicas do fotocatalisador que tende a aumentar ou diminuir a eficiência de degradação (Lima et al., 2020).

Figura 28 - Gráfico de Pareto e suas variáveis mais significativas utilizando o NiFe_2O_4



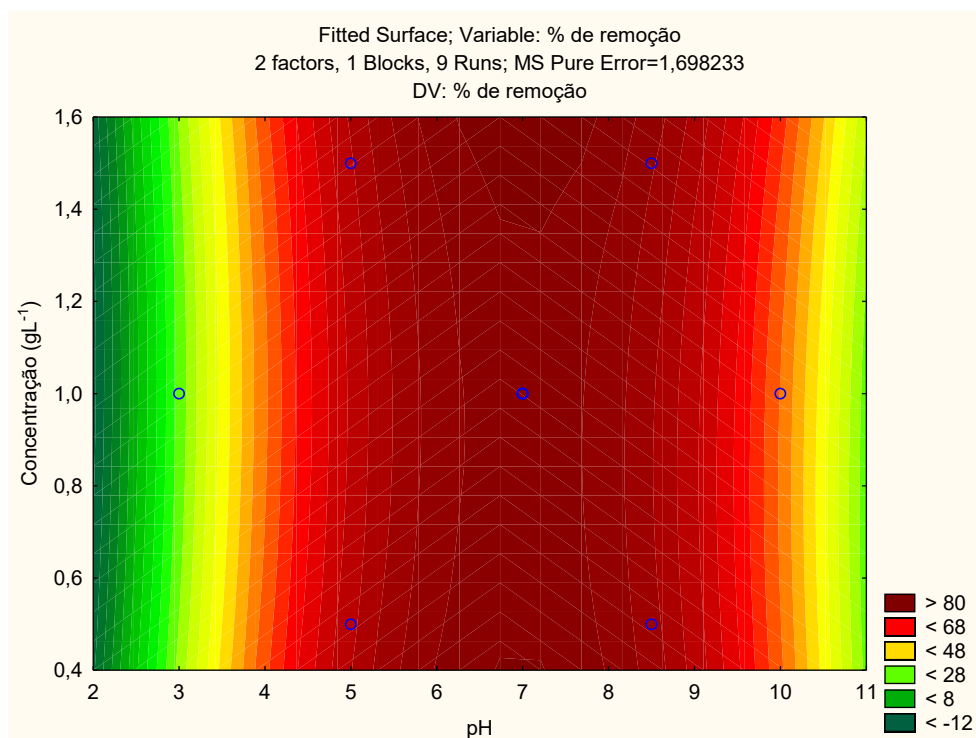
O gráfico de superfície de resposta permite encontrar uma aproximação adequada para a relação entre as variáveis, por meio do método da ascendente de maior inclinação pode-se prever a direção a condição ótima. Assim, otimizando a resposta, faz com que os resultados sejam mais resistentes às condições que não sejam ideais, como algum ponto que seja aleatório. Dessa maneira, é muito utilizada para interpretação e quantificação entre as relações das respostas e seus efeitos, como no caso da porcentagem de degradação da tartrazina (Orlandini et al., 2014; Novaes et al., 2017).

Figura 29 - Gráfico de superfície de resposta



Podemos observar na região destacada em vermelho mais escura (Figura 30) a região ótima para a degradação de Tartrazina. A melhor resposta observada foi nas condições do ponto central, onde obteve-se taxa de degradação maior que 95% (pH 6-7 e concentração de 1 g L⁻¹). Também, foi possível obter o gráfico de curva de níveis, gerado pelo modelo matemático quadrático, com as variáveis de pH em função da concentração, onde x corresponde ao pH e y à concentração.

Figura 30 - Gráfico de curvas de níveis



A equação obtida através do gráfico de curvas de níveis prediz a validade dos experimentos realizados no planejamento, sendo o valor teórico 94,5% (média obtida dos valores de degradação da triplicata realizada no ponto central). O valor de z corresponde à resposta de porcentagem de degradação, x ao valor do pH (7) e y à concentração (1 g L^{-1}). Desta forma utilizando a equação 21, obtemos o valor experimental de 94,18%, analisando de erro experimental do planejamento (1,30%) concluímos que o valor obtido está dentro do esperado pelo valor teórico, portanto este modelo é válido.

$$z = -103,288 + 59,261 \cdot x - 4,277 \cdot x^2 - 22,612 \cdot y + 9,903 \cdot y^2 + 0,702 \cdot x \cdot y \quad (21)$$

A tabela ANOVA forneceu valores de regressão, onde a soma quadrática da regressão e a soma quadrática dos resíduos resultam na variação total da resposta nos níveis do planejamento. O valor obtido para R^2 foi de 0,99918, considera-se que este modelo é bom para o planejamento realizado, mostrando que as variáveis dependentes e independentes se correlacionam. Através da ANOVA, obteve-se os valores do puro erro e de falta de ajuste. O dado adquirido é pela razão entre a média quadrática da regressão pela média quadrática dos resíduos, que pode ser comparada com o teste F. Portanto, se o valor da razão obtida for menor que o F

crítico tabelado isto significa que o modelo é bem ajustado. Os valores encontrados para o planejamento utilizando a tabela ANOVA, são mostrados a seguir:

Tabela 13 - Tabela ANOVA (Análise de variância) para as respostas do planejamento Doehlert

TABELA ANOVA					
Fatores	SQ	g.l.	MQ	Teste F	p – valor
(1) pH (L)	172,368	1	172,368	101,499	0,009709
pH (Q)	3216,994	1	3216,994	1894,318	0,000527
(2) Massa (L)	3,764	1	3,764	2,216	0,274991
Massa (Q)	13,011	1	13,011	7,661	0,109499
1(L) com 2(L)	1,513	1	1,513	0,891	0,444873
Falta de ajuste	0,039	1	0,039	0,023	0,893830
Puro erro	3,396	2	1,698		
Total SQ	4214,738	8			
R ²	0,99918				
R ² ajustado	0,99783				

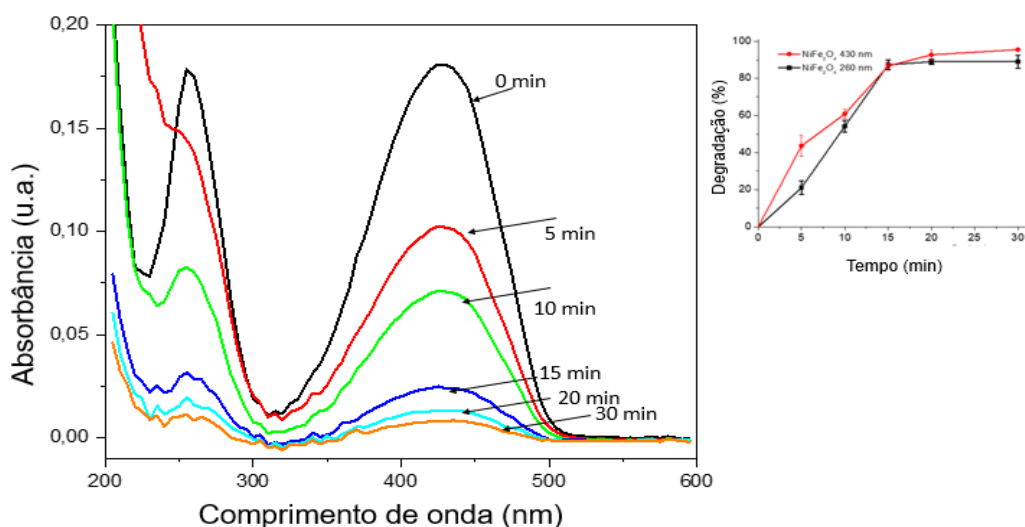
SQ = soma quadrática; g.l. = graus de liberdade; MQ = média quadrática

Os resultados mostraram que o modelo utilizado para o planejamento com a resposta de degradação no comprimento de onda 430 nm é válido no intervalo de confiança de 95%, para esse modelo o valor do teste F foi de 0,023. Consequentemente, esse modelo não apresenta falta de ajuste, com coeficiente de determinação $R^2 = 0,99918$. Ou seja, o modelo é capaz de prever adequadamente o comportamento com no mínimo 95% de confiabilidade.

5.2.2 Degradação do corante Tartrazina com as condições otimizadas

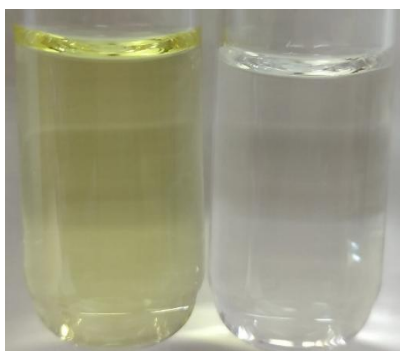
Após a etapa de otimização, realizou-se um estudo de degradação para avaliar a remoção da cor em intervalos de tempo pré-estabelecidos. Os tempos de monitoramento foram de 5, 10, 15, 20 e 30 minutos (Figura 31):

Figura 31 - Espectros de absorção obtidos durante a reação de degradação do corante tartrazina 50 mg L⁻¹, em pH 6-7, massa de espínélio de 1 g L⁻¹ em 30 minutos de reação



É possível observar que em 5 minutos de reação (Figura 31), há uma grande diminuição das bandas em 430 nm e 260 nm, com degradação de 43,67% ($\pm 0,02$) e 58,72% ($\pm 0,043$), respectivamente, indicando a degradação do corante. No tempo total de degradação, de 30 minutos, com a otimização da melhor condição foi possível obter uma taxa de degradação de 95,58% ($\pm 0,66$), para a banda de 430 nm, e 89,04% ($\pm 3,46$), para a banda de 260 nm de remoção do corante tartrazina. Esses resultados indicam a quebra das ligações dos grupos aromáticos presentes na molécula, consequentemente remoção da cor do corante (Figura 32). Por conseguinte, a alta eficiência dos espínélios de ferrita de níquel na degradação do corante tartrazina.

Figura 32 - Remoção da cor do corante Tartrazina após 30 minutos de reação



Os estudos cinéticos foram realizados, obtendo-se um modelo cinético de pseudo-primeira ordem, bastante comum em trabalhos de degradação fotocatalítica de corantes (Peters et al., 2018; Jawad et al., 2016; Russo et al., 2021). A Tabela 14

mostra os valores obtidos para o R^2 , k e $t_{1/2}$ utilizando o NiFe_2O_4 nas condições já otimizadas.

Tabela 14 - Valores obtidos na degradação do corante Tartrazina, utilizando NiFe_2O_4 nas condições otimizadas

Fotocatalisador	Tempo de reação (min)	% de degradação (430 nm)	R^2	k (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min^{-1})
NiFe_2O_4	30	95,58	0,993	0,0972	7,13

R^2 = coeficiente de correlação; k = constante de velocidade; $t_{1/2}$ = tempo de meia vida

Após a otimização, o tempo de meia vida reduziu significativamente, caindo de $24,31 \text{ min}^{-1}$ para $7,13 \text{ min}^{-1}$. O Cálculo de Energia Elétrica por Ordem (EE/O) determinado foi de $230,66 \text{ kWh m}^{-3}$, um valor bem menor comparado ao obtido sem o planejamento fatorial, que foi de $1178,31 \text{ kWh m}^{-3}$, refletindo em um menor custo de energia elétrica.

A atividade fotocatalítica eficiente pode ser explicada por um provável mecanismo, onde ocorre a absorção de luz pelo fotocatalisador; dessa forma, os elétrons do BV são deslocados para o BC, produzindo lacunas na BV. Os elétrons fotogerados desempenham um papel na redução do oxigênio e na geração de radicais superóxido (O_2^-). Simultaneamente, as lacunas na BV oxidam moléculas de água ou íons OH^- para produzir radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$). No entanto, os elétrons fotogerados são primariamente instáveis e podem se recombinar rapidamente, diminuindo a eficiência da fotocatalise (Khalid et al., 2019; Zhang et al., 2023; Wolff et al., 2022). A recombinação é o processo de retorno do elétron da banda de condução para a banda de valência do semicondutor; esse processo pode ser retardado, levando à formação de outras reações. Nesse suposto mecanismo de degradação, a principal vantagem em relação a outros processos físico-químicos está na possibilidade de oxidar poluentes orgânicos sem a necessidade de tratamento prévio, proporcionando assim um menor custo operacional (Wudil et al., 2023; Filiz et al., 2023; Chen et al., 2022; Bueno et al., 2019). Uma vez que não há como gerar energia sem agredir o meio ambiente, processos com uso reduzido de energia contribui para um desenvolvimento sustentável.

5.3 DEGRADAÇÃO DO CORANTE TARTRAZINA USANDO DIFERENTES OXIDANTES

A partir da escolha do espinélio de maior desempenho fotocatalítico (NiFe_2O_4), avaliou-se o uso de diferentes oxidantes, o peróxido de hidrogênio e o persulfato de sódio, na performance do catalisador.

5.3.1 Oxidante peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e oxidante persulfato (PS)

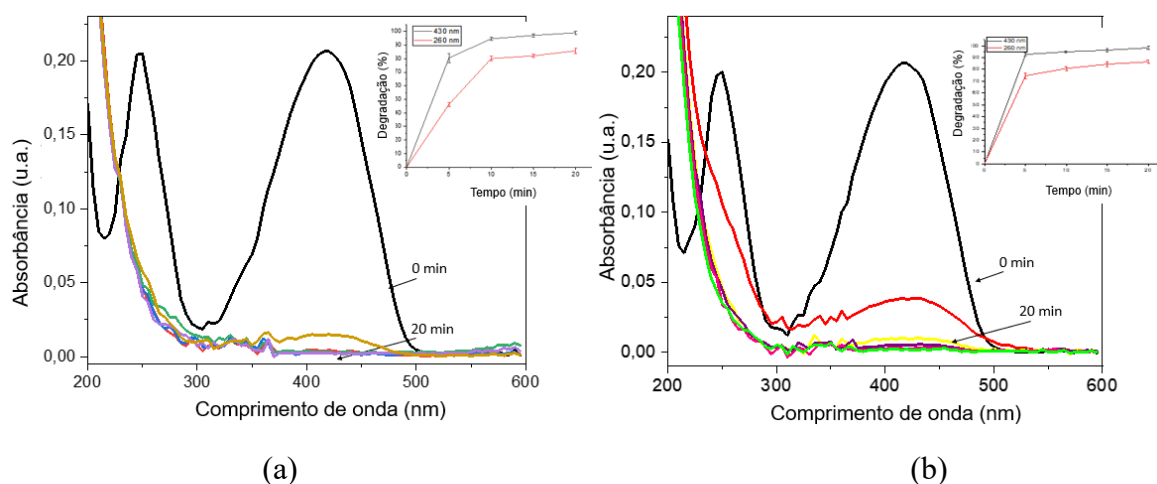
POA's baseados em radicais sulfato têm potencial de redução padrão semelhante (2,5-3,1 V) ao radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$) (2,8 V) (Xie et al., 2019). Além disso, pode ser transformado em radicais sulfato pela ativação de calor, radiação UV e outros métodos. Tem sido extensivamente estudado e usado para oxidar poluentes orgânicos recalcitrantes devido ao seu baixo consumo de energia e custo-efetividade (Gong et al., 2016). Suas características para melhorar a atividade fotocatalítica H_2O_2 e $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ foram usadas e comparadas como um agente oxidante.

O desempenho fotocatalítico do catalisador NiFe_2O_4 usando HP e PS para oxidar o corante TTZ pode ser visto na Figura 33. O uso de ambos os oxidantes durante o processo fotocatalítico levou a uma rápida taxa de descoloração e nível de TTZ (ca. 100% e 80% a 430 nm em 5 min ao usar HP e PS, respectivamente). Como esperado, uma pequena diminuição da porcentagem e taxa de remoção foi observada para a banda UV a 260 nm (ca. 75% e 65% a 260 nm em 5 min ao usar HP e PS, respectivamente), uma vez que requer reações consecutivas envolvendo radicais hidroxila/sulfato para remover/degradar anéis aromáticos. Ambos os oxidantes podem ser ativados no catalisador sólido, levando a espécies altamente oxidantes, como radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$) e sulfato ($\text{SO}_4^{\cdot-}$). Portanto, e como essas espécies são eletrofílicas, elas podem resultar em reações adicionais em frações aromáticas que são gradualmente quebradas.

Quando o espinélio de NiFe_2O_4 nas condições otimizadas e o H_2O_2 , obteve-se no tempo de reação de 20 minutos, um aumento na porcentagem de degradação. Pois em 430 nm, $98,38 \pm 1,23\%$ e em 260 nm $86,49 \pm 2,95\%$, quando comparado à degradação utilizando apenas a ferrita de níquel. No entanto, comparando a

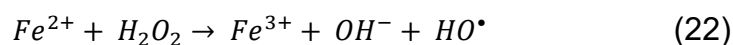
degradação nos primeiros 5 minutos de reação, observa-se uma diferença maior, sendo para o experimento com peróxido de hidrogênio, uma porcentagem de $92,82 \pm 2,64\%$ em 430 nm e $74,63 \pm 3,45\%$ em 260 nm.

Figura 33 - Espectros UV-vis durante a degradação fotocatalítica do corante TTZ utilizando NiFe_2O_4 como catalisador na presença de a) H_2O_2 e b) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Condições: 50 mg L^{-1} de corante TTZ, pH 6-7, 1 g L^{-1} de catalisador NiFe_2O_4

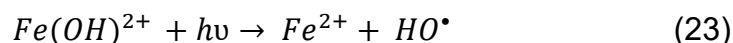


A alta taxa de degradação pode ter relação com o fato da radiação UV-A, e ocorrer a fotorredução dos íons Fe^{3+} a Fe^{2+} . Além disso, uma vez que o *band gap* da NiFe_2O_4 é bastante baixo (1,71 eV) a energia fornecida é suficiente para polarizar o catalisador ocorrendo simultaneamente o processo de fotocatalise heterogênea.

A Figura 34 mostra em detalhes o mecanismo proposto por Pang et al (2016). A presença desses íons ferrosos acelera a degradação do poluente orgânico através da reação de foto-Fenton, onde há a presença de Fe^{2+} e H_2O_2 gerando os radicais $\text{HO}^\bullet$ (equação 22) (Nogueira et al., 2007).



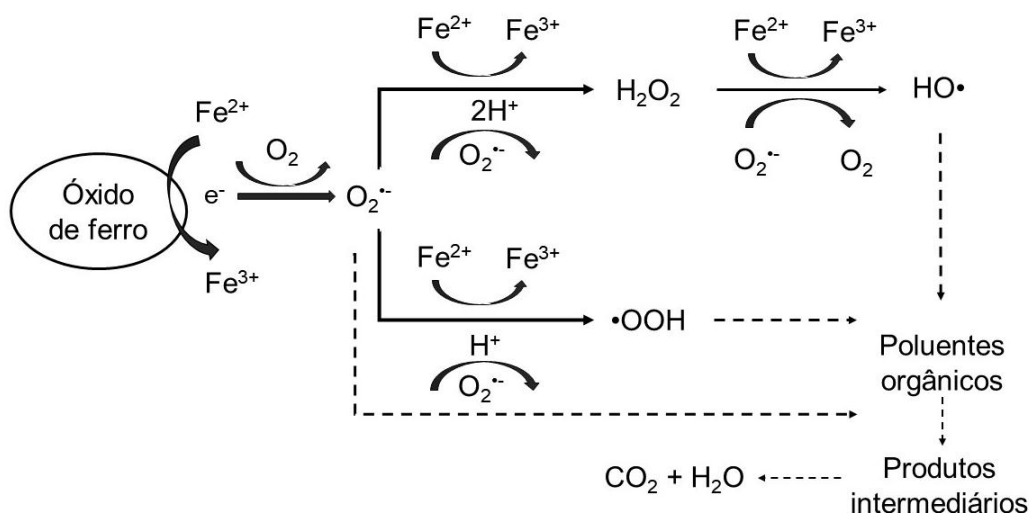
Neste processo o Fe^{2+} é oxidado a Fe^{3+} e gera o radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$), em seguida o Fe^{2+} é regenerado através da redução do Fe^{3+} via transferência de carga ligante-metal, onde ocorre a promoção de um elétron de um orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal (Equação 23) (Nogueira et al., 2007).



O íon de Fe^{2+} que está presente na superfície do óxido de ferro reage com o O_2 dissolvido na mistura da reação para gerar íons de Fe^{3+} e espécies reativas de $\text{O}^{\bullet-}$

H_2O_2 e $\text{HO}^\bullet$, sendo os radicais hidroxila o principal responsável pela degradação dos poluentes orgânicos, formando produtos intermediários como o CO_2 e H_2O .

Figura 34 - Mecanismo de degradação de poluentes orgânicos através do óxido de ferro



Fonte: Pang et al., 2016.

A utilização deste oxidante apresenta grandes vantagens pois sua forma de tratamento é fácil, de barata aquisição comercial e apresenta estabilidade térmica. Além disso, é um composto sequestrador de elétrons que permite a redução da taxa de recombinação das cargas negativas com as lacunas positivas e, consequentemente aumenta a formação de radicais hidroxila, melhorando o desempenho das reações (Araújo et al., 2016).

A Tabela 15 mostra os valores obtidos para o R^2 , k e $t_{1/2}$ utilizando o H_2O_2 .

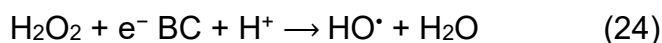
Tabela 15 - Valores obtidos na degradação do corante Tartrazina, utilizando $\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ nas condições otimizadas como agente oxidante

Fotocatalisador	Tempo de reação (min)	% de degradação (430 nm)	R^2	k (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min^{-1})
$\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$	20	98,38	0,996	0,1072	6,46

R^2 = coeficiente de correlação; k = constante de velocidade; $t_{1/2}$ = tempo de meia vida

Comparando os valores, percebe-se que o tempo de meia vida do experimento utilizando peróxido de hidrogênio, em relação ao experimento onde utilizou-se somente o espinélio, diminuiu, ou seja, o tempo de reação que o reagente leva para diminuir pela metade do seu valor inicial é menor quando se usa esse oxidante. Estes

resultados já eram esperados, uma vez que é possível que esteja ocorrendo os processos de fotocatalise heterogênea, como comentado anteriorme. O NiFe_2O_4 quando irradiado gera os pares elétron/lacuna que participam na geração dos radicais hidroxila. Na presença do H_2O_2 melhora a eficiência pela sua reação com os elétrons na banda de condução (Rengifo-Herrera e Pulgarin, 2023) (equação 24):



Somando-se a isso, a formação dos radicais hidroxilas via processo foto-Fenton homogêneo, sendo que íons de Fe^{3+} a Fe^{2+} podem lixiviar e a reação ocorrer na fase líquido/líquido (Rengifo-Herrera e Pulgarin, 2023). O cálculo de EE/O foi realizado para o tempo de 5 e 20 minutos.

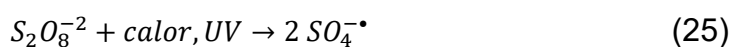
A energia requerida para a degradação em 20 minutos teve um valor de $106,20 \text{ kWh m}^{-3}$ e quando o experimento foi realizado em apenas 5 minutos, obteve-se alta taxa de degradação, e gasto menor de energia cerca de $45,52 \text{ kWh m}^{-3}$. Desse modo o uso do H_2O_2 mostra uma vantagem em relação ao tempo e a energia gasta para degradar o corante.

Outro oxidante que tem recebido grande atenção, é o persulfato (PS) que apresenta alto potencial de oxidação, cerca de 2,5 a 3,1 V, é seletivo, tem tempo de meia vida longo, alta estabilidade, os radicais sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) degradam os contaminantes orgânicos recalcitrantes. O tipo de ativação do radical sulfato aplicado influencia na formação de diferentes espécies reativas até que ocorra a formação de radicais sulfato e de radicais hidroxila, responsáveis pela degradação dos poluentes. Também, o tipo de ativação pode interferir nos potenciais de redução e nos radicais que são formados (Xian et al., 2020; Rheman et al., 2018; Oh et al., 2016; Xiao et al., 2020).

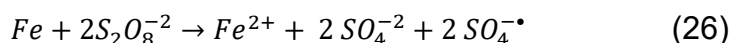
Observando o espectro obtido na degradação do corante TTZ adicionando espinélio de NiFe_2O_4 nas condições otimizadas e o oxidante PS (Figura 34), obteve-se no tempo de reação de 20 minutos uma porcentagem de degradação $99,12 \pm 1,1\%$ em 430 nm e em 260 nm $85,8 \pm 2,48\%$. Quando se compara à degradação utilizando a ferrita de níquel e H_2O_2 , os valores foram bastante semelhantes. No entanto se compararmos a degradação utilizando o PS em 5 minutos de reação, a taxa de degradação foi de $80,56 \pm 2,39\%$ em 430 nm e $46,26 \pm 3,12\%$ em 260 nm, valores inferiores aos obtidos na degradação utilizando o oxidante H_2O_2 .

O radical sulfato ($SO_4^{\bullet-}$) é um reagente eletrofílico, ou seja, com grupos doadores de elétrons, como um grupo amino e hidroxila e se esses estiverem em uma molécula aromática, irão aumentar a taxa de reação com o radical. O PS pode também reagir com compostos orgânicos e formar espécies radicalares existindo no meio reações secundárias (Wacławek et al., 2017).

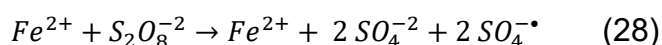
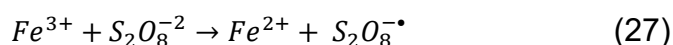
A forma de ativação do radical sulfato é a partir do persulfato, que pode ser de forma homogênea e heterogênea, no caso do uso de óxidos de ferro e metais, a ativação é heterogênea. Aqueles que sofrem ativação térmica, ocorre a cisão homolítica da molécula de persulfato gerando dois radicais sulfato (equação 25):



Íons como o Fe, Mn, Cu, Ni e Zn também podem ativar o persulfato, em destaque aqueles que utilizam ferro, por apresentarem grande eficiência como ativador, menor toxicidade e baixo custo. Da mesma forma, ferro metálico e óxidos de ferro também podem catalisar a decomposição do persulfato, em processos muito utilizados na remediação do meio ambiente (Xiao et al., 2020; Bertagi et al., 2021; Karim et al., 2021). A equação 26 mostra a formação de radical sulfato na presença de ferro metálico:



A ativação também pode ocorrer por meio do uso de óxidos metálicos como a magnetita, hematita, goehtita e ferrihidrita. Óxidos de ferro contendo íons Fe^{3+} formam Fe^{2+} e radical persulfato através de uma reação preliminar (equação 27), em seguida, há uma reação de decomposição levando a formação do radical sulfato, que possui potencial de oxidação de 2,5 V (equação 28): (Bertagi et al., 2021; Karim et al., 2021)



Calculou-se os parâmetros cinéticos e EE/O na presença do persulfato, os resultados são mostrados na Tabela 16:

Tabela 16 - Valores obtidos na degradação do corante Tartrazina, utilizando NiFe_2O_4 + PS nas condições otimizadas

Fotocatalisador	Tempo de reação (min)	% de degradação (430 nm)	R^2	k (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min^{-1})
NiFe_2O_4 + PS	20	99,12	0,993	0,0985	7,035

R^2 = coeficiente de correlação; k = constante de velocidade; $t_{1/2}$ = tempo de meia vida

Apesar da porcentagem de degradação utilizando o oxidante persulfato ser maior, o tempo de meia vida obtido foi de 7,035 min^{-1} , um tempo maior para o reagente diminuir pela metade do seu valor inicial. E quando comparado ao tempo de meia vida obtido para o H_2O_2 ($t_{1/2} = 6,46 \text{ min}^{-1}$) o menor tempo pode estar relacionado à alta degradação obtida nos primeiros minutos de reação.

O peróxido de hidrogênio, do ponto de vista econômico, é geralmente mais barato e amplamente disponível no mercado, sendo que o custo do persulfato é aproximadamente o dobro do valor. Além disso, o processo de foto-Fenton, não requer grandes quantidades de H_2O_2 para geração dos radicais $\text{HO}^\bullet$, uma vez que para cada mol de peróxido são gerados o dobro de radical hidroxila (Giménez et al., 2024).

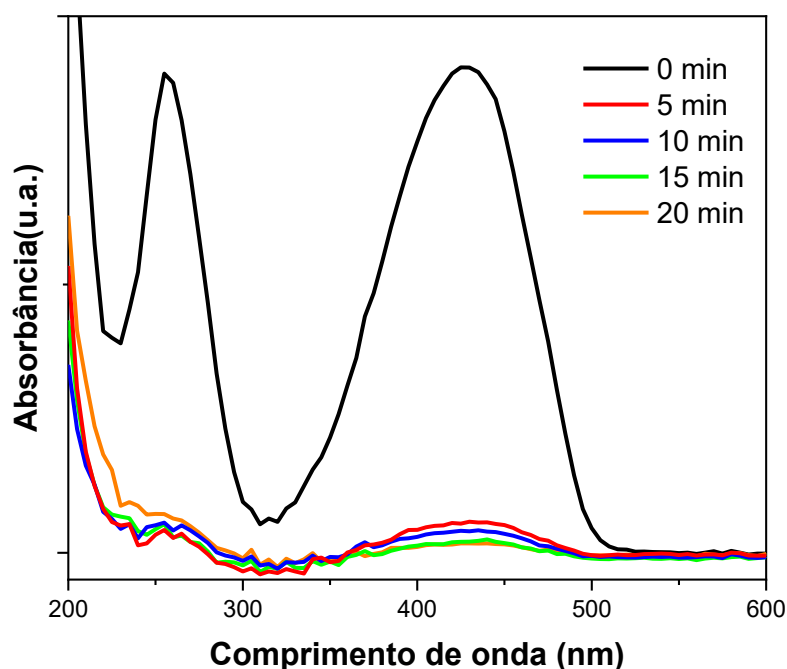
A energia requerida para a degradação em 20 minutos teve um valor de 101,33 kWh m^{-3} e se o experimento fosse realizado em apenas 5 minutos, a energia requerida seria de 73,21 kWh m^{-3} . Além disso, quando compara-se os valores de EE/O para o H_2O_2 e para o PS conclui-se que em 20 minutos de degradação, o PS teve uma porcentagem de degradação um pouco maior que o H_2O_2 . No entanto, quando avalia-se degradação já nos primeiros 5 minutos de reação, percebemos a vantagem da utilização do peróxido de hidrogênio, principalmente quanto ao gasto de energia.

Através dos estudos realizados com os dois oxidantes, concluímos que os dois apresentaram uma elevada taxa de degradação do corante em pouco tempo (20 minutos). A diferença entre eles em porcentagem foi calculada levando em consideração os desvios em cada comprimento de onda, sendo de 0,74%, em comprimento de onda 430 nm e de 0,69% no comprimento de onda de 260 nm em 20 minutos de reação, no entanto esta porcentagem aumenta quando comparado o tempo de 5 minutos. Por outro lado, a utilização do oxidante peróxido de hidrogênio se mostrou mais eficiente que o persulfato. Por meio do cálculo dos parâmetros e da energia requerida, obteve-se uma diferença de 12,26% para o comprimento de onda de 430 nm e 28,37% para o comprimento de onda de 260 nm. Desta forma, esse

oxidante seria mais vantajoso do ponto de vista econômico. Visto que menor gasto de energia é necessário quando se utiliza H_2O_2 como oxidante. A liberação dos radicais $HO^\bullet$, que não são seletivos e tem alto potencial de oxidação promove o ataque de uma gama de materiais orgânicos. Quando os contaminantes são decompostos podem formar intermediários, e estes podem reagir com os oxidantes e levar à mineralização (Araújo et al., 2016, Bertagi et al., 2021).

Considerando os resultados obtidos, o processo usando HP foi mais eficiente (Figura 35), ou seja, altas taxas de remoção e baixo consumo de energia em relação ao PS para oxidar TTZ. Quando g-CN_x foi usado, níveis de degradação semelhantes (>90% em 430 e 260 nm em 5 min) foram observados ao usar HP.

Figura 35 - Espectro de monitoramento da degradação do corante Tartrazina utilizando g-CN_x com o oxidante H_2O_2



O espectro na Figura 35 mostra a degradação do corante utilizando o semicondutor g-CN_x com a adição do oxidante H_2O_2 , onde obteve-se uma alta taxa de degradação, sendo de $99,3 \pm 0,35\%$ para 430 nm e $96,86 \pm 0,89\%$ para 260 nm, valores esses superiores aos obtidos quando se utilizou somente o g-CN_x em 120 minutos ($93,76\%$ para 430 nm e $84,29\%$ para 260 nm). Assim, os resultados indicam que o reagente oxidante teve um papel importante no processo de degradação. Além disso, em 5 minutos de reação foi onde ocorreu a maior porcentagem de degradação

do corante, sendo de $93,59 \pm 1,32\%$ (430 nm) e $92,71 \pm 2,41\%$ (260 nm). Os valores determinados dos parâmetros do modelo cinético são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 - Valores obtidos na degradação do corante Tartrazina, utilizando g-CNx com o oxidante H_2O_2 nas condições otimizadas

Fotocatalisador	Tempo de reação (min)	% de degradação (430 nm)	R²	k (min⁻¹)	t ½ (min⁻¹)
g-CNx	20	99,3±0,35	0,988	0,1104	6,27

R² = coeficiente de correlação; k = constante de velocidade; t ½ = tempo de meia vida

Através da EE/O, (Tabela 17) percebemos que o tempo de reação diminuiu de 120 min para 20 min, consumindo assim menos energia no processo, e consequentemente reduzindo o consumo energético. Além disso, comparando o uso do oxidante, em 5 minutos a energia requerida caiu praticamente a metade.

5.4 HETEROJUNÇÕES NiFe₂O₄/g-CNx

Para avaliar a eficiência de degradação de cada compósito e da mistura das quantidades de massa de g-CNx e de NiFe₂O₄, foram avaliadas em diferentes proporções. Em razão que é possível avaliar o efeito dos óxidos magnéticos e do nitreto de carbono grafítico frente a degradação do composto modelo (Tabela 18):

Tabela 18 - Porcentagem em massa em diferentes proporções de espinélio, nitreto de carbono e as heterojunções

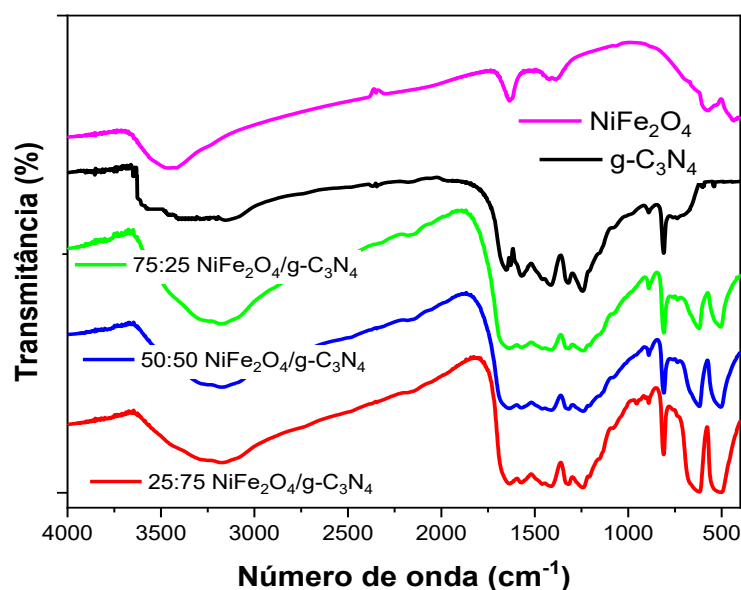
Experimento	NiFe₂O₄ (% em massa)	g-CNx (% em massa)
1	100	0
2	75	25
3	50	50
4	25	75
5	0	100

5.4.1 Caracterização química, morfológica e estrutural das heterojunções NiFe₂O₄/g-CN_x

5.4.1.1 Espectrometria da Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 36 mostra os espectros obtidos na região do infravermelho das heterojunções de NiFe₂O₄/g-CN_x nas diferentes proporções preparadas e dos fotocatalisadores sem a heterojunção. Os espectros apresentam bandas características do NiFe₂O₄ e do g-CN_x, em todas as heterojunções, porém com intensidades diferentes. O espectro indica que houve formação efetiva das heterojunções não havendo mudança na estrutura cristalina dos compostos formados. As bandas características foram discutidas anteriormente no item 5.1.2.

Figura 36 - Espectros de FTIR do fotocatalisador NiFe₂O₄ e g-CN_x e as heterojunções NiFe₂O₄/g-CN_x em diferentes proporções

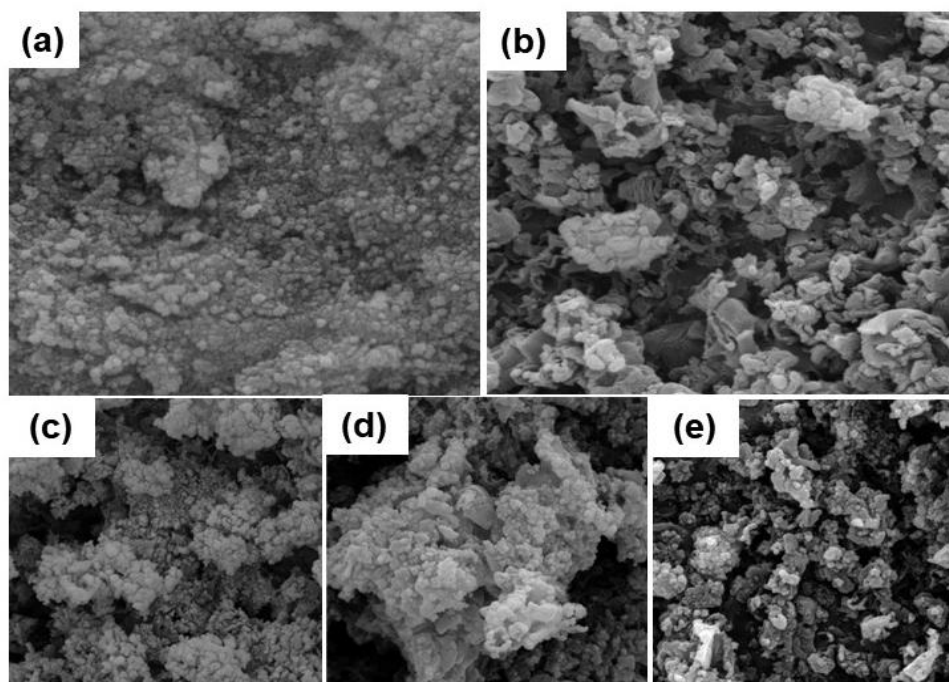


5.4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV-FEG das heterojunções nas diferentes proporções são mostradas na Figura 37. Para efeitos de comparação, adicionou-se novamente as micrografias dos semicondutores de NiFe₂O₄ e g-CN_x.

Micrografias eletrônicas de varredura de NiFe_2O_4 (Figura 37a) exibem uma aparência globular com aglomeração completa de partículas. Resultados semelhantes foram encontrados na literatura (Ati et al., 2018; Randhawa et al., 2009; Lassoued et al., 2017). Para g-CNx (Figura 37b), uma morfologia lamelar com flocos dispersos (aparência semelhante a uma folha) foi observada como mostrado por Gao et al, Tag et al, Li et al. As Figuras 37c a 37e mostram as micrografias de heterojunção de NiFe_2O_4 , g-CNx, $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CNx}$ em diferentes porcentagens, ou seja, 25%:75% (37c), $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CNx}$ 50%:50% (37d) e $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CNx}$ 75%:25% (37e), respectivamente. No geral, a morfologia das heterojunções se assemelhava à dos precursores NiFe_2O_4 e g-CNx. As imagens de espinélio de níquel exibem uma morfologia globular com aglomerados, enquanto a imagem de nitreto de carbono exibe uma aparência mais irregular, semelhante a uma folha. A Figura 37d mostra heterojunções com proporções iguais que exibem características semelhantes a ambos os materiais. As Figuras 37c e 37e se assemelham mais ao material que contém a maior proporção em sua composição.

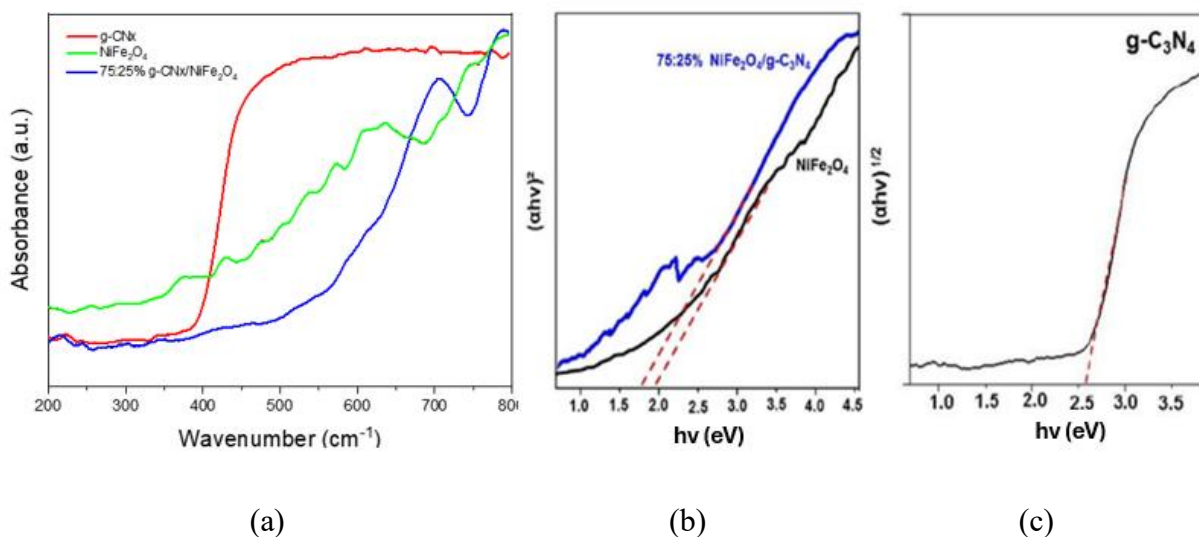
Figura 37 - Imagens de MEV-FEG com ampliação de 35 mil vezes dos fotocatalisadores (a) NiFe_2O_4 , (b) g-CNx, (c) $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CNx}$ 75%:25%, (d) $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CNx}$ 50%:50%, (e) $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CNx}$ 25%:75%



5.4.1.3 Cálculos de Bandgap pelo gráfico de Tauc-Plot

O gráfico Tauc-Plot obtido por reflectância difusa para os materiais preparados (Figura 38), onde os valores estimados de *band gap* para os catalisadores $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CNx}$ (75:25%), NiFe_2O_4 e g-CNx foram 1,7, 1,9 e 2,6 eV. Esses valores são consistentes com aqueles relatados em um estudo feito por Ji et al, 2015. Os resultados indicaram que os dois primeiros semicondutores são transições de *band gap* diretas e o último indiretas. O semiconductor g-CNx indicou um *band gap* indireto cuja energia de banda é em torno de 2,6 eV. Os valores obtidos são menores que o TiO_2 , que tem um *band gap* de 3,2 eV. Assim, esses semicondutores têm potencial para utilizar a luz solar em processos fotocatalíticos, pois podem absorver energia em comprimentos de onda mais curtos e gerar pares elétron-lacuna, como observado na fotocatalise heterogênea (Oliveira et al., 2013). A similaridade nos espectros de heterojunção e NiFe_2O_4 pode ser explicada pela maior porcentagem de ferrita de níquel na razão de heterojunção.

Figura 38 - Espectros de refletância difusa UV-vis para semicondutores: (a) gráficos Tauc para determinar a energia do bandgap de semicondutores, (b) 75:25% de NiFe_2O_4 e NiFe_2O_4 , e (c) g-CNx .

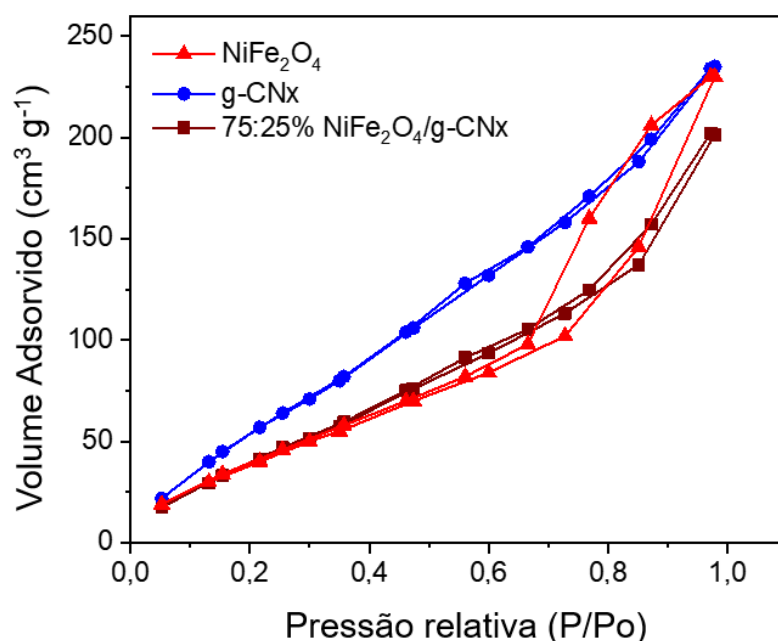


Os valores de potencial zeta obtidos para NiFe_2O_4 e g-CNx foram 7,1, semelhantes aos relatados por Hoan et al. (2021) e 4,46, que foram próximos aos valores mostrados por Pang et al. (2021). Os resultados mostraram que as heterojunções $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CNx}$ devem ser preparadas entre os pontos isoelétricos dos materiais que contribuem para a interação eletrostática.

5.5 ANÁLISE DE ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DE N₂

As características texturais dos compostos estudados, como área de superfície, foram obtidas por meio da análise de adsorção-dessorção de N₂. Os valores obtidos para a área de superfície de NiFe₂O₄, g-CN_x e a heterojunção foram 120,288 m²/g, 111,954 m²/g e 99,8765 m²/g, respectivamente. Os materiais mesoporosos têm atraído atenção significativa em estudos de catálise heterogênea devido à sua alta área de superfície e grande volume e diâmetro de poro, permitindo a incorporação de outros materiais e, portanto, aumentando a dispersão da fase ativa presente (Lecesse et al., 2022). De acordo com os resultados, as isotermas foram classificadas como tipo IV, indicando a presença de mesoporos, conforme mostrado na Figura 39 (Thommes et al., 2015).

Figura 39 - Isoterma de fisissorção de N₂ de NiFe₂O₄, g-CN_x e a heterojunção NiFe₂O₄/g-CN_x



5.6 ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE TARTRAZINA UTILIZANDO AS HETEROJUNÇÕES

Visto que altas taxa de degradação foi observada utilizando o NiFe₂O₄ e do g-CN_x, esses foram escolhidos para os estudos de heterojunção: NiFe₂O₄/g-CN_x.

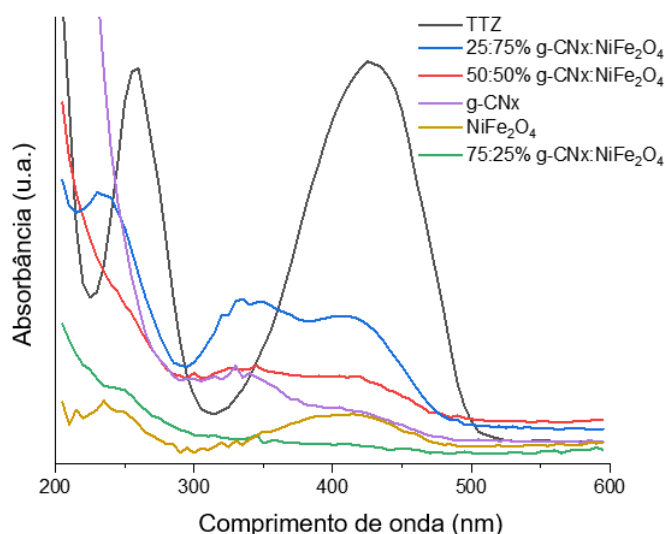
Para avaliar a eficiência de degradação de cada compósito preparado em diferentes proporções de massa de NiFe_2O_4 e g-CN_x, novos experimentos foram realizados na ausência ou presença de HP. A Tabela 19 mostra a comparação da taxa de degradação da heterojunção em diferentes proporções, bem como os espectros das respectivas heterojunções mostradas na Figura 40.

Tabela 19 - Porcentagem de degradação em massa em diferentes proporções de espinélio, nitreto de carbono e as heterojunções

Experimento	NiFe_2O_4 (% em massa)	g-CN _x (% em massa)	% de degradação (430 nm)	% de degradação (260)
1	100	0	95,58±0,66	89,04±3,46
2	75	25	99,65±0,25	90,33±2,25
3	50	50	86,37±0,56	71,44±1,25
4	25	75	66,86±0,98	35,56±2,01
5	0	100	93,76±0,69	84,29±1,32

A heterojunção que apresentou maior remoção do corante Tartrazina, tanto na remoção de cor (430 nm) quanto na degradação dos grupos aromáticos (260 nm), foi a heterojunção com proporção 75:25% de NiFe_2O_4 /g-CN_x. Para esta condição, obteve-se um valor de degradação em 430 e 260 nm de 99,65±0,25% e 90,33±2,25%, respectivamente, em 30 minutos de reação.

Figura 40 - Espectro UV-vis obtido durante a degradação fotocatalítica do corante TTZ comparando as diferentes proporções de materiais de heterojunção. Condições: 50 mg L⁻¹ corante TTZ, pH 6-7, 1 g L⁻¹ catalisador, 1,5 mmol L⁻¹



A heterojunção produzida com uma razão de massa de 75:25% NiFe₂O₄/g-CN_x apresentou os maiores níveis de remoção de corante TTZ, em relação às bandas de cor (ca. 100% a 430 nm) e aromáticas (90% a 260 nm). Quando ocorrem heterojunções, o acoplamento do semicondutor com outro material resulta no equilíbrio de potenciais eletroquímicos, chamado Energia de Fermi (Ef), onde os elétrons migram do nível de menor potencial de redução para aqueles com maior potencial de redução. Neste ponto, um excesso de elétrons é criado no semicondutor de menor Ef, e um excesso de cargas positivas (h⁺) é criado na matéria de maior Ef. Eles favorecem a separação de carga e reduzem a taxa de recombinação de semicondutores (Vinoth et al., 2021; Jang et al., 2012; Das et al., 2020). Na presença de H₂O₂ e usando heterojunção 75:25% NiFe₂O₄/g-CN_x (m/m), taxas de degradação e desempenhos semelhantes, ou seja, remoção completa da cor e remoção de cerca de 90% da banda aromática, em comparação com a condição sem HP foram obtidos, conforme mostrado na Figura 41.

Os estudos de degradação foram realizados utilizando a heterojunção na proporção de 75:25% NiFe₂O₄/g-CN_x, após avaliar os parâmetros cinéticos observa-se que esse segue o modelo pseudo-primeira ordem (Tabela 20):

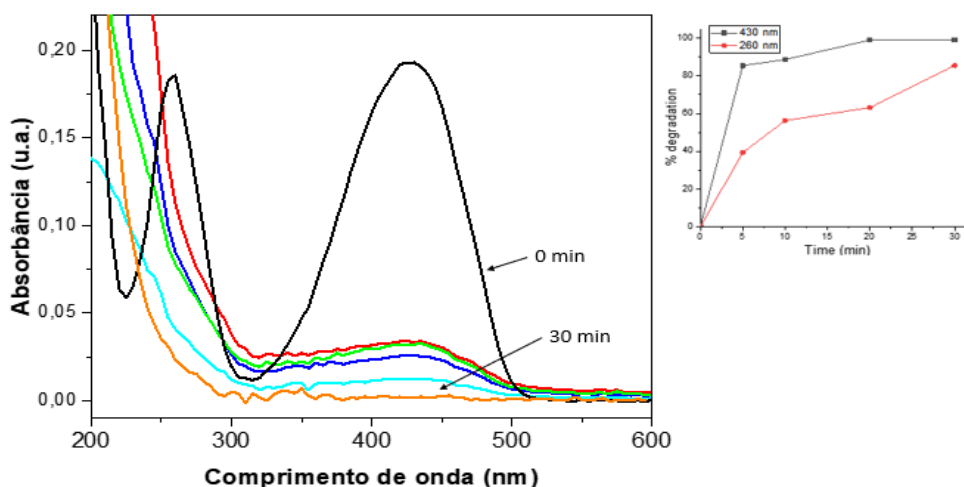
Tabela 20 - Valores obtidos na degradação do corante Tartrazina 50 mg L⁻¹ utilizando a heterojunção 75:25% NiFe₂O₄/g-CN_x; em pH 6-7 e 30 minutos de reação

Fotocatalisador	Tempo de reação	% de degradação (430 nm)	R²	k (min⁻¹)	t 1/2 (min⁻¹)
75:25% NiFe ₂ O ₄ /g-CN _x	30	99,65±0,25%	0,9818	0,1165	5,94

R² = coeficiente de correlação; k = constante de velocidade; t 1/2 = tempo de meia vida

Sendo que o uso peróxido de hidrogênio levou a resultados melhores, já discutidos anteriormente, estudos de degradação foram realizados com a heterojunção 75:25% NiFe₂O₄/g-CN_x e com a adição de H₂O₂ (Figura 41).

Figura 41 - Espectros UV-vis durante a degradação fotocatalítica do corante TTZ usando a heterojunção $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CNx}$ (m/m) 75:25% na presença de H_2O_2 . Condições: 50 mg L^{-1} de corante TTZ, pH 6-7, 1 g L^{-1} de heterojunção



O espectro na Figura 41 mostra a degradação do corante utilizando o semicondutor $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CNx}$ com a adição do oxidante H_2O_2 , onde obteve-se uma alta taxa de porcentagem de degradação, sendo de $99,08 \pm 0,13\%$ para 430 nm e $87,5 \pm 0,87\%$ para 260 nm. Esses valores são semelhantes aos obtidos quando se utilizou somente a heterojunção 30 minutos ($99,65\%$ para 430 nm e $90,33\%$ para 260 nm). O tempo de meia e constante cinética são mostrados na Tabela 21.

Tabela 21 - Valores obtidos na degradação do corante Tartrazina 50 mg L^{-1} utilizando a heterojunção 75:25% $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CNx}$ com H_2O_2 ; em pH 6-7 e 30 minutos de reação

Fotocatalisador	Tempo de reação	% de degradação (430 nm)	R^2	k (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min^{-1})
75:25% $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CNx}$ + H_2O_2	30	$99,08 \pm 0,13$	0,9896	0,1206	5,74

R^2 = coeficiente de correlação; k = constante de velocidade; $t_{1/2}$ = tempo de meia vida

Apesar de as porcentagens de degradação com e sem o uso do oxidante ser bastante semelhantes, através do estudo cinético, nota-se que ao usar o H_2O_2 a constante cinética foi diferente em relação ao uso da heterojunção. Assim, sem adição do oxidante, em 5 minutos de reação, nota-se uma diminuição significativa.

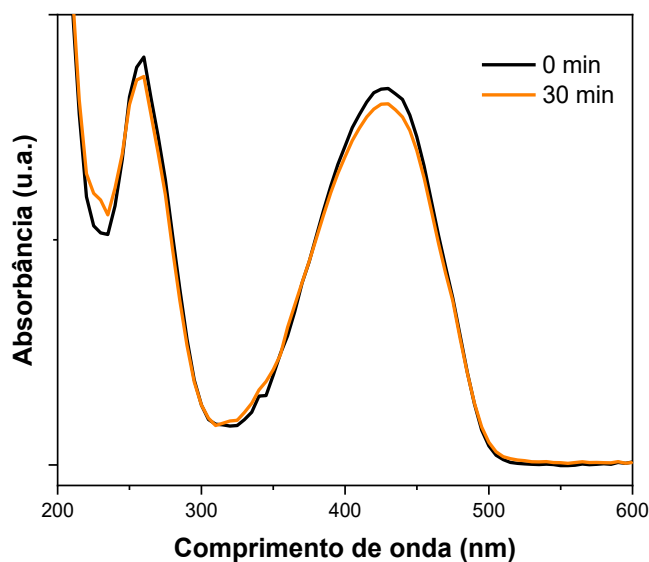
Os valores obtidos com energia requerida, mostram que em 30 minutos de reação, são gastos $102,12 \text{ kWh m}^{-3}$ para a reação sem o oxidante. Quando utilizado o oxidante juntamente com a heterojunção obteve-se um valor de $84,67 \text{ kWh m}^{-3}$. A

diminuição de energia requerida pode ser devido às reações que envolvem o radical $\text{HO}\cdot$ derivado do H_2O_2 , há um acréscimo dos valores das constantes cinéticas, sendo uma ordem de grandeza maior em relação ao tratamento sem a presença de oxidante.

5.7 ENSAIOS DE FOTÓLISE E ADSORÇÃO DO CORANTE TARTRAZINA

Realizou-se testes para verificar a contribuição da luz no processo de degradação. Uma característica comum entre os azocorantes é sua forte estabilidade frente à luz, calor e variações de pH (Yamjala et al., 2016; Aoudjit et al., 2018). O ensaio de fotólise é mostrado na Figura 42, onde obteve-se uma degradação de $4,07\pm 0,11\%$ em 430 nm (comprimento de onda correspondente ao grupo cromóforo do corante Tartrazina. Assim sendo, não houve descoloração significativa da solução, ou seja, $4,75\pm 0,23\%$ em 260 nm.

Figura 42 - Fotólise da Tartrazina 50 mg L^{-1} somente com radiação UV. pH 6-7; 30 min de reação, sem fotocatalisador

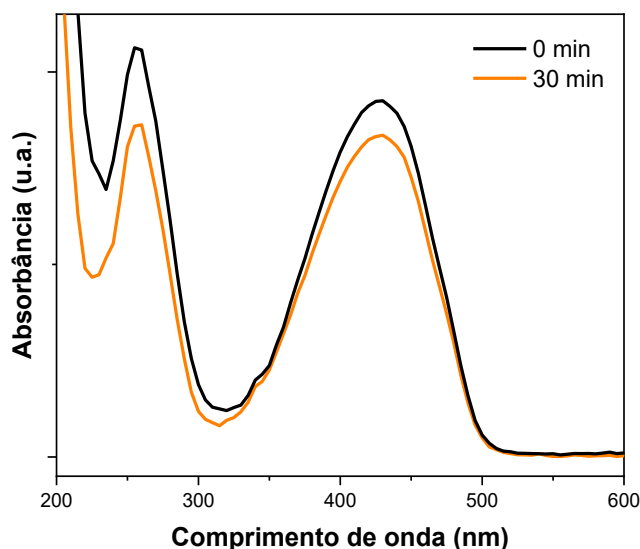


O ensaio de fotólise também foi realizado a adição do H_2O_2 (Figura 43), obteve-se diminuição no espectro no comprimento de onda de 430 nm de $9,66\pm 1,24\%$ e para 260 nm $18,39\pm 0,84\%$. Esta taxa maior de degradação em relação aos outros ensaios de fotólise, pode ser devido ao uso do peróxido de hidrogênio como oxidante, pois maior degradação pode ser observada pela degradação da molécula, por meio da

geração de radicais hidroxila via processo UV/H₂O₂ (equação 29). (Pereira et al., 2013; Soufi et al., 2022).



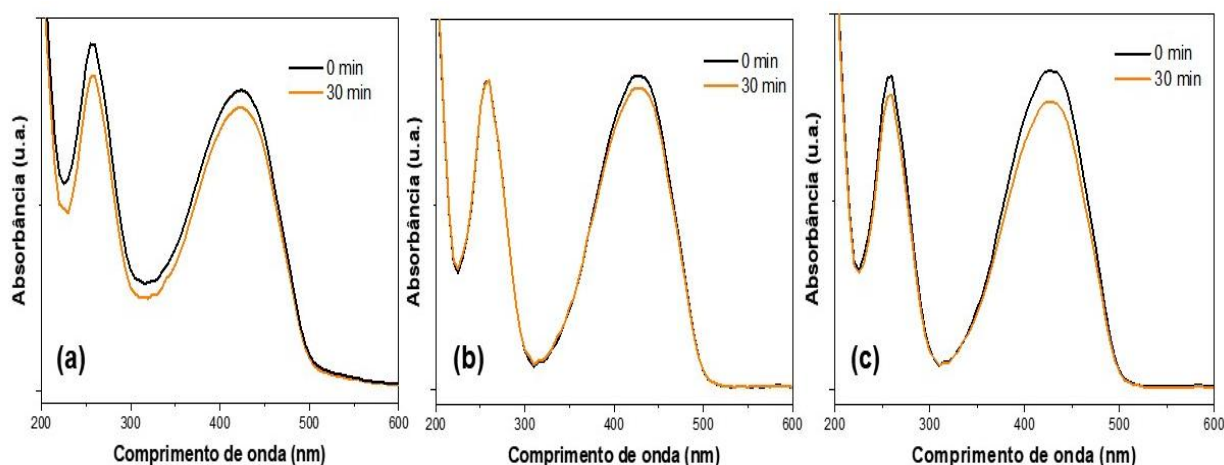
Figura 43 - Fotólise da Tartrazina 50 mg L⁻¹ com H₂O₂ com radiação UV. pH 6-7; 30 min de reação, sem fotocatalisador



Ensaio de adsorção são importantes, pois as substâncias a serem degradadas presentes no meio podem ser adsorvidas à superfície do fotocatalisador. Este processo é bastante usado na remoção de corantes, pois há troca iônica nos sítios com carga no adsorvente. E essa pode ser influenciada pela área superficial do adsorvente, tamanho da partícula, tipo de interação, acidez do meio, tempo de contato de reação. Em processo de fotocatalise heterogênea, é necessário o contato entre o fotocatalisador e as moléculas do corante seja superficial para que este não fique impregnado no fotocatalisador (Cuba et al., 2021).

Os ensaios de adsorção no escuro foram realizados com o NiFe₂O₄, g-CN_x e a heterojunção NiFe₂O₄/g-CN_x, como mostra a Figura 44.

Figura 44 - Ensaio de adsorção da Tartrazina 50 mg L^{-1} com o (a) espinélio de NiFe_2O_4 ; (b) g-CNx e (c) heterojunção 75:25% $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CNx}$ sem radiação UV, no escuro. pH 6-7; 30 min de reação.



Para o fotocatalisador NiFe_2O_4 a adsorção foi de $5,93 \pm 0,15\%$ em 430 nm e $9 \pm 0,68\%$ em 260 nm (Figura 44a) e para o fotocatalisador g-CNx $4,53 \pm 0,97\%$ em 430 nm e $1,8 \pm 1,2\%$ em 260 nm (Figura 44b). A adsorção utilizando a heterojunção $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CNx}$ foi de $9,76 \pm 0,86\%$ em 430 nm e $5,99 \pm 1,3\%$ em 260 nm (Figura 44c). Todos os valores obtidos nos ensaios de adsorção foram semelhantes e com valores considerados baixos.

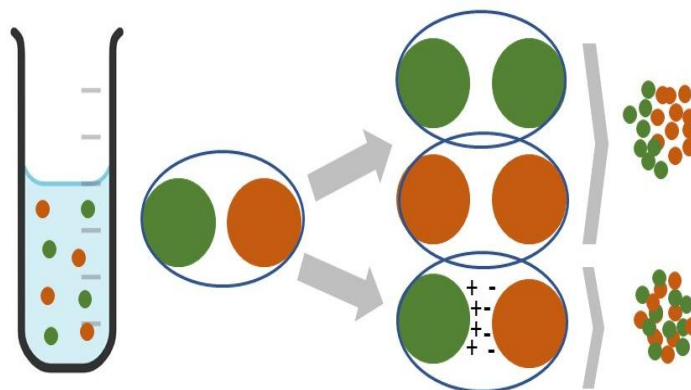
5.8 ANÁLISE DO POTENCIAL ZETA

A análise de potencial zeta (PZ) foi realizada para determinar as cargas superficiais presentes nos semicondutores frente às variações de pH do meio e para determina o pH do ponto isoelétrico.

As partículas, geralmente, apresentam protonação e desprotonação aquosa, devido à interação com íons H^+ e OH^- provenientes do meio aquoso que está em contato com a partícula, as interações podem ser diversas, resultando em diferentes cargas de superfície e valores de potencial zeta. O ponto isoelétrico é o valor do pH quando uma carga líquida zero é atingida. A superfície das partículas é carregada positivamente quando o pH é menor que o ponto isoelétrico e é carregado negativamente quando o pH é maior que o ponto isoelétrico, (Pang et al., 2021; Zhu et al., 2015). A Figura 45 mostra o esquema do princípio de agregação de partículas

na interface sólido-líquido, o ajuste de cargas opostas nas partículas favorece a atração e aumenta o rendimento e qualidade das heterojunções.

Figura 45 - Esquema de agregação de partículas com cargas opostas

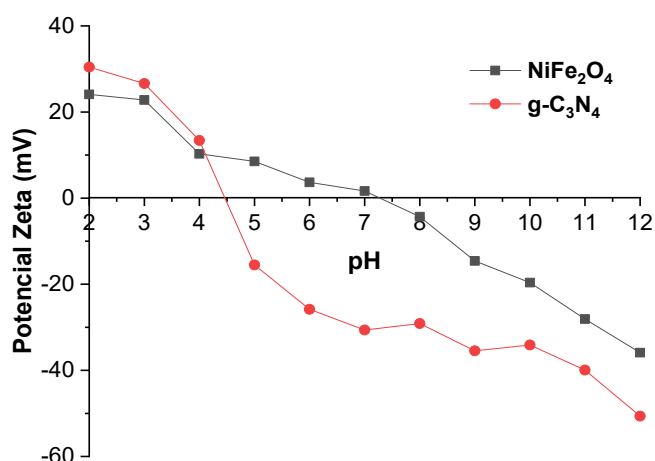


Fonte: Adaptado de Siedl et al (2012)

A Figura 46 mostra os valores encontrados na análise do potencial zeta, que ficaram em 7,1 mV para a ferrita de níquel. Em valores menores que 7,1 a superfície do NiFe_2O_4 estará carregada positivamente e em valores maiores que 7,1 a superfície do NiFe_2O_4 estará carregada negativamente. Este valor explica os valores obtidos na Tabela 11 de degradação, onde os pHs em 8,5 e 10 mostraram uma degradação menor em relação aos demais, também o pH de 7,1 é semelhante aos encontrados nos trabalhos de Hoan et al (2021) para a ferrita de níquel.

Para o g-CNx, o valor obtido no potencial Zeta foi de 4,46 mV, resultado semelhante ao encontrado no trabalho de Pang et al (2021). Desta forma, as heterojunções de $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CNx}$ devem ser preparadas entre os pontos isoelétricos dos materiais para que haja interação eletrostática e assim uma maior separação de cargas.

Figura 46 - Análise de Potencial Zeta do NiFe_2O_4 e g-CN_x



5.9 REUSO DOS FOTOCATALISADORES

O reuso dos fotocatalisadores foi estudado utilizando as mesmas condições descritas para a avaliação da eficiência do catalisador. Os testes foram feitos para o NiFe_2O_4 e para a heterojunção 75:25% $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CN}_x$, por serem os catalisadores que apresentaram os melhores resultados.

A tabela 22 mostra a porcentagem de degradação após 4 ciclos de utilização do semicondutor NiFe_2O_4 e como heterojunção 75:25% $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CN}_x$. A maior proporção de ferrita de níquel na heterojunção facilitou a recuperação magnética. Por outro lado, a porcentagem de degradação foi inferior comparada à ferrita de níquel isolada, o que pode ser explicado pela difícil recuperação do material durante os ciclos, ou seja, perda da massa do catalisador, onde a massa inicial foi de 1 g de material da heterojunção e do NiFe_2O_4 (1º ciclo) e 0,61 g, 0,87 g (4º ciclo), respectivamente.

Um fator importante no rendimento da degradação está associado à área superficial específica de cada composto, ele auxilia no efeito sinérgico entre o semicondutor/corante, onde o óxido presente no semicondutor favorece a mobilidade de separação de cargas nos interstícios, favorecendo o processo de oxidação e evitando recombinação de cargas entre os compostos (Belver et al., 2016).

A área superficial das partículas é fundamental no processo de fotocatalise heterogênea, visto que quanto maior a área superficial, maior a superfície de contato

entre a molécula do poluente e a partícula do semicondutor, e assim maior o número de interações de pares elétron-lacuna que serão gerados quando houver ativação pela luz (Badizi et al., 2021).

Testes de reciclagem foram conduzidos quatro vezes usando os compostos de melhor desempenho. Estes foram a heterojunção 75:25% $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CNx}$ (m/m) e NiFe_2O_4 . Esses testes foram feitos sem um oxidante e em um pH em torno de 6, que é o pH natural da solução que preparamos. Além disso, a análise do potencial Zeta mostrou que o pH era mais estável na faixa de 4,6 a 7,1. Essa estabilidade tornou mais fácil para o catalisador interagir e facilitar a degradação. Mudanças de pH podem levar à formação de subprodutos indesejados e tóxicos; além disso, é importante manter a compatibilidade com o meio ambiente ao tratar poluentes e descartá-los adequadamente com um pH neutro. A Figura 47 mostra a taxa de degradação durante cada ciclo. Como mostrado, a porcentagem de degradação para NiFe_2O_4 (Figura 47a) foi ligeiramente menor em ambos os comprimentos de onda. Durante os ciclos restantes, o desempenho do compósito (Figura 47b) diminuiu mais rápido do que NiFe_2O_4 , o que pode ser devido à perda de área ativa. No processo de fotocatalise heterogênea, a área de superfície das partículas é crucial.

A área superficial determinada para NiFe_2O_4 foi de $120,28 \text{ m}^2/\text{g}$ e para $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CNx}$ $99,87 \text{ m}^2/\text{g}$. Uma área superficial maior significa que há mais espaço para a molécula poluente e a partícula semicondutora entrarem em contato. Esse contato aumentado leva a mais interações entre pares elétron-lacuna quando a luz ativa o processo (Badizi et al., 2021). Quando comparada à taxa de degradação dos materiais, a heterojunção apresentou uma taxa maior, exigindo menos energia no processo. No entanto, a área superficial foi maior para a ferrita de níquel, que apresenta maior estabilidade em comparação às heterojunções em atmosferas oxidantes, tornando-as mais resistentes à degradação devido à formação de uma camada de óxido passivante, que pode inibir o processo de degradação. A estabilidade da heterojunção depende da interação na interface entre os materiais que a compõem, tornando-a mais suscetível à degradação. Isso também pode ser explicado pela morfologia do nitreto de carbono grafítico presente na heterojunção, que tem uma estrutura lamelar e é mais propenso à oxidação em áreas onde o g-CNx não está firmemente ancorado ao NiFe_2O_4 . A diferença na área de superfície é

atribuída à baixa porcentagem de nitreto de carbono gráfico usado na heterojunção (Hossain et al., 2007; Zarei et al., 2019; Chen et al., 2022).

Figura 47 - Taxa de degradação após quatro ciclos de reutilização de semicondutores (a) NiFe_2O_4 (b) $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CNx}$

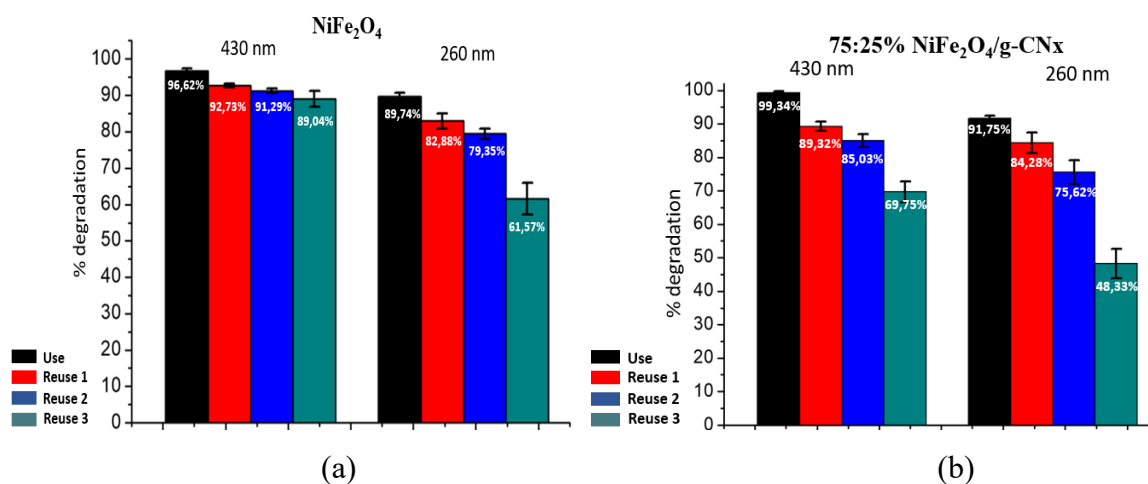


Tabela 22 - Porcentagem de degradação após 4 ciclos de reuso dos semicondutores

Semicondutor	1º ciclo		2º ciclo		3º ciclo		4º ciclo	
	% degradação		% degradação		% degradação		% degradação	
	430nm	260nm	430nm	260nm	430nm	260nm	430nm	260nm
NiFe_2O_4	96,02	89,04	93,12	84,34	91,72	80,36	90,56	64,69
75:25% $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CNx}$	99,7	91,2	90,3	82,12	83,65	73,10	67,58	45,25

Para avaliar se houve mudanças nos grupos químicos de superfície e na morfologia dos semicondutores após a reutilização, foram realizadas análises de FTIR e SEM-FEG. Após quatro ciclos, mudanças sutis foram observadas nos espectros de FTIR. Ao considerar as micrografias, foram obtidas mudanças morfológicas principalmente no aspecto globular inicial do NiFe_2O_4 , característico globular das ferritas, ou seja, aglomerados grossos, conforme mostrado na Figura 48.

Figura 48 - Caracterização do semiconductor NiFe_2O_4 após 4 ciclos de reuso (a) FTIR e (b) início MEV-FEG (c) final do 4º ciclo

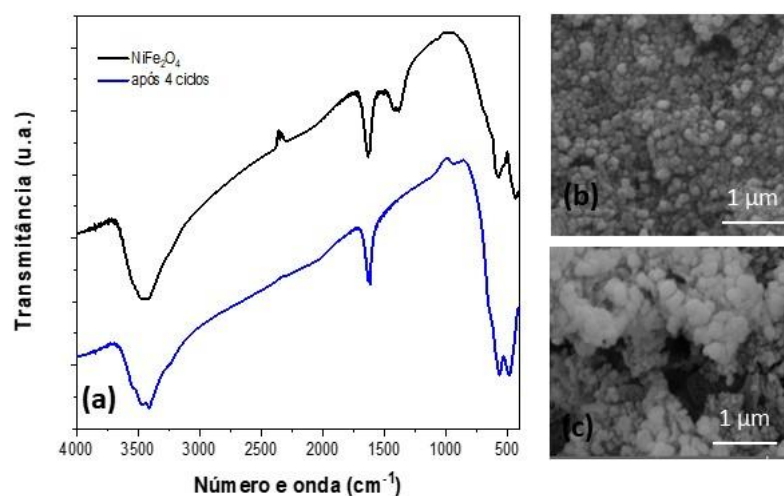
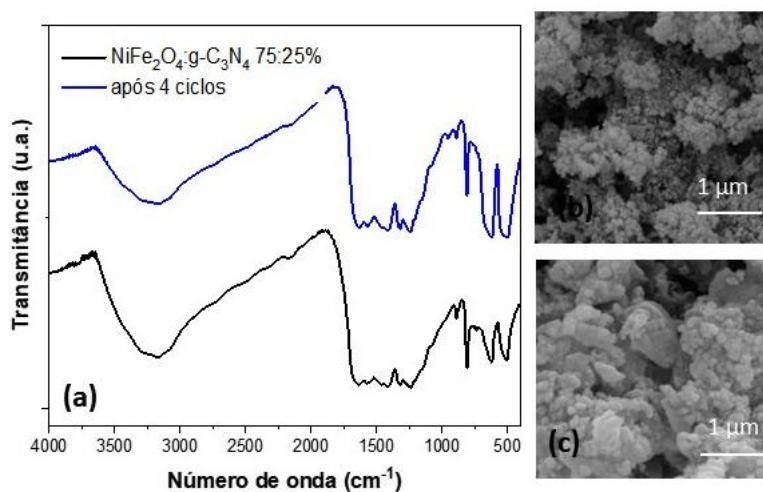


Figura 49 - Caracterização do semiconductor 75:25% $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CN}_x$ após 4 ciclos de reuso (a) FTIR e (b) início MEV-FEG (c) final do 4º ciclo



Na heterojunção, seu aspecto globular também não predomina mais no final do quarto ciclo, e até o terceiro ciclo, os resultados da degradação foram promissores; a partir do quarto ciclo, há uma diminuição na taxa de degradação em ambos os comprimentos de onda, o que pode ser devido à perda de material durante os ciclos, o que pode ser uma das razões para a baixa degradação do TTZ. O catalisador, sendo um material magnético, permite reações fáceis. Isso leva a uma taxa mais lenta de degradação do corante após um certo ponto na reação. Isso sugere interação de limitação de radicais hidroxila com compostos alifáticos de cadeia curta, tempo de vida do catalisador e a desativação de sítios ativos. Este último pode ser devido ao acúmulo

de corante ou à formação de subprodutos (Zangeneh et al., 2015). Uma técnica de decantação e um ímã de neodímio foram usados para recuperar uma quantidade substancial do material em cada ciclo. No entanto, alguma perda da massa do catalisador foi inevitável, o que pode ter resultado em uma proporção reduzida de catalisadores para degradação do corante. Processos semelhantes para separação e recuperação do catalisador magnético foram observados em estudos com o mesmo objetivo. O material foi deixado em repouso e, então, com o auxílio do ímã de neodímio, o material é atraído para o fundo do recipiente e seco em estufa, permitindo assim seu reaproveitamento (Cunha et al., 2018; Cruz et al., 2021).

5.10 MECANISMO FOTOCATALÍTICO

Através dos experimentos realizados neste trabalho, comprova-se a eficiência da utilização de semicondutores de ferritas, do nitreto de carbono grafítico e da heterojunção entre esses dois compósitos.

Os cálculos das posições das bandas de condução e de valência dos semicondutores foram realizados a fim de explicar um possível mecanismo fotocatalítico que ocorre no processo de degradação. Os cálculos foram realizados utilizando a equação 30:

$$E_{BV} = \chi - E_e + 0,5 E_g \quad (30)$$

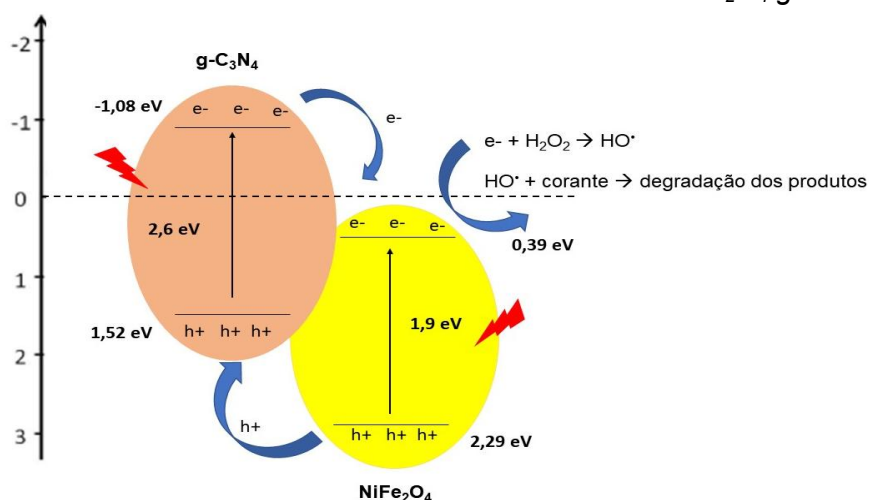
onde, E_{bv} é a energia da banda de valência, X é a eletronegatividade de Mulliken para cada átomo, onde a partir destes são encontrados os valores para o semicondutor, E_e é a energia de elétrons livres do hidrogênio, e E_g é a energia de *band gap* encontrada no gráfico de Tauc Plot para os semicondutores. A Tabela 23 mostra os valores calculados para os semicondutores $NiFe_2O_4$ e $g-CNx$.

Tabela 23 - Valores calculados para os semicondutores $NiFe_2O_4$ e $g-CNx$, encontrados através do gráfico de Tauc-Plot

Semicondutor	X	E_g (ev)	E_{bv} (eV)	E_{bc} (eV)
$NiFe_2O_4$	5,84	1,9	2,29	0,39
$g-CNx$	4,72	2,6	1,52	-1,08

Considerando os valores da Tabela 23, um possível mecanismo fotocatalítico para a heterojunção pode ser visto na Figura 50, onde i) elétrons da BV são excitados para BC para semicondutores NiFe_2O_4 e g-CNx por radiação de luz visível; ii) elétrons na BC do g-CNx movem-se para a BC de NiFe_2O_4 e as espécies de lacunas na BV do NiFe_2O_4 são transferidas para a BV do g-CNx; iii) a redistribuição de elétrons e lacunas impede que as espécies fotoinduzidas se recombinem rapidamente (SCAPIM et al., 2017).

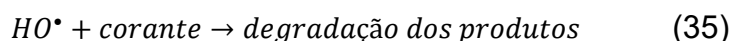
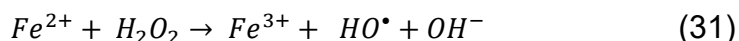
Figura 50 - Mecanismo proposto para a formação de heterojunções envolvendo transferência de elétrons no semiconductor $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CNx}$



De acordo com os resultados obtidos na determinação das espécies ativas na reação, o radical $\text{HO}^\bullet$ e a lacuna tiveram um papel mais significativo como inibidores. Esses radicais podem ter sido formados pelo contato direto das moléculas presentes no corante com os sítios oxidativos formados quando a lacuna fotogerada com moléculas de água foi adsorvida na superfície do fotocatalisador (Clausen e Takashima et al., 2007).

Por se tratar de uma heterojunção do tipo II, as BV e BC do g-CNx são mais altas que a do NiFe_2O_4 , assim os elétrons e lacunas fotogerados ficam separados reduzindo a velocidade de recombinação. De acordo com os resultados obtidos na determinação de espécies ativas na reação, o radical $\text{HO}^\bullet$ teve maior participação como inibidor. Esse radical pode ter sido formado através do contato direto das moléculas presentes no corante com os sítios oxidativos formados quando a lacuna fotogerada com moléculas de água é adsorvida na superfície do fotocatalisador (Clausen e Takashima, 2007).

Ainda, reações de Fenton e foto-Fenton que tem como base o Fe, como no caso das ferritas utilizadas, podem indicar a geração de radicais hidroxila HO•, utilizados para degradação de uma variedade de poluentes orgânicos. Neste caso, os elétrons e a lacuna são transferidos em direções opostas sob luz visível, então os elétrons na BC do NiFe₂O₄ podem reagir com o H₂O₂ e o Fe³⁺ para produção de radical hidroxila HO•, através das reações formada a seguir (31), (32), (33) e (34).

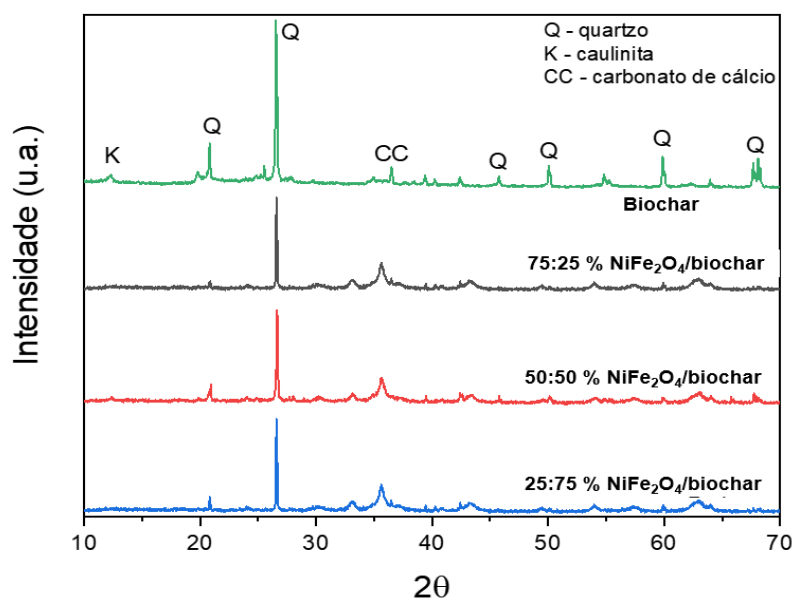


5.11 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL DO BIOCHAR DERIVADO DO LODO DE ESGOTO E SUAS HETEROJUNÇÕES

5.11.1 Difratometria de Raios X (DRX)

Realizou-se a caracterização de uma amostra do biochar obtido a partir do lodo pirolisado. Na figura 51 está representado o difratograma de raios X da amostra do biochar, assim como as heterojunções de ferrita de níquel preparadas em diferentes proporções, onde foram identificadas fases predominantes de quartzo e caulinita, com picos bem definidos.

Figura 51 - Difratoograma de raios X do biochar da ETE e as heterojunções formadas com NiFe_2O_4 /biochar



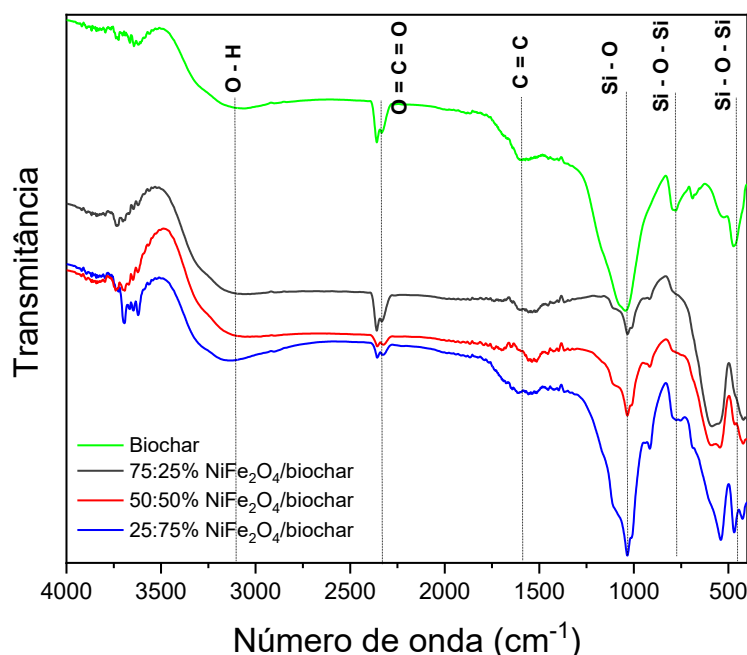
As fases cristalinas, quartzo (SiO_2) e caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) se mostraram características do biochar de lodo de esgoto. Esses resultados corroboram com a análise de FRX, onde obteve-se 42,92% de SiO_2 e 28,75% de Al_2O_3 (Silva et al., 2015; Oliveira et al., 2023). Estes compostos podem ser encontrados em maior quantidade, devido aos materiais em suspensão, como areia e argila expandida (Tuan et al., 2013).

5.11.2 Espectrometria da Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para o biochar foram identificadas as absorvâncias em 3100 cm^{-1} , 2353 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} , 1050 cm^{-1} , 790 cm^{-1} , 470 cm^{-1} , como mostra a Figura 52. A absorvância máxima em 3100 cm^{-1} corresponde aos grupamentos O – H da molécula de água. Em 2353 cm^{-1} o pico de absorção pode ser designado à deformação assimétrica na molécula de CO_2 absorvida pelo biocarvão. A absorvância em 1600 cm^{-1} corresponde ao estiramento vibracional das ligações tipo C=C. Em 1050 cm^{-1} , há um estiramento vibracional correspondente às ligações Si – O, e entre 790 cm^{-1} e 470 cm^{-1} , podem ser atribuídas ao estiramento assimétrico Si – O – Si (Ma et al., 2020, Yu et al., 2016, Smidt et al., 2002, Cuba et al., 2021). O mesmo se observa nas heterojunções da

ferrita de níquel com o biochar em diferentes proporções, sendo que o material com maior proporção de biochar apresentou uma banda de absorção mais intensa no número de onda de 1050 cm^{-1} , correspondente à ligação de Si – O.

Figura 52: Espectros de FTIR do composto de biochar e suas heterojunções: Biochar; 75:25% NiFe_2O_4 /biochar; 50:50% NiFe_2O_4 /biochar; 25:75% NiFe_2O_4 /biochar

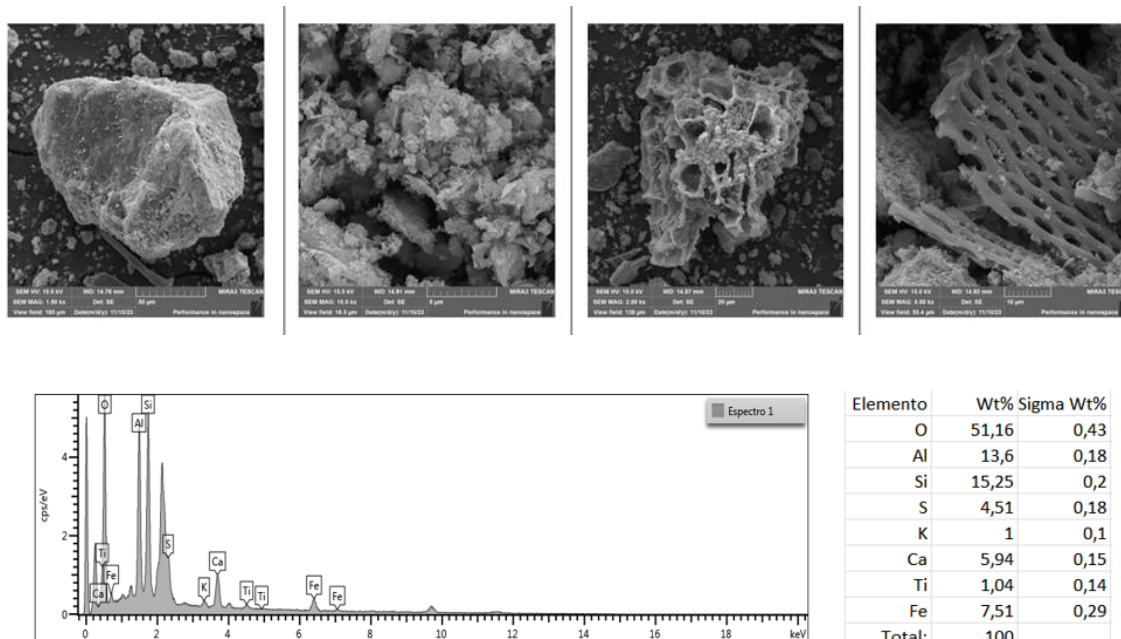


5.11.3 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG) e Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS)

As micrografias do biochar são mostradas na Figura 53, apresentando uma microestrutura porosa e irregular, semelhante aos resultados encontrados em Silva (2015) e Buselatto (2018). A temperatura utilizada na pirólise, mostrou que a estrutura apresentou grandes quantidades de microporos.

Para o EDS, observou-se que os elementos predominantes foram oxigênio (51,16%), alumínio (13,6%) e silício (15,25%), estes resultados corroboram com as análises realizadas de FRX (Assunção et al., 2020).

Figura 53 - Imagem de MEV-FEG com ampliação de 15 mil vezes dos fotocatalisadores NiFe_2O_4 /biochar 75%:25%



5.11.4 Espectroscopia de fluorescência de Raios X (FRX)

Os resultados da espectroscopia de fluorescência de raios X para o biochar são mostrados na tabela 24. Os resultados obtidos mostram a análise química dos compostos estudados, que foram determinados por porcentagens, em massa, de cada composto químico presente na amostra.

Tabela 24. Composição química do biochar obtido a partir do lodo de esgoto coletado na ETE de Ponta Grossa - PR

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaO	TiO ₂	K ₂ O	SO ₃
	%	%	%	%	%	%	%	%
Biochar de ETE	42,921	28,751	13,485	4,656	3,099	2,635	2,261	2,192

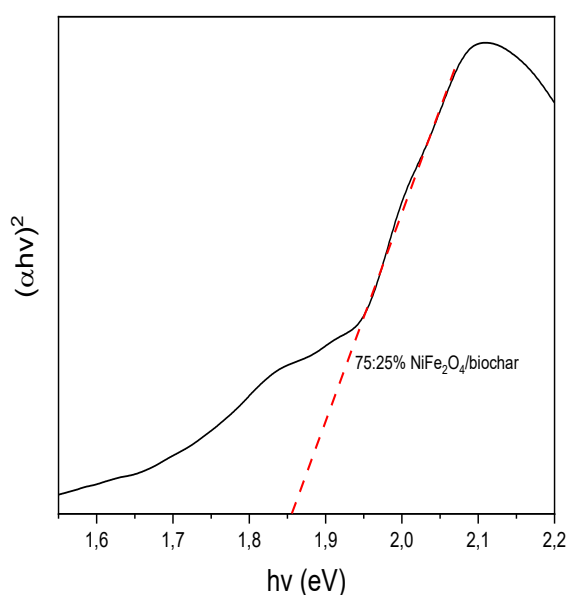
Observou-se a presença predominante de óxidos como o SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 na amostra de biochar, estes valores podem estar associados à presença de argilominerais presentes no solo por meio do arraste de alguma caixa de areia presente em uma ETE, elevando o percentual destes óxidos, quando realizada a calcinação do material. O Fe_2O_3 (hematita) está presente em matérias-primas cerâmicas, além da sílica e alumina. Resultados semelhantes foram obtidos nos

trabalhos de Sígolo e Pinheiro (2010) e Nasraui et al. (2023), onde coletou-se amostras de lodo de esgoto oriundos de uma ETE em São Paulo, obtendo-se compostos como o SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , P_2O_5 , SO_3 , CaO .

5.11.5 Cálculos de *Bandgap* pelo gráfico de Tauc-Plot

O gráfico Tauc-Plot obtido por reflectância difusa para o material composto por ferrita de níquel e biochar é mostrado na Figura 54, onde o valor estimado de *band gap* para o catalisador $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{biochar}$ (75:25%), foi 1,85 eV. Este resultado indica uma transição de *band gap* direto, com valores semelhantes aos obtidos para a heterojunção de ferrita de níquel e nitreto de carbono grafítico e somente com a ferrita de níquel. O material utilizado $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{biochar}$ (75:25%), apresenta, assim como anteriormente, maior proporção de ferrita de níquel, portanto os valores de *band gap* tornam-se próximos. A área superficial obtida para o $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{biochar}$ (75:25%) foi de $106,97 \text{ m}^2/\text{g}$, este valor indica a influência dos poros de superfície na adsorção do material a ser degradado, sendo a adsorção obtida na degradação da TTZ de $83,7 \pm 2,8\%$, como será mostrado no item a seguir onde são discutidas as porcentagens de degradação com a utilização deste composto.

Figura 54: Gráficos Tauc para determinação da energia *bandgap* do semiconductor 75:25% $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{biochar}$



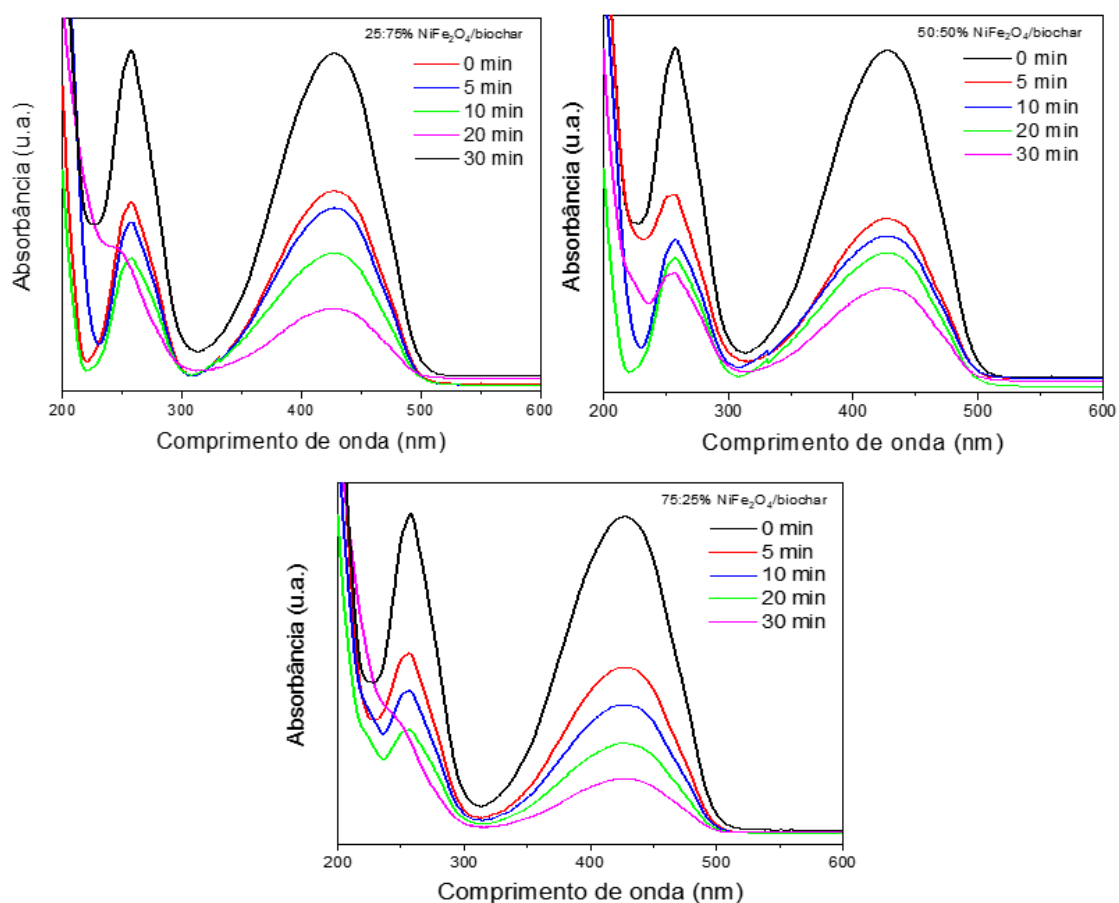
5.11.6 Avaliação da atividade fotocatalítica da heterojunção com NiFe_2O_4 e biochar derivado do lodo de esgoto na degradação do corante Tartrazina

Avaliou-se a degradação do corante Tartrazina utilizando o fotocatalisador da heterojunção com NiFe_2O_4 e biochar derivado do lodo de esgoto utilizando a lâmpada de vapor de mercúrio e a lâmpada de LED.

5.11.6.1 *Degradação do corante Tartrazina com lâmpada de vapor de mercúrio (125 W)*

Para avaliar a atividade fotocatalítica da heterojunção da ferrita magnética com o biochar preparado a partir do lodo de esgoto, foram realizados testes sob luz UV para degradar o corante Tartrazina, em diferentes proporções, 25:75% NiFe_2O_4 /biochar; 50:50% NiFe_2O_4 /biochar; 75:25% NiFe_2O_4 /biochar. Os experimentos foram realizados em pH 6-7. A Figura 55 mostra os gráficos de absorbância com decréscimo nos comprimentos de onda correspondentes ao corante estudado.

Figura 55 - Espectros de UV-Vis na degradação da TTZ 50 mg L^{-1} , utilizando diferentes proporções de semicondutores (a) 25:75% $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{biochar}$, (b) 50:50% $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{biochar}$, (c) 75:25% $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{biochar}$



A capacidade fotocatalítica foi observada para todas as proporções. No entanto, a maior porcentagem de degradação foi observada usando a proporção de 75% NiFe_2O_4 e 25% biochar. As taxas de degradação foram de $73,44 \pm 3,2\%$ e $83,54 \pm 3,9\%$ para os comprimentos de onda de 260 nm e 430 nm, respectivamente, em 30 minutos de reação.

A intensidade de absorvância dos grupos azo e aromáticos foi simultaneamente reduzida, demonstrando a alta atividade fotocatalítica. A fotólise foi de $5,04 \pm 2,89\%$ e a adsorção de $83,7 \pm 2,8\%$, as altas taxas de adsorção observadas sugerem o efeito do biochar no compósito. Para a proporção de 25:75% $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{biochar}$ ($68,46 \pm 1,4$ para 260 nm e $78,60 \pm 2,32$ para 430 nm), a porcentagem de degradação foi maior que quando utilizada a mesma proporção dos materiais ($63,46 \pm 3,1$ para 260 nm e $72,01 \pm 2,9$ para 430 nm). Isso pode ser explicado devido ao efeito de adsorção do biochar, que ocupa a maior proporção, no entanto, uma concentração mais alta de biochar, pode causar aglomeração e assim inibir locais de ligação, diminuindo a

capacidade de adsorção da heterojunção contendo maior proporção de biochar (Chang et al., 2021; Zhang et al., 2019).

Esses estudos preliminares mostraram que em pH 6-7 altas taxas de degradação foram alcançadas, indicando ser uma alternativa para reduzir o custo operacional com correção de pH antes da descarga. O modelo cinético da reação de degradação da tartrazina foi estudado monitorando a diminuição em sua absorbância a 430 nm. O modelo pseudo-segunda ordem apresentou o melhor ajuste (Tabela 25). Com um coeficiente de correlação ($R^2 = 0,99$), valor de constante de taxa $k = 0,6566$, tempo de meia-vida de $6,27 \text{ min}^{-1}$ e energia elétrica por ordem (EE/O) de $398,93 \text{ kWh m}^{-3}$.

Tabela 25 - Valores obtidos na degradação do corante TTZ 50 mg L^{-1} utilizando a heterojunção 75:25% NiFe_2O_4 /biochar 1 g L^{-1} ; em pH 6-7 e 30 minutos de reação e lâmpada de vapor de mercúrio

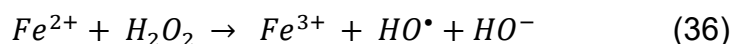
Fotocatalisador	Tempo de reação	% de degradação	R^2	k (min^{-1})	t $\frac{1}{2}$ (min)
75:25% NiFe_2O_4 /biochar	30	$83,7 \pm 2,8\%$	0,97	0,6566	6,27

O teste de peróxido de hidrogênio residual, utilizando o reagente metavanadato de amônio, e observado em 446 nm, mostrou uma redução de 71% em 30 minutos de reação. Com concentração inicial de $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$, ao final da reação, restavam aproximadamente $0,43 \text{ mmol L}^{-1}$, mostrando um consumo mais rápido nos primeiros minutos e mais lento ao final da reação. O consumo mais lento de peróxido de hidrogênio próximo aos 30 minutos de reação, pode ser explicado por uma regeneração menos eficiente de Fe^{2+} ou pela presença de fatores que inibem o ciclo catalítico do ferro. A Figura 56 mostra o consumo de Fe^{2+} e Fe^{3+} formado durante o tempo de reação. A adição de H_2O_2 , e a presença da irradiação de luz, faz com que os íons Fe^{3+} presentes na superfície do semicondutor NiFe_2O_4 seja convertido em Fe^{2+} . Os íons Fe^{2+} podem reagir com o H_2O_2 regenerando Fe^{3+} e estabelecendo maior eficiência no ciclo catalítico $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. A formação de radicais $\text{HO}\cdot$ que atuam como agente oxidante, podem ser responsáveis pela degradação da estrutura orgânica. A eficiência é aumentada, quanto maior for a área superficial e porosidade do catalisador

(Almeida et al., 2020; Rodriguez-Narvaez et al., 2017; Salvador et al., 2012; Permana et al., 2024).

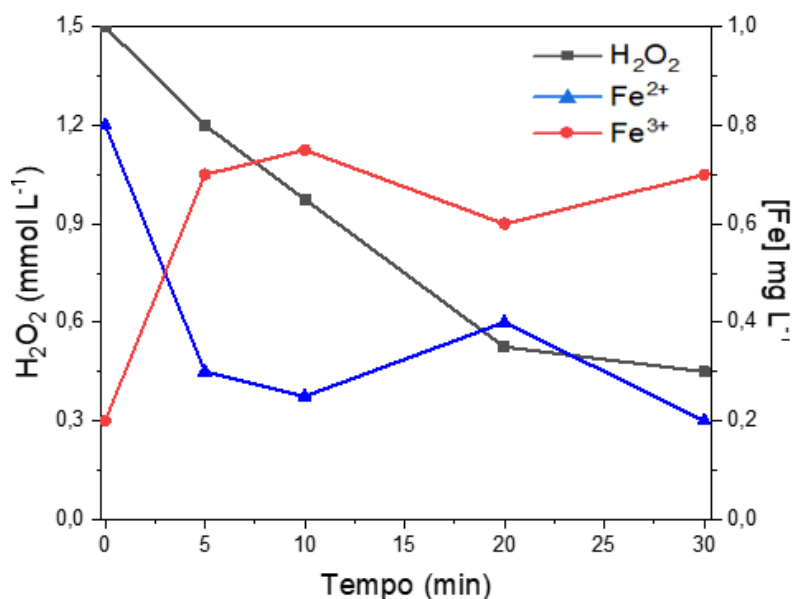
Embora a heterojunção NiFe₂O₄/biochar faça parte de um sistema heterogêneo, ela pode influenciar positivamente no fotocátalise homogênea se estiver presente como íons metálicos ou se houver alguma interação com H₂O₂, facilitando a geração de radicais HO•. O H₂O₂ contribui para a geração desses radicais que são fundamentais para a degradação de poluentes, reagindo assim de forma sinérgica (Anwer et al., 2019).

Na fotocátalise heterogênea, o semiconductor funciona como um catalisador sólido que absorve a luz e ativa as reações na sua superfície, na presença de irradiação luminosa, os íons Fe³⁺ presentes na superfície do catalisador podem ser reduzidos a Fe²⁺, sendo que esta regeneração é essencial para o ciclo catalítico, garantindo a continuidade da degradação do H₂O₂ e a geração de radicais •OH. Após a regeneração dos íons Fe²⁺ na superfície do catalisador, estes íons podem se desprender da superfície e entrar em solução, iniciando um processo homogêneo, onde em solução, os íons Fe²⁺ reagem com o H₂O₂ produzindo radicais •OH e regenerando Fe³⁺, como na equação 36 (Anwer et al., 2019; Soufi et al., 2024).



O Fe³⁺ regenerado pode retornar para a superfície do catalisador ou continuar o ciclo catalítico em solução. A presença de Fe²⁺ e Fe³⁺ em solução caracteriza a parte homogênea do processo. O processo heterogêneo (NiFe₂O₄ como sólido) melhora a regeneração de Fe²⁺ e Fe³⁺, garantindo uma fonte contínua desses íons para a reação homogênea em solução. Por outro lado, o processo homogêneo, com as reações em solução, aumenta a disponibilidade de espécies reativas (HO•), que interagem tanto com os poluentes quanto com o catalisador, amplificando a eficiência global do sistema (Anwer et al., 2019; Soufi et al., 2024).

Figura 56 - Consumo de H_2O_2 e formação de íons ferrosos e férricos durante a degradação do corante TTZ.



O gráfico mostra a interação entre os processos homogêneos e heterogêneos no sistema fotocatalítico baseado no NiFe_2O_4 /biochar, mediado pela presença de H_2O_2 e luz. Inicialmente, observa-se o rápido consumo de H_2O_2 devido à reação de Fenton, na qual Fe^{2+} reage com H_2O_2 para formar radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$), enquanto Fe^{2+} é oxidado a Fe^{3+} . Concomitantemente, ocorre a decomposição heterogênea de H_2O_2 na superfície do NiFe_2O_4 , gerando espécies reativas de oxigênio. O sistema heterogêneo, viabilizado pelo *band gap* de 1,85 eV do NiFe_2O_4 /biochar, é ativado tanto por luz UV quanto visível, promovendo a separação de pares elétron-lacuna. Os elétrons gerados reduzem Fe^{3+} de volta a Fe^{2+} , enquanto as lacunas oxidam diretamente o substrato ou participam da formação de $\text{HO}\cdot$. Essa interação entre os processos homogêneos (reação de Fenton) e heterogêneos (decomposição de H_2O_2 na superfície catalítica) mantém o sistema eficiente, como evidenciado pelo consumo de H_2O_2 e regeneração de Fe^{2+} ao longo dos 20 minutos iniciais. Após esse período, o consumo de H_2O_2 desacelera devido à menor disponibilidade de Fe^{2+} e à saturação do material catalítico, evidenciando o equilíbrio dinâmico entre os dois sistemas. Essa sinergia permite alta eficiência sob diferentes fontes de luz, como lâmpadas de LED e vapor de mercúrio, aproveitando tanto as reações em solução quanto as na interface sólido-líquido (Wang et al., 2020). Sendo assim, o item 5.11.6.2 mostra a degradação do corante TTZ com a lâmpada de LED.

A concentração de ferro total encontrada na amostra no final dos 30 min de reação, foi de aproximadamente $0,9 \text{ mg L}^{-1}$, valor esse que está em conformidade com os padrões estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 357/2005 para corpos d'água classificados como classe 3. De acordo com o Artigo 16º dessa resolução, a concentração máxima permitida de ferro em águas dessa classe é de 5 mg L^{-1} . Para o lançamento de efluentes, a Resolução CONAMA nº 430/2011, que complementa a anterior, fixa o limite máximo de 15 mg L^{-1} de ferro dissolvido, reforçando critérios para minimizar impactos ambientais e preservar a qualidade dos corpos receptores. Embora o valor encontrado na amostra esteja significativamente abaixo de ambos os limites, é importante considerar que concentrações elevadas de ferro podem causar problemas ambientais, como o aumento da turbidez e interferências na biota aquática, além de representar desafios em usos que demandam padrões mais rigorosos de qualidade da água (Brasil, 2005; Calus-Makowska et al., 2025). Ainda, o valor encontrado de ferro total na amostra também atende as normas exigidas pela União Europeia para descarga de efluentes, que estabelece o valor de 2 mg L^{-1} (Pastrana-Martínez et al., 2015).

5.11.6.2 *Degradação do corante Tartrazina com lâmpada de LED*

Para avaliar o efeito da luz na presença do corante, avaliou-se a porcentagem de degradação com a lâmpada de LED. A lâmpada de LED apresenta algumas vantagens em relação à lâmpada de vapor de mercúrio, como o menor consumo de energia e consequentemente tornando o processo mais econômico, quando descartada, a presença de mercúrio apresenta risco ao meio ambiente e o uso da energia solar torna-se viável (Santos et al., 2015).

Os testes foram realizados com o corante TTZ, sob irradiação de luz de LED visível com 50 W, heterojunção de 75:25% NiFe_2O_4 /biochar 1 g L^{-1} e o oxidante peróxido de hidrogênio $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$. Esta proporção de heterojunção foi escolhida, devido a maior degradação obtida no experimento já realizado, mostrado no item 5.11.6.1, porém com a lâmpada de vapor de mercúrio. A fim de verificar as vantagens citadas acima, realizou-se o experimento com a luz de LED. Os resultados da degradação do corante TTZ são mostrados na Figura 57, onde percebe-se através

dos espectros de absorbância uma degradação de $72,2\pm\%$ e $83,2\pm 4,2\%$ nos comprimentos de onda de 260 nm e 430 nm, respectivamente.

Figura 57 - Espectros de UV-Vis para o 75:25% NiFe₂O₄/biochar

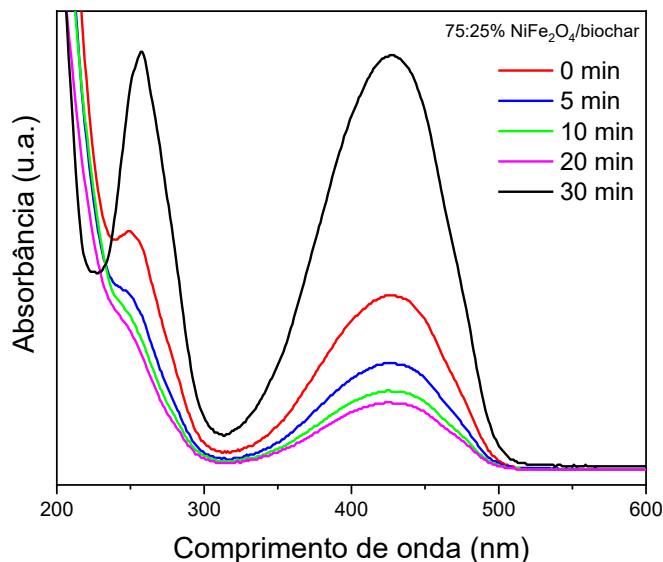


Tabela 26 - Valores obtidos na degradação do corante TTZ 50 mg L^{-1} utilizando a heterojunção 75:25% NiFe₂O₄/biochar 1 g L^{-1} , H_2O_2 $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$; em pH 6-7 e 30 minutos de reação e lâmpada de LED

Fotocatalisador	Tempo de reação	% de degradação	R ²	k (min ⁻¹)	t ¹ / ₂ (min)
75:25% NiFe ₂ O ₄ /biochar	30	83,2±4,2%	0,95	0,7217	6,13

O modelo que mais se ajustou foi de pseudo-segunda ordem (Tabela 26). Com um coeficiente de correlação ($R^2 = 0,95$), valor de constante de taxa $k = 0,7217$, tempo de meia-vida de $6,13 \text{ min}^{-1}$ e energia elétrica por ordem (EE/O) de $161,46 \text{ kWh m}^{-3}$.

A análise dos valores de degradação do corante TTZ utilizando a heterojunção composta por ferrita de níquel, biochar e presença do oxidante peróxido de hidrogênio mostra uma eficiência muito semelhante entre os dois sistemas de iluminação testados: lâmpadas de vapor de mercúrio (125 W, com bulbo de vidro inserida dentro da solução) e LED (50 W a 5 cm da solução) (Lâmpada visível). A degradação obtida foi de $83,7\pm 3,9\%$ para as lâmpadas de vapor de mercúrio e $83,2\pm 4,2\%$ para a de LED, indicando que ambas as fontes de luz promoveram praticamente a mesma eficiência

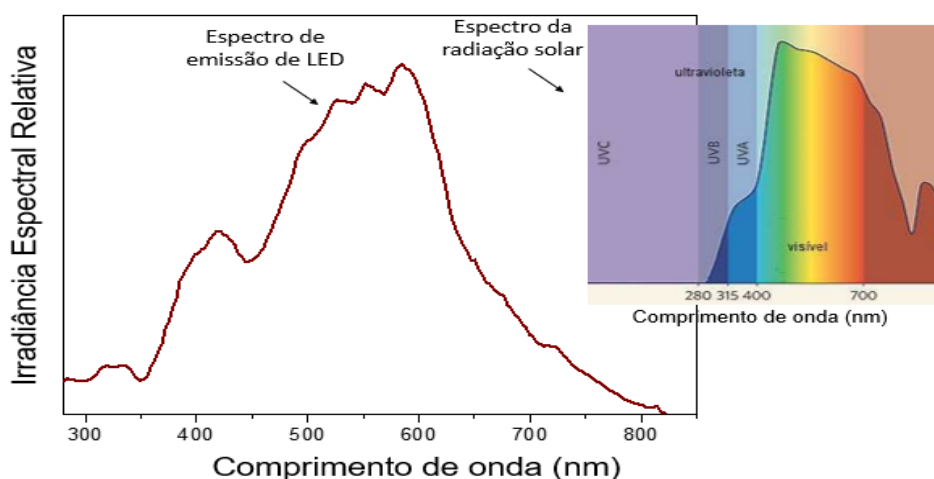
no processo. Além disso, a lâmpada de LED é produzida com materiais não tóxicos ao meio ambiente, tem durabilidade maior gerando assim menos descarte ao meio ambiente, tenho uma eficiência média de 120 lm W^{-1} e vida útil de aproximadamente 50000 horas, enquanto as lâmpadas de vapor de mercúrio apresentam eficiência de 65 lm W^{-1} e vida útil de aproximadamente 24000 horas. As lâmpadas de vapor de mercúrio mais comuns começam com uma luz branca brilhante e com o tempo podem tornar-se azul esverdeada e afetar sua visibilidade, já com as lâmpadas de LED não acontece isso, restando até 80% de seus lumens iniciais durante toda sua vida útil (Aman et al., 2013; Santos et al., 2015). A lâmpada de vapor de mercúrio, como mostrado no esquema da Figura 13, apresenta um espectro de comprimento amplo e com isso foi inserida na amostra envolta de um bulbo de vidro para filtrar a radiação, necessita de um sistema de circulação de dissipação de calor devido ao aquecimento, apresenta custos iniciais mais baixos, mas custos de eletricidade mais altos em comparação com as lâmpadas de LED. Por outro lado, a lâmpada de LED apresenta um espectro de comprimento de onda estreito, ficando com uma distância de 5 cm da amostra, baixa temperatura de operação e baixa dissipação de calor, necessitando de uma ventilação simples acoplada à lâmpada, ao longo do tempo apresenta custos de eletricidade mais baixos em comparação com a lâmpada de vapor de mercúrio (Beutler, 2022).

O semicondutor $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{biochar}$, com um band gap de 1,85 eV, mostrou-se eficiente nos processos fotocatalíticos ativados por luz visível, já que essa energia é suficiente para excitar elétrons da banda de valência para a banda de condução, levando a degradação dos contaminantes, como a TTZ. Os experimentos mostraram que tanto a lâmpada de mercúrio quanto a lâmpada de LED apresentaram eficiência semelhante na degradação do corante, evidenciando que ambas fornecem energia suficiente para ativar o *band gap* do material. A lâmpada de LED, com espectro de emissão visível, baixa dissipação de calor e maior sustentabilidade ambiental, apresentou desempenho equivalente à lâmpada de vapor de mercúrio, cujo espectro mais amplo inclui radiação UV. Assim, o processo de degradação foi dominado pela excitação na faixa visível, reforçando a viabilidade do $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{biochar}$ como fotocatalisador eficiente e sustentável, pois essa energia permite sua ativação pela luz visível, que corresponde a cerca de 44% do espectro da radiação solar. Essa característica possibilita que o material aproveite de forma eficiente a energia da luz

solar como fonte de radiação, sem a necessidade de fontes artificiais de luz (Liebel et al., 2012; Austin et al., 2021; Letsiou et al., 2024).

A principal vantagem do estudo utilizando o LED nesse trabalho é devido ao espectro de emissão do LED ser muito similar (Figura 58) ao espectro da radiação solar. Sendo que a radiação fornecida pelo LED pode em princípio simular a possibilidade do uso da radiação solar como fonte de energia, o que torna o processo muito vantajoso tendo em vista que pode se utilizar uma energia limpa o que está de acordo com os ODS (Objetivos de Desenvolvimento Sustentável) (MARTIN et al., 2020). Martin et al (2020), fizeram um estudo mostrando a aplicação de diferentes modelos de LEDs e como eles são capazes de reproduzir espectros da luz solar em diferentes horários do dia, apresentando um erro relativo médio de reprodução de 12% entre o espectro da luz solar e os espectros obtidos dos diferentes modelos de LED investigados. A eficiência semelhante sugere que o uso da lâmpada de LED pode ser uma alternativa mais sustentável e econômica para processos de degradação fotocatalítica, com menor consumo de energia e sem a presença de mercúrio (Jo et al., 2014; Pliego et al., 2016; Letsiou et al., 2024).

Figura 58: Comparação entre o espectro de emissão de um LED e o espectro da radiação solar



5.12 DETERMINAÇÃO DAS ESPÉCIES REATIVAS

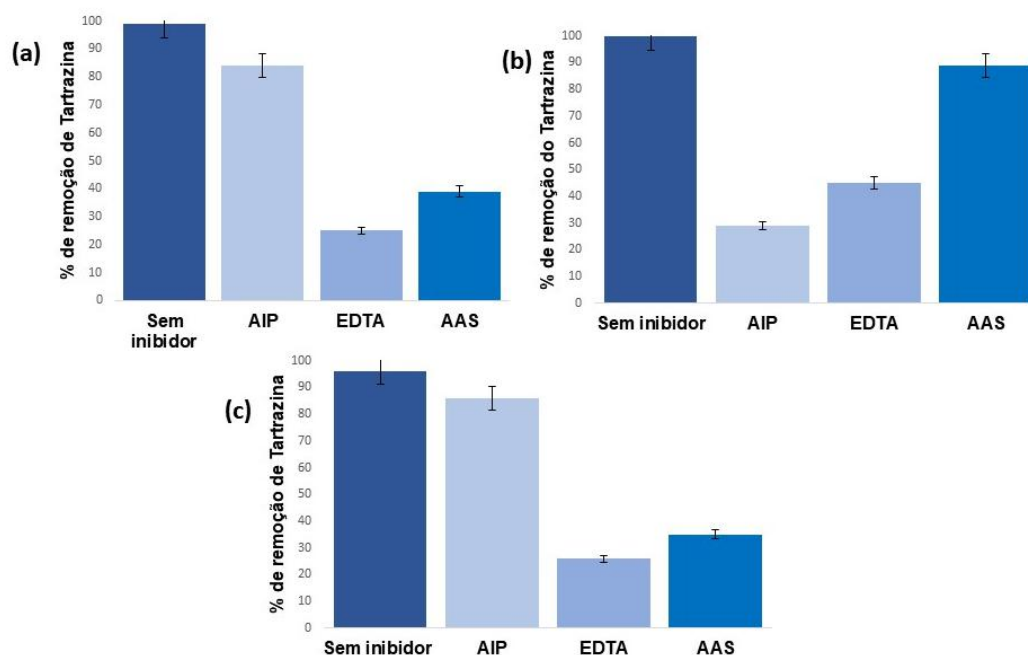
Na fotocatalise heterogênea, quando o fotocatalisador é exposto à irradiação, algumas espécies reativas são formadas, como o radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$), radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) e lacuna (h^+), entre outros. O mecanismo de fotodegradação pode

ocorrer de duas formas: direta (oxidação direta do corante por h^+) ou indireta. Por exemplo, radicais hidroxila e outros compostos intermediários que podem oxidar a molécula orgânica (Ajmal et al., 2014; Kumar et al., 2017). Para avaliar sua capacidade no meio reacional, foram adicionados sequestradores/inibidores de radicais para verificar sua influência na taxa de degradação. Os inibidores devem ter alta seletividade e rápida interação. Assim, cada inibidor a ser utilizado deve ser específico, como álcool isopropílico (IPA) para o radical $HO^\bullet$, etilenodiaminotetracetato dissódico (EDTA) para h^+ e ácido ascórbico (AAS) para $O_2^{\bullet-}$ (Bassaid et al., 2009; Rauf et al., 2009).

O principal inibidor dos radicais hidroxila tem sido o álcool isopropílico, devido à sua reação constante de alta taxa com o radical, provando que a adição deste álcool indica se a fotooxidação ocorre pela lacuna ou pelo radical. O radical superóxido se relaciona com a capacidade de redução do oxigênio no meio, podendo quando adicionado marcadores para elétrons inibir a reação, prejudicando a formação de radical. A lacuna quando há participação da oxidação direta pode ser demonstrada a partir das espécies que reagem com o substrato (Palominos et al., 2008).

Considerando os resultados obtidos, experimentos com sequestradores foram realizados usando a heterojunção (75:25% $NiFe_2O_4/g-CNx$) na ausência (59a) e presença de H_2O_2 (59b), bem como usando o catalisador $NiFe_2O_4$ (59c). Os testes foram realizados em 30 minutos com $pH=6$.

Figura 59 - Porcentagem de remoção do corante TTZ a 430 nm após 30 min de tratamento na presença de produtos químicos sequestrantes e utilizando a heterojunção (75:25% $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CNx}$) a) ausência e b) na presença de H_2O_2 e c) catalisador NiFe_2O_4 , em pH 6-7

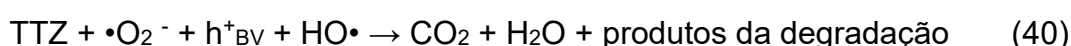


O álcool isopropílico, um sequestrador de radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$), apresentou uma leve inibição no desempenho fotocatalítico das amostras testadas em (a) e (c), pois ao final da reação de 30 minutos, $84,2 \pm 4,25\%$ e $86,3 \pm 4,36\%$ foram degradados, respectivamente. Quando o EDTA, responsável pela inibição de h^+ no meio reacional, foi adicionado, a inibição foi maior, com um percentual de $25,41 \pm 2,47\%$ em (a) e $26,21 \pm 2,39\%$ em (c), mostrando que o sequestrador de radicais, EDTA, atuou como um importante inibidor nas reações de degradação, deixando a lacuna livre para atuar predominantemente no meio reacional. Essa inibição pode ser explicada pelas espécies que interagem com eles principalmente no substrato e que a adição de EDTA tem um efeito muito mais significativo no desempenho fotocatalítico do que o uso de AIP e AAS quando apenas o semicondutor e a heterojunção sem o oxidante peróxido de hidrogênio são utilizados.

No entanto, o AAS, responsável pela inibição do radical superóxido, também influenciou o processo de fotocatalise, pois houve degradação de $39,4 \pm 4,26\%$ em (a) e $35,17 \pm 4,92\%$ em (c). Assim, os elétrons no CB reduzem a molécula de O_2 , resultando na formação do radical superóxido, que participou do processo de FC e atuou na descoloração do corante TTZ. Conclui-se que para reações com NiFe_2O_4 e 75:25% $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CNx}$, a principal via de degradação foi através dos radicais h^+ e $\text{O}_2^{\cdot-}$ formados a partir da irradiação presente nas reações.

Na reação com a heterojunção 75:25% NiFe₂O₄/g-CN_x na presença de H₂O₂, para degradação usando sequestrantes de radicais em 30 minutos de reação, observa-se uma maior influência do IPA, responsável pela inibição do radical hidroxila. Com uma taxa de degradação de 29,4±5,81%, possivelmente ocorreu um mecanismo indireto durante a fotocatalise através de transferências de carga na reação, gerando a espécie radical HO•. O H₂O₂ pode atuar na reação como um sequestrador de radicais HO• e gerar radicais HO₂•, que, por sua vez, apresentam menor potencial de redução em relação aos radicais HO•, sendo 1,42V e 2,8V, respectivamente, reduzindo a eficiência do processo de degradação (Nogueira et al., 2007; Palominos et al., 2008). Resultados semelhantes foram observados em outros artigos, onde o sequestrador de radicais HO• foi o principal inibidor, porém na presença de outros fotocatalisadores, como o TiO₂ (Amine-Khodja et al., 2005; Wang et al., 2022).

Foi evidenciado a participação das três espécies estudadas, em maior ou menor proporção, apesar da complexidade da determinação dos mecanismos de degradação, um misto de reações pode levar este processo a apresentar uma elevada eficiência na degradação de diversos contaminantes. As possíveis reações que podem ocorrer a partir das espécies presentes é apresentada nas equações 37, 38, 39 e 40.



5.13 ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO DA CAFEÍNA UTILIZANDO A HETEROJUNÇÃO

A partir dos estudos realizados com os materiais da heterojunção na degradação do corante tartrazina serem satisfatórios, onde obteve-se uma alta taxa de remoção nos comprimentos de onda correspondentes ao corante estudado, realizou-se também testes para degradação da molécula de cafeína, considerado um importante marcador de poluição em águas residuais.

Para a degradação da cafeína 1 g L⁻¹ com acetonitrila e água (25:75% v/v) em pH 6-7, lâmpada de vapor de mercúrio, heterojunção de NiFe₂O₄/g-CN_x 1 g L⁻¹, e

peróxido de hidrogênio $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ monitorou-se através de um equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência, onde foram obtidos picos de cromatogramas a partir da degradação da cafeína, mostrado na Figura 60, com tempo de retenção em aproximadamente 3,28 min. A Figura 61 mostra as porcentagens de degradação em 60 minutos de reação.

Figura 60 - Picos de cromatogramas da degradação da cafeína 1 mg L^{-1} com radiação UV, pH 6-7, heterojunção 75:25% $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CNx}$ 1 gL^{-1} e H_2O_2 $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em 60 minutos de reação

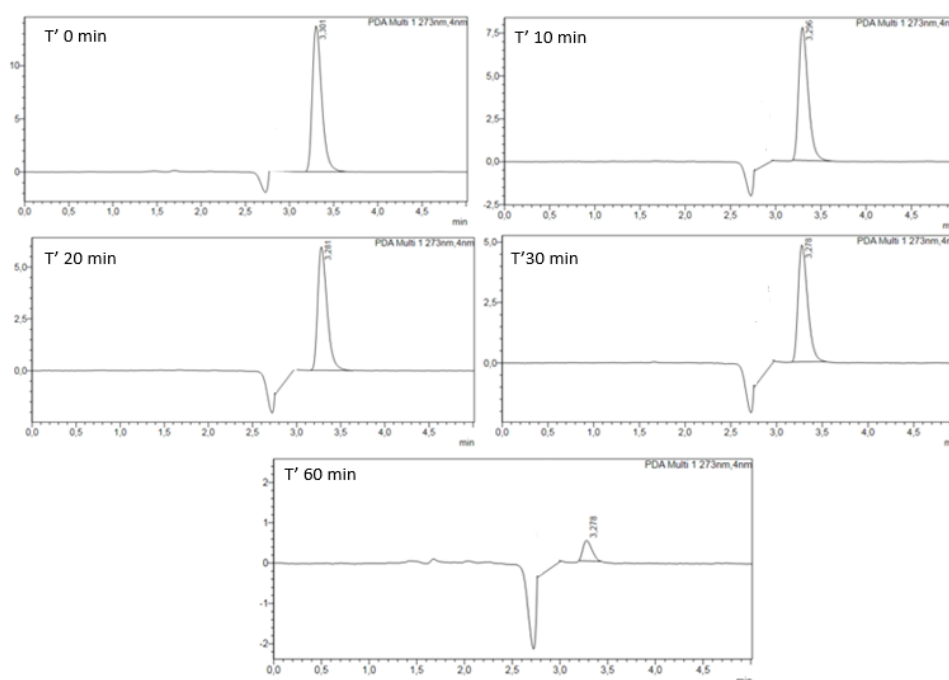
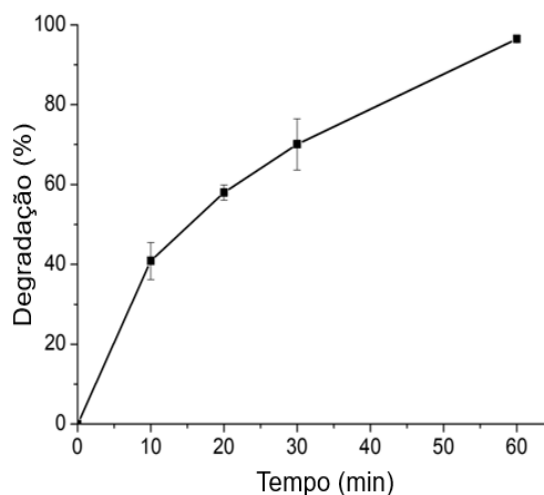


Figura 61: Porcentagem de degradação de cafeína 1 mg L^{-1} com radiação UV, pH 6, heterojunção 75:25% $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CNx}$ 1 gL^{-1} e H_2O_2 $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em 60 minutos de reação



Os resultados mostraram que em 60 minutos de reação, $96,48 \pm 0,37\%$ da cafeína foi degradada. Os ensaios de adsorção e fotólise mostraram uma pequena porcentagem de degradação, sendo $4,13 \pm 1,83\%$ e $7,45 \pm 2,9\%$, respectivamente. O modelo cinético descrito para a degradação fotocatalítica da cafeína é o modelo de primeira ordem, com constante de velocidade de reação (k) igual a $0,0552 \text{ min}^{-1}$ e meia-vida de 12,55 minutos; o coeficiente de correlação foi $R^2 = 0,9747$. Foi realizado o cálculo da Energia Elétrica por Ordem (EE/O), resultando em um valor de 294 kWh m^{-3} , como mostra a Tabela 27.

Tabela 27 - Valores obtidos na degradação da cafeína 1 mg L^{-1} utilizando a heterojunção 75:25% $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CNx}$ com H_2O_2 ; em pH 6-7 e 60 minutos de reação

Fotocatalisador	Tempo de reação	% de degradação	R^2	k (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)
75:25% $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CNx} + \text{H}_2\text{O}_2$	60	$96,48 \pm 0,37\%$	0,9747	0,0552	12,55

5.14 TABELA DE COMPARAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES

Para melhor entender as diferenças observadas entre os catalisadores avaliados nesse trabalho, foi resumido na Tabela 28, os principais resultados de tempo de degradação, constante cinética e EE/O em tempos diferentes de reação. É possível observar que todos os catalisadores foram bastante eficientes, no entanto, diferenças significativas são observadas no consumo de energia elétrica. Por outro lado, fatores como uso de reagentes também são importantes uma vez que o uso do peróxido ou persulfato acarreta aumento do custo. Portanto, a escolha do processo vai depender dos custo-benefício considerando também as questões ambientais na busca de um desenvolvimento sustentável.

A Tabela 28, apresentada a seguir, mostra os principais resultados obtidos para cada material estudado neste trabalho, incluindo sua taxa de degradação, constante de taxa cinética e a energia necessária (EE/O) para cada experimento. Os ensaios foram monitorados em um comprimento de onda de 430 nm correspondente aos grupos azo do corante TTZ. Na tabela, os resultados foram separados nos experimentos 1 a 10. Os experimentos 1 e 2 mostram os resultados obtidos na

degradação do corante TTZ sem otimização, onde é observada alta degradação em 120 minutos, exigindo alto consumo de energia. Quando condições otimizadas foram utilizadas, foi observada degradação contínua com alta eficiência. Considerando os desvios obtidos, no entanto, a energia necessária para a degradação foi cerca de cinco vezes menor em 30 minutos de reação, confirmando a eficiência do processo, não apenas em termos das concentrações utilizadas, mas também devido à menor energia consumida durante o processo, conforme mostrado no experimento 3.

Tabela 28 - Experimentos de oxidação do corante TTZ em condições distintas ($\lambda = 430 \text{ nm}$)

	Fotocatalisador	Tempo	% degradação 430 nm	% degradação 260 nm	k (min ⁻¹)	EE/O (kwh m ⁻³)
1	NiFe ₂ O ₄	120 min	98,08±2,16	98,86±1	0,0285	1178,31
2	g-CNx	120 min	93,76±0,72	84,29±0,76	0,0237	1038,06
3	NiFe ₂ O ₄	30 min	95,58±0,66	89,04±3,46	0,0972	230,66
4	NiFe ₂ O ₄ + H ₂ O ₂	20 min	98,38±1,23	86,49±2,95	0,1072	106,20
5	NiFe ₂ O ₄ + PS	20 min	99,12±1,1	85,8±2,48	0,0985	101,33
6	g-CNx + H ₂ O ₂	20 min	99,3±0,35	96,86±0,89	0,1104	96,59
7	75:25 % NiFe ₂ O ₄ :g-CNx	30 min	99,65±0,25	90,33±2,25	0,1165	102,12
8	75:25 % NiFe ₂ O ₄ :g-CNx + H ₂ O ₂	30 min	99,08±0,13	87,5±0,87	0,1206	84,67
9	75:25 % NiFe ₂ O ₄ :biochar + H ₂ O ₂ (lamp Hg)	30 min	83,7±3,9%	73,44±3,2%	0,6566	398,93
10	75:25 % NiFe ₂ O ₄ :biochar + H ₂ O ₂ (lamp LED)	30 min	83,2±4,2%	72,2±%	0,7217	161,46

Os experimentos 4 e 5 demonstram a degradação usando os semicondutores na presença de diferentes oxidantes, como H₂O₂ e PS, resultando em alta degradação, mas com menores requisitos de energia para degradação, cerca de 2 vezes menor para ambos os oxidantes. No entanto, comparando os dois oxidantes,

mais perto do final da reação de 30 minutos, H_2O_2 mostrou degradação superior em comparação ao PS, nos primeiros 5 minutos de reação, H_2O_2 apresentou maior degradação, sendo assim escolhido para os experimentos subsequentes. O experimento 6 mostra o uso de g-CNx como catalisador na presença de H_2O_2 , onde a degradação foi quase idêntica ao experimento 4, usando outro semiconductor, demonstrando eficiência também. Portanto, ambos os semicondutores apresentaram resultados ótimos com alta taxa de degradação e requisitos de energia reduzidos. Testes com uma heterojunção usando ambos os semicondutores foram avaliados por 20 minutos de reação, com e sem H_2O_2 , conforme mostrado nos experimentos 7 e 8 na Tabela 28.

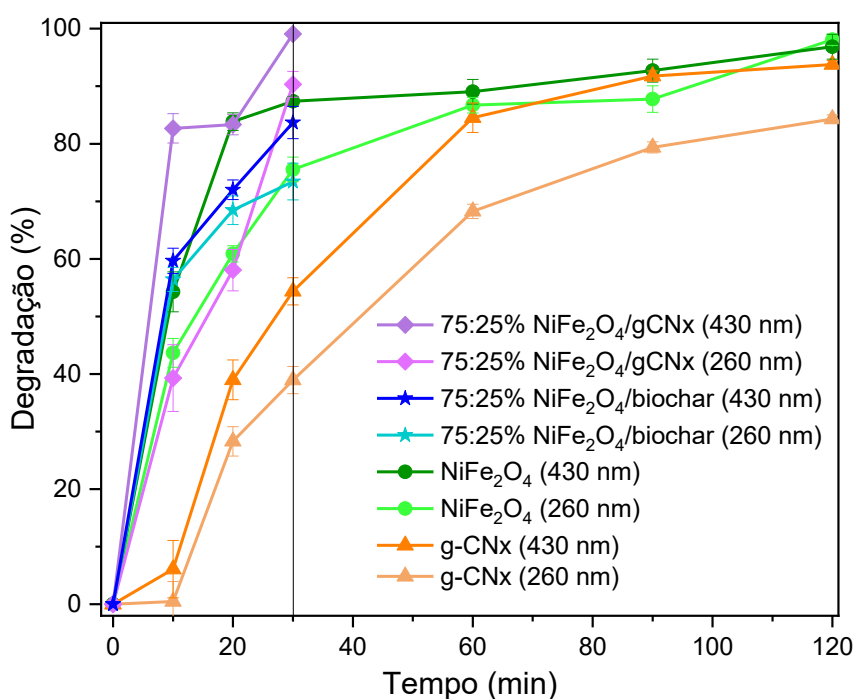
Os experimentos 9 e 10 avaliaram a eficiência da fotocatalise utilizando a combinação de NiFe_2O_4 e biochar (75:25) com H_2O_2 , sob diferentes condições de iluminação. No experimento 9, com lâmpada de mercúrio (lamp Hg), foi obtida uma degradação de 83,7% a 430 nm e 73,44% a 260 nm, com uma constante cinética (kkk) de $0,6566 \text{ min}^{-1}$ e um consumo energético elevado de $398,93 \text{ kWh/m}^3$. Já no experimento 10, com lâmpada LED, a degradação foi semelhante (83,2% a 430 nm e 72,2% a 260 nm), mas o consumo energético foi significativamente menor, $161,46 \text{ kWh/m}^3$, e a constante cinética foi ligeiramente superior ($k=0,7217k = 0,7217k=0,7217$). Esses resultados indicam que a lâmpada LED é uma alternativa mais eficiente e sustentável para o processo, mantendo altos níveis de degradação com menor custo energético. Ambos os experimentos apresentaram aproximadamente 100% de degradação, com o experimento 8 tendo menor necessidade energética em comparação aos demais, demonstrando assim a eficiência dos materiais utilizados em todos os testes, evidenciada pela taxa de degradação e pela energia necessária na degradação do corante TTZ. Além disso, o uso da energia solar se torna uma alternativa promissora para a degradação do corante devido ao baixo valor de *band gap* dos materiais semicondutores. Esse baixo *band gap* facilita a absorção da luz solar e possibilita a fotodegradação do corante presente. Materiais com essa característica geram pares elétron-lacuna quando excitados pela luz, e as cargas geradas podem ser utilizadas para decompor as moléculas do corante por meio da oxidação.

Um problema com a aplicação de novas tecnologias é o custo, que inclui custos de capital e operacionais. Para avaliar melhor a relação custo-eficácia dos POA's

baseados em UV, é essencial avaliar suas despesas operacionais, incluindo consumo de energia e custos com oxidantes químicos. EE/O pode estimar os custos operacionais (Han et al., 2024). Iqbal et al. (2024) destacam que é necessário calcular produtos químicos e reagentes, energia elétrica, mão de obra e descarte de resíduos. O valor EE/O é amplamente usado para comparar o custo econômico de diferentes POAs no tratamento de uma ampla gama de substâncias orgânicas. O EE/O foi calculado, e os resultados são mostrados na Tabela 28. Um baixo consumo de energia foi desenvolvido ao usar HP e PS, com $45,5 \text{ kWh m}^{-3}$ e $73,2 \text{ kWh m}^{-3}$, respectivamente, após 5 min decorridos. Além disso, quando a heterojunção 75:25% $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CNx}$ foi utilizada na presença de H_2O_2 , foi obtido um pequeno consumo de EE/O, de $84,67 \text{ kWh m}^{-3}$, provavelmente devido à geração do radical $\text{HO}\cdot$ devido à ocorrência de H_2O_2 com banda de condução.

A Figura 62 mostra a comparação dos três materiais utilizados para a degradação da TTZ na presença de H_2O_2 , em diferentes condições.

Figura 62 - Comparação entre três materiais utilizados para degradação de TTZ, heterojunção 75:25% $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CNx}$ (m/m) na presença de H_2O_2 , NiFe_2O_4 e g-CNx. Condições: 50 mg L^{-1} de corante TTZ, pH 6-7, 1 g L^{-1} de heterojunção



6 CONCLUSÕES

Os materiais sintetizados demonstraram alta eficiência na degradação do corante Tartrazina e da cafeína. A síntese dos espinélios das ferritas de Cu, Mn e Ni pelo método de co-precipitação resultou em elevadas taxas de remoção nos comprimentos de onda característicos do corante (430 nm e 260 nm), e da cafeína (273 nm). Também, a obtenção do g-CN_x e do biochar derivado do lodo de esgoto, mostraram-se semicondutores promissores e com baixo band gap, abrindo a possibilidade para o uso de energias renováveis no processo de degradação. Ainda, altas taxas de degradação foram obtidas quando realizada a heterojunção destes materiais em diferentes proporções.

A caracterização dos materiais por diferentes técnicas confirmou sua alta pureza, bem como suas propriedades estruturais e morfológicas. Os testes preliminares demonstraram que a ferrita de níquel e o nitreto de carbono grafítico foram os semicondutores mais eficazes na degradação do corante. A adição de oxidantes, como PS e H₂O₂, foi inicialmente testada com a ferrita de níquel, evidenciando que ambos os agentes proporcionaram degradação superior a 99%. No entanto, o H₂O₂ mostrou uma resposta mais rápida nos primeiros cinco minutos de reação, sendo escolhido para as etapas subsequentes.

Nos testes sob condições otimizadas, a heterojunção NiFe₂O₄/g-CN_x, na proporção de 75:25%, apresentou a maior taxa de degradação nas bandas de 430 nm e 260 nm. Além disso, o compósito NiFe₂O₄/biochar derivado de lodo de esgoto também demonstrou excelente atividade fotocatalítica, reforçando a viabilidade do uso de resíduos para fins ambientais.

Estudos complementares de fotólise, adsorção, reuso dos materiais, estabilidade e identificação das espécies ativas no meio reacional contribuíram para a formulação de um mecanismo de degradação. A capacidade magnética das ferritas de níquel e das heterojunções possibilitou sua fácil recuperação, permitindo sua reutilização com manutenção da eficiência mesmo após quatro ciclos.

Os resultados deste estudo ressaltam a importância das heterojunções e do uso de materiais sustentáveis, como o biochar, na degradação de poluentes, destacando-se como uma abordagem promissora para aplicações ambientais.

Testes realizados com diferentes fontes de luz, mostram que a substituição das lâmpadas de vapor de mercúrio por LEDs pode ser viável sem perda significativa de desempenho na degradação do corante TTZ. Isso abre caminho para a implementação de processos mais sustentáveis e eficientes em termos energéticos para o tratamento de poluentes em águas residuais.

Os estudos de cálculo de energia requerida mostraram que os materiais que foram adicionados oxidante H_2O_2 obtiveram valores menores, ou seja, menor gasto de energia. É importante, destacar que o desenvolvimento de novos materiais que visam redução de energia é de grande interesse da sociedade atual. Visto que o uso dos catalisadores proposto nesse trabalho e a tecnologia de tratamento aplicada impacta no uso dos recursos naturais e de energia.

Avaliando os resultados obtidos e os objetivos do desenvolvimento sustentável, por exemplo, aumentar a taxa do uso de energias renováveis e garantir a disponibilidade sustentável da água potável e do saneamento para todos, os catalisadores desenvolvidos nesse trabalho, com alta taxa de degradação e baixo *band gap* permitem o acesso a água potável e segura para todos, contribuindo assim para um desenvolvimento sustentável, além disso é importante priorizar práticas sustentáveis e econômicas que possam efetivamente reduzir a liberação de poluentes no meio ambiente.

7 TRABALHOS FUTUROS

- Investigar mais detalhadamente os mecanismos envolvidos na degradação dos materiais de maior desempenho;
- Aplicar técnicas de EPR para estudar a dinâmica dos radicais e os intermediários envolvidos nas reações;
- Comparar os desempenhos de sistemas homogêneos e heterogêneos, e o seu sinergismo;
- Explorar a eficiência do uso da radiação solar em processos catalíticos, através de reatores solares;
- Desenvolver reatores de bancada para simular a retirada e o reuso do catalisador de sistemas heterogêneos usando suas propriedades magnéticas;

REFERENCIAS

AGULLÓ-BARCELÓ,M., POLO-LÓPEZ,M.I., LUCENA,F., JOFRE,J., FERNÁNDEZ-IBÁÑES,P. Solar Advanced Oxidation Processes as disinfection tertiary treatments for real wastewater: Implications for water reclamation. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 136-137, n. 5, p. 341-350. 2013.

AHMED,S., OUMEZZINE,M., HLIL,E-K. Sol-gel synthesis of ferrites nanoparticles and investigation of their magnetic and photocatalytic activity for degradation of reactive blue 21 dye. **Journal of Molecular Structure**. v. 1235, n. 130262, 2021

AJMAL,A., MAJEED,I., MALIK,R.N., IDRIS,H., NADEEM,M.A. Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂ based photocatalysts: a comparative overview. **RSC Advances**. v. 70, 2014.

ALI, K.S.A., MOHANAVEL,V., GNANAVEL,C., VIJAYAN,V., SENTHILKUMAR. Structural and optical behavior of SnS₂/NiFe₂O₄ NCs prepared via novel two-step synthesis approach for MB and RhB dye degradation under sun light irradiation. **Research on Chemical Intermediates**. v. 47, p. 1941-1954. 2021.

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

ALZAIN, H., KALIMUGOGO, V., HUSSEIN, K., KARKADAN, M. A review of environmental impact azo dyes. **International Journal of Research and Review**. v. 10, n. 6. 2023.

AMAN, M.M., JASMON, G.B., MOKHLIS, H., BAKAR, A.H.A. Analysis of the performance of domestic lighting lamps. **Energy Policy**, v. 52, p. 482-500, 2013.

AMBAYE, T.G., VACCARI, M., HULLEBUSCH, E.D., AMRANE, A., RTIMI, S. Mechanisms and adsorption capacities of biochar for the removal of organic and inorganic pollutants from industrial wastewater. **International Journal of Environmental Science and Technology**. v. 18, p. 3273-3294. 2021.

AMINE-KHODKA, A., BOULKAMH, A., RICHARD, C. Phototransformation of metobromuron in the presence of TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 59, n. 3-4, p. 147-154. 2005.

AMIR,M., GUNGUNES,H., SLIMANI,Y., TASHKANDI,N., SAYED, H.S.E., ALDAKHEEL,F., SERTKOL,M., SOZERI,H., MANIKANDAN,A., ERCAN,I., BAYCAL,A. Mössbauer Studies and Magnetic Properties of Cubic CuFe₂O₄ Nanoparticles. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**. v. 32, p. 557-564. 2019.

AMMAR, H. B.; BRAHIM, M. B.; ABDELHÉDI, R.; SAMET, Y. O. Enhanced degradation of metronidazole by sunlight via photo-Fenton process under gradual

addition of hydrogen peroxide, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 420 p.222–227, 2016.

ANANDHAN, M.; PRABAHARAN, T. Environmental impacts of natural dyeing process using pomegranate peel extract as a dye. **Int. J. Appl. Eng. Res.** v. 13, p. 7765–7771, 2018.

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução da Diretoria Colegiada**. Critérios para a validação de métodos analíticos. Resolução nº 166 de 24 de julho de 2017. Disponível em: http://antigo.anvisa.gov.br/documents/10181/2721567/RDC_166_2017_COMP.pdf/d5fb92b3-6c6b-4130-8670-4e3263763401

ANWER,H., MAHMOOD,A., LEE,J., KIM,K-H., PARK,J-W., YIP,A.C.K. Photocatalysts for degradation of dyes in industrial effluents: Opportunities and challenges. **Nano Research**, v. 12(5), p. 955-972. 2019.

AOUDJIT,L., MARTINS,P.M., MADJENE,F., PETROVYKH,D.Y., LANCEROOS-MENDEZ,S. Photocatalytic reusable membranes for the effective degradation of tartrazine with a solar photoreactor. **Journal of Hazardous Materials**. v. 344, p. 408-416, 2018.

AQUINO, F.W.B., AMORIM, A.G.N., PRATA, L.F. Determinação de aditivos, aldeídos furânicos, açúcares e cafeína em bebidas por cromatografia líquida de alta eficiência: validação de metodologias. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v.24, n.1, p.32-38, jan.-mar.2004.

AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura, **Engenharia Sanitária Ambiental**, v.18, p.187-204, 2013.

ARAGAW, T.A. Potential and prospects of reductases in azo dye degradation: a review. **The Microbe**. v. 4, p. 100162. 2024.

ARAUJO, B.A., SOUZA,J.E.S., SARMENTO,K.K.F., REBOUÇAS,L.D., MEDEIROS,K.M., LIMA,C.A.P. Processos oxidativos avançados aplicados no tratamento de efluentes da produção de membranas: revisão de literatura. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 4, e27210414253, 2021.

ARAUJO, F.V.F., YOKOYAMA, L., TEIXEIRA, L.A.C. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação H₂O₂/UV. **Quím Nova**, v. 29, n. 1, p.11-14. 2006.

ARAÚJO, R.S., OLIVEIRA, C.W., SOARES.B.F., OLIVEIRA,J.C.A. Urban space and environmental impact: reflections from the analysis of the expansion process of the cities of Crato, Northern Juazeiro and Barbalha - CE. **Caderno Prudentino de Geografia, Presidente Prudente**. v. 1, n. 43, p. 104-126, 2021.

ARAÚJO,K.S., ANTONELLI,R., GAYDECZKA,B., GRANATO,A.C., MALPASS,G.R.P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no

tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Rev. Ambient. Água.** v. 11, n. 2. 2016.

AREIAS, I.O.R., VIEIRA, C.M.F., MANHÃES, R.S.T., INTORNE, A.C. Incorporação de lodo da estação de tratamento de esgoto (ETE) em cerâmica vermelha. **Cerâmica.** V. 63, p. 343-349, 2017.

ASSUNÇÃO, et al. Caracterização de biocarvão via craqueamento térmico do lodo de esgoto em escala de bancada. **Brazilian Journal of Development.** v. 6, n. 3, p. 14787-14794. 2020.

ATI,A.A. Fast synthesis, structural, morphology with enhanced magnetic properties of cobalt doped nickel ferrite nanoscale. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics.** v. 29, p. 12010-12021. 2018.

ATLI ŞEKEROĞLU, Z. et al. Effects of tartrazine on proliferation and genetic damage in human lymphocytes. **Toxicology Mechanisms and Methods**, v. 27, n. 5, p. 370–375, 2017.

AUSTIN, E., GEISLER, A.N., NGUYEN, J., KOHLI, I., HAMZAVI, I., LIM, H.W., JAGDEO, J. Visible Light Part I. Properties and Cutaneous Effects of Visible Light. **Journal of the American Academy of Dermatology.** v. 85, n. 5, p. 1219-1231. 2021.

AZIZI-TOUPKANLOO,H., KARIMI-NAZARABAD,M., SHAKERI,M., EFTEKHARI,M. Photocatalytic mineralization of hard-degradable morphine by visible light-driven Ag@g-CN_x nanostructures. **Environmental Science and Pollution Research.** v. 26, p. 30941 – 30953. 2019.

BADIZI, A; MALEKI, H. One-step combustion synthesis of SiO₂–CoFe₂O₄ nanocomposites and characterization for structural, thermal, optical and magnetic properties. **Materials Science In Semiconductor Processing**, v. 124, p. 105594, mar. 2021.

BAFANA, A.; DEVI, S. S.; CHAKRABARTI, T. Azo dyes: past, present and the future. **Environmental Reviews.** v. 19, p. 350–370. 2011.

BALAGUROV,A.M., BOBRIKOV,I.A., MASCHENKO,M.S., SANGAA,D., SIMKIN,V.G. Structural phase transition in CuFe₂O₄ spinel. **Physical PROPERTIES of crystals.** v. 58, n. 5, p. 710-717. 2013.

BARBOSA, L.D.A. Sustentabilidade na construção civil: reuso da água. **Rev Ibero-Americana de Humanidade, Ciências e Educação – REASE.** v. 7, n. 7, 2021.

BARCIELA, P., PEREZ-VAZQUEZ, A., PRIETO, M.A. Azo dyes in the food industry: Features, classification, toxicity, alternatives, and regulation. **Food and Chemical Toxicology.** v. 178, p. 113935, 2023.

BARTOLI, M., GIOCELLI, M., TAGLIAFERRO, A. A Comprehensive Overview on Biochar-Based Materials for Catalytic Applications. **Catalysts.** v. 13, n. 10, p. 1336, 2023.

BASSAID,S., ROBERT,D., CHAIB,M., Use of oxalate sacrificial compounds to improve the photocatalytic performance of titanium dioxide. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 86, n. 1-2, p. 93-97, 2009.

BEGA, J.M.M., OLIVEIRA,J.N., ALBERTIN,L.L., ISIQUE,W.D. Uso Da cafeína como indicador de poluição por esgoto doméstico em corpos d'água urbanos. **Eng Sanit e Ambient**. v. 26, n. 2. 2021.

BELLIDO,J.D.A., ALMEIDA,M.M., COTTA,A.L., JÚLIO,J.P.O., VAZ, C.A.S. Heterogeneous photocatalysis applied in the treatment of rodamine b dye- the use of TiO₂ catalyst under uv radiation. **E-Xacta**. v. 12, n. 1, p. 11-19. 2019.

BENINI,L., ROSSI,M.A.C. O planejamento experimental Doehlert na caracterização da rugosidade como função dos parâmetros de entrada do processo de fresamento do aço ABNT 1020. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**. v. 5, n. 5, 2019.

BENKHAYA, S., M'RABET,S., HARFI,A.E. Classifications, properties, recente synthesis and applications of azo dyes. **Heliyon**. v. 6, e03271. 2020.

BERTAGI,L.T., BASILIO,A.O., PERALTA-ZAMORA,P. Aplicações ambientais de persulfato: remediação de águas subterrâneas e solos contaminados. **Química Nova**. v, 44, n. 9, p. 1159-1167, 2021.

BEUTLER, P. Mercury-vapor lamp or LED? Small guide for the configuration of rheometer accessories for UV measurements. **ThermoFischer Scientific**. 2022.

BEZERRA,D.C., FERNANDES,P.C., SILVA,T.R.G., ARAÚJO,E.M., COSTA,A.C.F.M. Synthesis of NiFe₂O₄ ferrite and its incorporation in nylon 6: Part 1: structural characterization by DRX and SEM of ferrite powders and its composites. **Polímeros**. v.20, n. 5. 2010.

BID; CEPAL. Proceso Regional de las Américas: Foro Mundial del Agua 2018: Informe regional América Latina y el Caribe: Resumen ejecutivo. **Inter-American Development Bank**, 2018.

BITTENCOURT, S.; AISSE, M. M.; SERRAT, B. M. Gestão do uso agrícola do lodo de esgoto: estudo de caso do estado do Paraná, Brasil. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 22, n. 6, p. 1129-1139, 2017.

BOIX, C.; IBAÑEZ, M.; SANCHO, J.V.; PARSONS, J.R.; VOOGT, P.; HERNÁNDEZ, F. Biotransformation of pharmaceuticals in surface water and during waste water treatment: identification and occurrence of transformation products. **Journal of Hazardous Materials**, v. 302, p. 175-187. 2016.

BOLOURANI,G., IOANNIDIS,M.A., CRAIG,J.R., THOMSON,N.R. Persulfate-based ISCO for field-scale remediation of NAPL-contaminated soil: Column experiments and modeling. **Journal of Hazardous Materials**. p. 131000, 2023.

BOLTON, J., BIRCHER, K.G., TOLMAN, C.A. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation processes. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**. v. 73, n. 4, p. 627-637. 2001.

BRANCO,N.M.C., ALBERT,A.L.M., ROMÃO,C.M.C.P.A., Poluente emergentes: antimicrobianos no ambiente, a educação ambiental e o aspecto regulatório nacional e internacional. **Research, Society and Development**. v. 10, n. 8. 2021.

BRASIL. CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.

Brasil. Ministério do Desenvolvimento Regional. Secretaria Nacional de Saneamento - SNS. **Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgoto**. 2017.

BRASIL. Política Nacional de Resíduos Sólidos. 3. ed. Brasília: Câmara dos Deputados, Edições Câmara, 2017. Disponível em: https://www.transparenciaoficial.com/publish/Lei%20de%20Politica%20dos%20Residuos%20Solidos-_74496_Lei%20de%20Politica%20dos%20Residuos%20Solidos.pdf. Acesso em: 13 jan. 2025.

BUDANIA,R., DANGAYACH,S. A comprehensive review on permeable reactive barrier for the remediation of groundwater contamination. **Journal of Environmental Management**. v. 332, p. 117343. 2023.

BUENO,R.T., LOPES,O.F., CARVALHO,K.T.G., RIBEIRO,C., MOURÃO,H.A.J.L. Semicondutores heteroestruturados: uma abordagem sobre os principais desafios para a obtenção e aplicação em processos fotoquímicos ambientais e energéticos. **Química Nova**, v. 42, n. 6, p. 661-675, 2019.

BUSELATTO, et al. Incorporação de lodo de estação de tratamento de água (ETA) como agregado miúdo em concretos: avaliação das propriedades físico-mecânicas. **Matéria**. v.23, n. 3. 2018.

CALLISTER, W. D. Jr.; RETHWISCH, D. G., Ciência e engenharia de materiais, uma introdução. 8ª ed. **Editora Gen LTC**, Rio de Janeiro, p. 817. 2013.

CALUS-MAKOWSKA, K., DZIUBINSKA, J., GROSSER, A., GROBELAK, A. Application of the Fenton and photo-Fenton processes in pharmaceutical removal: New perspectives in environmental protection. **Desalination and Water Treatment**. v. 321, p. 100949, 2025.

CAMARGO, M.A.F., CAMARGO, C.A.C.M., RODRIGUES, A.C. Cafeína e seus efeitos no organismo humano. **Contribuciones a las Ciencias Sociales**. v. 17, n. 9, 2024.

CARRA, I.; SÁNCHEZ, J. L. G.; LÓPEZ, J. L. C.; MALATO, S.; PÉREZ, J.A. S. Phenomenological study and application of the combined influence of iron

concentration and irradiance on the photoFenton process to remove micropollutants. **Science of the Total Environmental**. v. 478, p.123-132, 2014.

CARVALHO, A.C.C., SILVA, B.F., MACHADO, A.A., SANTAROSSA, M.A.S., PAGANINI, W.S. A ocorrência de cafeína em águas superficiais para abastecimento público. **Eng. Sanit. Ambient.** v. 27, n. 4, 2022.

CASTELLET-VICIANO,L., TERREGROSSA,D., HERNANDEZ-SANCHO,F. The relevance of the design characteristics to the operation of wastewater treatment plants: Energy cost assessment. **Journal of Environmental Management**. v. 222, p. 275-283. 2018.

CHAN, S. H. S. et al. Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye wastewater. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 86, n. 9, p. 1130– 1158, 2011.

CHANG, X., SONG, Z., XU, Y., GAO, M. Response of soil characteristics to biochar and Fe-Mn oxide-modified biochar application in phthalate-contaminated fluvo-aquic soils. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v. 225, p. 112755, 2021.

CHEN et al. Selective doping of a single ambipolar organic semiconductor to obtain P- and N-type semiconductors. **Matter**. v. 5, n. 9, p. 2882-2897. 2022.

CHEN, X.; CHEN, G.; CHEN, L.; CHEN, Y.; LEHMANN, J.; MCBRIDE, M.B.; HAY, A.G. Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. **Bioresour. Technol.** v. 102, p. 8877–8884. 2011.

CHEN, Y. et al. Occurrence, Distribution, and Risk Assessment of Antibiotics in a Subtropical River-Reservoir System. **Water**, 10, 104-120. 2018.

CHEN, Y., ZHAO, L., CHEN, P.A., LI, Y., GUO, J., LIU, Y., QIU, X., XIA, J., CHEN, K., LU, X., JIANG, L., LIAO, L., NGUYEN, T., HU, Y. Selective doping of a single ambipolar organic semiconductor to obtain P- and N-type semiconductors. **Matter**. v. 5, n. 9, p. 2882-2897, 2022.

CHEN, Y., ZHAO, L., CHEN, P-A., LIAO, L., NGUYEN, T-Q., HU, Y. Selective doping of a single ambipolar organic semiconductor to obtain P- and N-type semiconductors. **Matter**. v. 5, n. 9, p. 2882-2897. 2022.

CHENG, W.Y.; Li, F.Y.; Lu, J.H.; Lin, M.X.; Wang, W. Sorption characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons phenanthrene on sunflower straw biochar modified with alkali. **Ecol. Environ. Sci.** v. 31, p. 824–834. 2022.

CHERPIN,C., LISTER,D., DACQUAIT,F., LIU,L. Study of the solid-state synthesis of nickel ferrite (NiFe₂O₄) by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and Raman spectroscopy. **Materials**. v. 14, p. 2557, 2021.

CHOE et al. High-k and high-temperature-resistant polysilsesquioxane: Potential for solution-processed metal oxide semiconductor transistors operating at low voltage. **Materials today communications**. v. 34, p. 105331. 2023.

CHONG, S.; ZHANG, G.; WEI, Z.; ZHANG, N.; HUANG, T.; LIU, Y. Sonocatalytic degradation of diclofenac with FeCeOx particles in water, **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 34, p. 418–425, 2017.

CHOUDHARY V., PHILIP L. Avaliação de sustentabilidade de biochar modificado com ácido como adsorvente para a remoção de produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais de águas residuais tratadas secundárias. **J. Environ. Chem. Eng.** v, 10, p. 107592. 2022.

CLAUSEN, D. N.; TAKASHIMA, K. Efeitos dos parâmetros operacionais na fotodegradação do azo corante direct red 23 na interface dióxido de titânio/água. **Química Nova**, v. 30, nº 8, p. 1896-1899, 2007.

CRUZ, D.R.S., SILVA, I.A.A., OLIVEIRA, R.V.M., BUZINARO, M.A.P., COSTA, B.F.O., CUNHA, G.C., ROMÃO, L.P.C. Recycling of mining waste in the synthesis of magnetic nanomaterials for removal of nitrophenol and polycyclic aromatic hydrocarbons. **Chemical Physics Letters**. v. 771, p. 138482. 2021.

CUBA,R.M.F., PAULA,B.M., VALE,G.B., BRAGA,T.C., TERÁN,F.J.C. Tartrazine dye removal with activated biochar produced from anaerobic sludge of an industrial wastewater treatment plant. **Matéria** (Rio J.). v. 26, n. 4, 2021.

CUBAS, P.J., SEMKIW,A.W., MONTEIRO,F.C., WEINERT,P.L., MONTEIRO,J.F.H.F., FUJIWARA,S.T. Synthesis of CuCr₂O₄ by self-combustion method and photocatalytic activity in the degradation of Azo Dye with visible light. **Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry**. v. 401 (112797), 2020.

CUNHA, D.G.F. SABOGAL-PAZ,L.P., DODDS,W.K. Land use influence on raw surface water quality and treatment costs for drinking supply in São Paulo State (Brazil). **Ecological Engineering**. v. 94, p. 516-524. 2016.

CUNHA, G.C., SANTOS, B.T., SILVA, J.R., SILVA, I.A.A., SOUZA CRUZ, D.R., ROMÃO, L.P.C. Applications of magnetic hybrid adsorbent derived from waste biomass for the removal of metal ions and reduction of 4-nitrophenol. **Journal of Environmental Management**. v. 213, p. 236-246, 2018.

CUNHA,T.T et al. Síntese, caracterização e estudo das propriedades magnéticas de um polímero de coordenação contendo cobalto(II) e cobre(II). **Química Nova**, v. 35, n. 9, p. 1776-1781, 2012.

CUNICO, M.W.M., CUNICO,M.M., MIGUEL,O.G., ZAWADZKI,S.F., PERALTA-ZAMORA,P., VOLPATO,N. Planejamento fatorial: uma ferramenta estatística valiosa para a definição de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica. **Visão Acadêmica**. v. 9, n. 1, 2008.

DA SILVA, G.T.S.T., CARVALHO, K.T.G., LOPES, O.F., RIBEIRO, C. : g-CN_x/Nb₂O₅ heterostructures tailored by sonochemical synthesis: Enhanced photocatalytic performance in oxidation of emerging pollutants driven by visible radiation. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 216, p. 70-79. 2017.

DALLAGO, R.M., DOMENECH, F., REOLON, J., LUCCIO, M.D., EGUES, S.M.S. Assessment of the photocatalytic degradation of dimethyl disulfide: effect of pH, temperature and concentration of the organic contaminant. **Química Nova**. v. 32, n. 2. 2009.

DAS, R.S., WARKHADE, S.K., KUMAR, A., GAIKWAD, G.S., WANKHADE, A.V. Graphitic carbon nitride @ silver zirconate nanocomposite (gC₃N₄@Ag₂ZrO₃): A Type-II heterojunction for an effective visible light photocatalysis and bacterial photo-inactivation. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 846, p. 155770, 2020.

DAS, D.DAS, D.B.B., DASN.S., CHATTOPADHYAY, K.K. Effect of Cobalt Doping into Graphitic Carbon Nitride on Photo Induced Removal of Dye from Water. **Materials Research Bulletin**. v. 89, p. 170-179, 2017.

DAS, R.S., WARKHADE, S.K., KUMAR, A., GAIKWAD, G.S., WANKHADE, A.V. Graphitic carbon nitride @ silver zirconate nanocomposite (gC₃N₄@Ag₂ZrO₃): A Type-II heterojunction for an effective visible light photocatalysis and bacterial photo-inactivation. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 846, p. 155770, 2020.

DE LA CRUZ N.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S.; GRANDEJEAN, D.; DE ALENCASTRO G. L.F.; PULGARÍN, C. Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-Fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge, **Water Research**, v. 46, p.1947-1957, 2012.

DE LIMA, C. A. P.; ARAUJO, B. A.; SILVA, K. S.; SILVA, C. B.; LIMA, G. G. C.; VIEIRA, F. F.; MEDEIROS, K. M. Advanced oxidative process by heterogeneous photocatalysis for chemical laboratories effluents treatment. **Desalination and Water Treatment**, v. 174, p. 248–257, 2020.

Diagnostico dos Serviços de Água e Esgoto. Consumo de Energia nos Sistemas de Águas e Esgotos. **Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS)**. Cap. 9. 2019.

DONG, M., HE, L., JIANG, M., ZHU, Y., WANG, J., GUSTAVE, W., WANG, S., DENG, Y., ZHANG, X., WANG, Z. Biochar para a remoção de poluentes emergentes de sistemas aquáticos: uma revisão. **Int J Environm Res Saúde Pública**. v. 20, n. 3, p. 1679, 2023.

DOZZI, M. V., SELLI, E. Doping TiO₂ with p-block elements: Effects on photocatalytic activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology* **C: Photochemistry Reviews**, v. 14, p. 13– 28, 2013.

DUNG, N.T., DUONG, L.T., HOA, N.T., THAO, V.D., NGAN, L.V., HUYNH, N.N. A comprehensive study on the heterogeneous electro-Fenton degradation of tartrazine

in water using CoFe_2O_4 /carbon felt cathode. **Chemosphere**. v. 287, n. 2, p. 132141, 2022.

EBRAHIMZADEH, G., NOHEDI, R.N., ALIMOHAMMADI, M., KAHKAH, M.R.R., MAHVI, A.H. Monitoring of caffeine concentration in infused tea, human urine, domestic wastewater and different water resources in southeast of Iran- caffeine an alternative indicator for contamination of human origin. **Journal of Environmental Management**. v. 283, n. 1, p. 111971, 2021.

ELLOUZE, S. et al. Application of Doehlert design to the electro-Fenton treatment of Bismarck Brown Y. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 799, p. 34–39, 2017.

ELSHAARAWY, R.F.M., SAYED, T.M., KHALIFA, H.M., EL-SAWI, E.A. A mild and convenient protocol for the conversion of toxic acid red 37 into pharmacological (antibiotic and anticancer) nominees: Organopalladium architectures. **Comptes Rendus Chimie**. v. 20, n. 9-10, p. 934-941. 2017.

FAREED, A., ZAFFAR, H., BILAL, M., HUSSAIN, J., JACKSON, C., NAQVI, T.A. Decolorization of azo dyes by a novel aerobic bacterial strain *Bacillus cereus* strain ROC. **PLoS One**, v. 17. 2022.

FARSANI, M.Q.A., ELHAMI, S. Modified graphene oxide as an efficient magnetic adsorbent for the simultaneous removal of Sunset Yellow and Tartrazine dyes. **Desalination and Water Treatment**. v. 317, p. 100280. 2024.

FERNANDES, R.O., MADRIAGA, V.G.C., RIBEIRO, R.S.A., LIMA, T.M. Nitreto de carbono grafítico (g-CNx) como eficientes suportes para obtenção de catalisadores atômicos. Química: Qualidade, produtividade e inovação tecnológica. Capítulo 3, 2024.

FERREIRA, S.L.C., SANTOS, W.N.L., QUINTELLA, C.M., NETO, B.B., BOSQUESENDRA, J.M. Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry-review. **Talanta**. v. 63(4):1061-7, 2004.

FILIZ, B.C., FIGEN, A.K. Photo-enhanced catalytic hydrogen production from ammonia borane dehydrogenation over cobalt doped n-type semiconductors. **International Journal of Hydrogen Energy**. 2023.

FIGEZE, M., SANTOS, E.P., SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, educação e tecnologia digital**. v. 18, n. 1, p. 79-81. 2014.

FLORIPES, T.C., AQUINO, S.F., QUARESMA, A.V., AFONSO, R.J.C.F., CHERNICHARO, C.A.L., SOUZA, C.L. Occurrence of drugs and endocrine disruptors in raw and treatment sewage in the city of Belo Horizonte/MG, Brazil. **Eng Sanit. Ambient**. v. 23, p. 6. 2018.

FRAIA, S.D., MASSAROTTI, N., VANOLI, L. A novel energy assessment of urban wastewater treatment plants. **Energy Conversion and Management**. v. 163, nº 1, p. 304-313. 2018.

FRACACIO, J., SILVA, J. Toxicological and ecotoxicological aspects of tartrazine yellow food dye: a literature review. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**. v. 56, n. 1, p. 137-151. 2021.

FREITAS, F.B.A., CÂMARA, M.Y.F., MARTINS, D.F.F. Determinação do PCZ de adsorventes naturais utilizados na remoção de contaminantes em soluções aquosas. **Blucher Chemistry Proceedings**. v. 3, n. 1, 2015.

FU, J. et al. Ultrathin 2D/2D WO₃/g-CN_x step-scheme H₂-production photocatalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 243, p. 556–565, abr. 2019.

GANIE, Z.A., KHANDELWAL, N., TIWARI, E., SINGH, N., DARBHA, G.K. Remediação facilitada por biochar de água contaminada por nanoplástico: efeito de modificações de superfície induzidas pela temperatura de pirólise. **J. Hazard. Mater.** v. 417, p. 126096. 2021.

GAO, X. et al. Enhanced photocatalytic activity of ZnO/g-CN_x composites by regulating stacked thickness of g-CN_x nanosheets. **Environmental Pollution**, v. 257, p. 113577, fev. 2020.

GAO, L., HOU, J., LI, H., GU, X., HUANG, M., SU, G. Improved electrochromic performance of nickel oxide porous films by regulating their semiconductor type by titanium doping. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. v. 174, p. 111168, 2023.

GARRIDO-CÁRDENAS, J.A., ESTEBAN-GARCIA, B., AGUERA, A., PÉREZ, J.A.S. Wastewater Treatment by Advanced Oxidation Process and Their Worldwide Research Trends. **International Journal of Environmental Research and Public Health**. v. 17, n. 1, p.170. 2019.

GHANBARI, M., ROUNAGHI, G.H., ASHRAF, N., PAYDAR, M., RAZAVIPANAH, I., KARIMI-NAZARABAD, M. A facile approach for synthesis of a novel WO₃-gC₃N₄/Pt-Sn-Os catalyst and its application for methanol electro-oxidation. **J Clust Sci**. v. 28, p. 2133–2146. 2017.

GIRARDI, R., PINHEIRO, A., VENZON, P.T. Parâmetros de qualidade de água de rios e efluentes presentes em monitoramentos não sistemáticos. **Revista de Gestão de Água da América Latina**. v. 16, n. 2019. 2019.

GIMÉNEZ, B.N., SCHENONE, A.V., CONTE, L.O. Exploring the role of hydrogen peroxide dosage strategies in the photo-Fenton process: Scaling from lab-scale to pilot plant solar reactor. **Chemical Engineering Journal Advances**. v. 19, p. 100627, 2024.

GÓMEZ, M.J.; GÓMEZ-RAMOS, M.M.; MALATO, O.; MEZCUA, M.; FÉRNANDEZ-ALBA, A. R. Rapid automated screening, identification and quantification of organic micro-contaminants and their main transformation products in wastewater and river waters using liquid chromatography–quadrupole-time-of-flight mass spectrometry with

an accurate-mass database, **Journal of Chromatography A**, v. 1217, p. 7038–7054, 2010.

GONÇALVES, D. B.; MOL, M. P. G. Destinação Final de Lodo de Esgoto: Proposição para auxílio em tomadas de decisão a partir de uma revisão de literatura. *Revista Aidis de Ingeniería y Ciencias Ambientales*. **Investigación, Desarrollo y Práctica**, v. 14, n. 1, p. 90, 2021.

GONÇALVES, N.P.F., MINELLA, M., FABBRI, D., CALZA, P., MALITESTA, C., MAZZOTTA, E., PREVOT, A.B. Humic acid coated magnetic particles as highly efficient heterogeneous photo-Fenton materials for wastewater treatments. **Chemical Engineering Journal**. v. 390, p. 124619, 2020.

GONG, X-B. Degradation of dye wastewater by persulfate activated with Fe_3O_4 /graphene nanocomposite. **Journal of Water Reuse and Desalination**. v. 6, n. 4, p. 553-561. 2016.

GUDE, V.G. Energy and water autarky of wastewater treatment and power Generation systems. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 45, p. 52-68, 2015.

HAN, J., LI, W., YANG, Y., ZHANG, X., BAO, S., ZHANG, X., ZHANG, T., LEUNG, K.M. UV-Based Advanced Oxidation Processes for Antibiotic Resistance Control: Efficiency, Influencing Factors, and Energy Consumption. **Engineering**. v. 37, p. 27-39. 2024.

HASIJA, V., RAIZADA, P., SUDHA, K., SHARMA, K., KUMAR, A., SINGH, P., JONNALAGADDA, S.B., THAKUR, V.K. Recent advances in noble metal free doped graphitic carbon nitride based nanohybrids for photocatalysis of organic contaminants in water: A review. **Applied Materials Today**. v. 15, p. 494-524, 2019.

HENNING, E., WALTER, O.M.C.F., SOUZA, N.S., SAMOBYL, R.W. Um estudo para a aplicação de gráficos de controle estatístico de processo em indicadores de qualidade da água potável. **Sistema & Gestão**. v. 9, p. 2-13. 2014.

HERRMANN, J.-M. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. , 99(3-4), 461–468. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 99, n. 3-4, p. 461-468. 2010.

HOAN, N.T.V., MINH, N.N., LIEU, N.T. *et al.* Nickel ferrite: synthesis and application for voltammetric determination of uric acid. **Journal of Nanoparticle Research**. v. 23, 2021.

HOPKINS, Z. R.; BLANEY, L. An aggregate analysis of personal care products in the environment: Identifying the distribution of environmentally-relevant concentrations. **Environment International**, v. 92–93, p. 301–316. 2016.

HOSSAIN, A.K.M.A., MAHMUD, S.T., SEKI, M., KAWAI, T., TABATA, H. Structural, electrical transport, and magnetic properties of $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 312, n. 1, p. 210-219. 2007.

IQBAL, J.; SHAH, N. S.; KHAN, J. A.; NAUSHAD, M.; BOCZKAJ, G.; JAMIL, F.; KHAN, S.; LI, L.; MURTAZA, B.; HAN, C. Pharmaceuticals wastewater treatment via different advanced oxidation processes: Reaction mechanism, operational factors, toxicities, and cost evaluation – A review. **Sep. Purif. Technol.** 2024, 347, 127458.

JAGADEESH, N., SUNDARAM, B. Adsorption of pollutants from wastewater by Biochar: a review. **Journal of Hazardous Materials Advances**. v. 9, p. 100226, 2023.

JANG, J.S., KIM, H.G., LEE, J.S. Heterojunction semiconductors: A strategy to develop efficient photocatalytic materials for visible light water splitting. **Catalysis Today**. v. 185, n. 1, p. 270-277, 2012.

JAWAD, A.H., MUBARAK, N.S.A., ISHAK, M.A., ISMAIL, K., NAWAWI, W.I. Kinetics of photocatalytic decolourization of cationic dye using porous TiO_2 film. **Journal of Taibah University for Science**. v. 10, n. 3, p. 352-362. 2016.

Jl, H. et al. Magnetic g-CN_x/NiFe₂O₄ hybrids with enhanced photocatalytic activity. **RSC Adv**. p. 1-3. 2012.

JO, W.-K., TAYADE, R. J. New Generation Energy-Efficient Light Source for Photocatalysis: LEDs for Environmental Applications. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, n. 53, v. 6, p. 2073–2084, 2014.

JOURSHABANI, M., DOMINIC, J.A., ACHARI, G., SHARIATINIA, Z. Synergetic photocatalytic ozonation using modified graphitic carbon nitride for treatment of emerging contaminants under UVC, UVA and visible irradiation. **Chemical Engineering Science**. v. 209, p. 115181, 2019.

K'OREJE, K.O., OKOTH, M., LANGENHOVE, H.V., DEMEESTERE, K. Occurrence and treatment of contaminants of emerging concern in the African aquatic environment: Literature review and a look ahead. **Journal of Environmental Management**. v. 254, p. 109752, 2020.

KAREEM, S.H., OOI, Y.K., ABDULNOOR, S.S., SHAMSUDDIN, M., LEE, S.L. Influence of Zinc on the Structure and Morphology of Manganese Ferrite Nanoparticles. **Journal Teknologi**. v. 69, n. 5, p. 103-106, 2014.

KARIM, A. V.; KRISHNAN, S.; SHRIWASTAV, A. An overview of heterogeneous photocatalysis for the degradation of organic compounds: A special emphasis on photocorrosion and reusability. **Journal of the Indian Chemical Society**, v. 99, n. 6, p. 100480, jun. 2022.

KARIM, A.V., JIAO, Y., ZHOU, M., NIDHEESH, P.V. Iron-based persulfate activation process for environmental decontamination in water and soil. **Chemosphere**. v. 265, p. 129057, 2021.

KARIM,A.V., KRISHNAN,S., SHRIWASTAV,A. An overview of heterogeneous photocatalysis for the degradation of organic compounds: A special emphasis on photocorrosion and reusability. **Journal of the Indian Chemical Society**. v. 99, n. 6, p. 100480. 2022.

KARIM,K.M.R., TAREK,M., SARKAR,S.M., ONG,H.R., ABDULLAH,H., CHENG,C.K., KHAN,M.M.R. Selective synthesis of methanol by photoelectrocatalytic reduction of CO₂ over PANI-CuFe₂O₄ hybrid catalyst. **IOP Conference Series Materials Science and Engineering**. v. 736, n. 4, p. 042020. 2020.

KARIMI-NAZARABAD. M., GOHARSHADI. E.K. Highly efficient photocatalytic and photoelectrocatalytic activity of solar light driven WO₃/g-CN_x nanocomposite. **Sol Energy Mater Sol Cells**. v 160, p. 484–493. 2017.

KAUR, T.; SRAW, A.; TOOR, A. P.; WANCHOO, R. K. Utilization of solar for the degradation of carbendazim and propiconazole by Fe doped TiO₂. **Solar Energy**, v. 125, p. 65-76, 2016.

KAYA, S.I., CETINKAYA, A., OZKAN, S.A. Latest advances on the nanomaterials-based electrochemical analysis of azo toxic dyes Sunset Yellow and Tartrazine in food samples. **Food and Chemical Toxicology**. v. 156, p. 112524, 2021.

KHALID, N.R., HAMMAD, A., TAHIR, M.B., RAFIQUE, M., IQBAL, T., NABI, G., HUSSAIN, M.K. Enhanced photocatalytic activity of Al and Fe co-doped ZnO nanorods for methylene blue degradation. **Ceramics International**. v. 45, n. 17, p. 21430-21435. 2019.

KHAN, A., KHAN, S., LEI, M., ALAM, M., KHAN, M.A., KHAN, A. Biochar characteristics, applications and importance in health risk reduction through metal immobilization. **Environmental Technology & Innovation**. v. 20, p. 101121. 2020.

KHAN, I., SADIQ, S., WU, P., HUMAYUN, M., ULLAH, S., YASEEN, W., KHAN, S., KHAN, A., ABUMOUSA, R.A., BOUOUDINA, M. Synergizing black gold and light: A comprehensive analysis of biochar-photocatalysis integration for green remediation. **Carbon Capture Science e Technology**. v. 13, p. 100315. 2024.

KHRAISHEH,M., KIM,J., CAMPOS,L., MUHTASEB,A.H., HAWARI,A., GHOUTI,M., WALKER,G.M. Removal of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) pollutants from water by novel TiO₂–Coconut Shell Powder (TCNSP) composite. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v. 20, p. 979-987, 2014.

KOREKAR, G.; KUMAR, A.; UGALE, C. Occurrence, fate, persistence and remediation of caffeine: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 3, p. 34715-34733, 2020.

KUMAR,P.S., PRABAVATHI,S.L., INDURANI,P., KARUTHAPANDIAN,S., MUTHURAJ,V. and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂ based photocatalysts: a comparative overview. **Separation and Purification Technology**. v. 172, p. 192-201. 2017.

LASSOUED, A., LASSOUED, M.S., KAROLAK, F., GRACÍA-GRANDA, S., DKHIL, B., AMMAR, S., GADRI, A. Synthesis, structural, optical, morphological and magnetic characterization of copper substituted nickel ferrite ($\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$) through co-precipitation method. **Journal of Materials Science: Materials in Eletronics**. v. 28, p. 18480-18488. 2017.

LECCESE, S., ONFROY, T., WILSON, A., KIRILOVSKY, D., CASALE, S., GUIRA, S., SELMANE, M., JOLIVALT, C., MEZZETTI, A. Immobilization of Orange Carotenoid Protein on mesoporous silica SBA-15 for the development of photoactivable nanodevices. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 340, p. 112007. 2022.

LETSIOU, S., KOLDIRI, E., BELOUKAS, A., RALLIS, E., KEFALA, V. Deciphering the Effects of Different Types of Sunlight Radiation on Skin Function: A Review. **Cosmetics**. v. 11, n. 3, p. 80. 2024.

LI, Yuanyuan; FANG, Yu; CAO, Zhenlei; LI, Najun; CHEN, Dongyun; XU, Qingfeng; LU, Jianmei. Construction of g-CN_x/PDI@MOF heterojunctions for the highly efficient visible light-driven degradation of pharmaceutical and phenolic micropollutants. **Applied Catalysis B: Environmental, Elsevier**, v. 250, p. 150–162, 2019.

LI, L., ZHANG, D., WEI, X., PAN, L., CHEN, L., RONG, J. Synthesis of $\text{GdFeO}_3/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ heterostructure with enhanced photo-Fenton-like performance for organic pollutant degradation. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. v. 177, p. 111285. 2023.

LIEBEL, F., KAUR, S., RUVOLO, E., KOLLIAS, N., SOUTHALL, M.D. Irradiation of Skin with Visible Light Induces Reactive Oxygen Species and Matrix-Degrading Enzymes. **Journal of Investigative Dermatology**. v. 132, n. 7, p. 1901-1907. 2012.

LIANG, C., LEE, I. L., HSU, I. Y., LIANG, C. P., LIN, Y. L. Persulfate oxidation of trichloroethylene with and without iron activation in porous media. **Chemosphere**, v. 70, n. 3, p. 426-435, 2008.

LIU, C., CHEN, L., DING, D., CAI, T. From rice straw to magnetically recoverable nitrogen doped biochar: Efficient activation of peroxymonosulfate for the degradation of metolachlor. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 254, p. 312–320, 2019.

LIU, LU., HU, N., NA, Y., DU, X., ZHANG, X., LI, Y., ZENG, Y., CUI, Z. Ag_2O and Ni Decorated CuFe_2O_4 with Enhanced Photocatalytic Performance to improve the degradation efficiency of methylene blue. **Materials**. v. 13, n. 4760. 2020.

LIU, Y., SONG, Y., YOU, Y., FU, X., WEN., ZHENG, X. $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{g-CN}_x$ heterojunction composite with enhanced visible-light photocatalytic activity. **Journal of Saudi Chemical Society**. v. 22, p. 439-448, 2018.

LOPES, O.F., MENDONÇA, V.R., SILVA, F.B.F., PARIS, E.C., RIBEIRO, C. Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb_2O_5 e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**. v. 38, n. 1, p. 106-117, 2015.

LOPES,R.M., ALVES,A.C.F., FERREIRA,J.F.H., MARQUES,M.G., PEREIRA,J.A.R. Electricity cost of rapid filter backwashing in a water treatment plant. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. v. 25, n. 1, p. 145-155. 2020.

LÓPEZ,J., ORTIZ,A.A., MUÑOZ-MUÑOZ,F., DOMINGUEZ,D., DIAZ DE LEÓN,J.N., GALINDO,J.T.E., GÓMEZ,S., HOGAN,T., TIZNADO,H., SOTO-HERRERA,G. Magnetic Nanostructured Based on Cobalt – Zinc Ferrites Designed for Photocatalytic Dye Degradation. **Journal of Physics and Chemistry**. 2021.

LOW, J., YU,J. MIETEK,J.,SWELM,W., AHMED,A-G. Heterojunction Photocatalysts. **Advanced Materials**. n. 1601694. 2017.

LUMBAQUE,E.C., GOMES,M.F., CARVALHO,V.S., FREITAS,A.M., TIBURTIUS,E.R.L. Degradation and ecotoxicity of dye Reactive Black 5 after reductive-oxidative process. **Environmental Science and Pollution Research**. v. 24, p. 6126-6134. 2017.

MA, Y., LI, P., YANG, L., et al. Iron/zinc and phosphoric acid modified sludge biochar as an efficient adsorbent for fluoroquinolones antibiotics removal. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.196, p. 110550, 2020.

MAGRO,C., MATEUS,E.P., PAZ-GARCIA,J.M., RIBEIRO,A.B. Emerging organic contaminants in wastewater: Understanding electrochemical reactors for triclosan and its by-products degradation. **Chemosphere**. v. 247, p. 125758. 2020.

MAHAMUNI, N.N. ADEWUYI,Y.G. Advanced oxidation process (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation. **Ultrasonics Sonochemistry**. v. 17, p. 990-1003, 2010.

MALVIYA, R., BALSAN, V., PAL, O.P., SHARMA, P. Cromatografia líquida de alta eficiência: uma breve revisão. **Revista de Tecnologia Farmacêutica** v. 2, n. 5, p. 22-26. 2010.

MANYUCHI, M.M., MBOHWA, C., MUZENDA, E. Potential to use municipal waste bio char in wastewater treatment for nutrients recovery. **Physics and Chemistry of the Earth**. v.107, p. 92-95, 2018.

MARTIN, K.T., ARAÚJO, O.C.B., BONALDO, S.A., SILVA, M.F. Metodologia de projeto e desenvolvimento de um simulador de luz flexível baseado em diodos emissores de luz. **Eletronica Potência**, v. 25, n. 3, p. 337-348, 2020.

MATAFONOVA, G.; BATOEV, V. Recent advances in application of UV light-emitting diodes for degrading organic pollutants in water through advanced oxidation processes: A review. **Water Research**, v. 132, p. 177–189, 2018.

MATAMOROS, V.; NGUYEN, L. X.; ARIAS, C. A.; SALVADÓ, V.; BRIX, H. Evaluation of aquatic plants for removing polar microcontaminants: A microcosm experiment, **Chemosphere**. v. 88, p.1257–1264, 2012.

MEHRJUEI,M., MÜLLER,S., MÖLLER,D. Energy consumption of three diferente advanced oxidation methods for water treatment: a cost-effectiveness study. **Journal of Cleaner Production**. v. 65, p. 178 e 183, 2014.

MELO,S.A.S., TROVÓ,A.G., BAUTITZ,I.R., NOGUEIRA,R.F.P. Degradation of residual pharmaceuticals by advanced oxidation processes. **Quím Nova**. v. 32, n. 1, 2009.

MICHELAN,D.C.G.S., SANTOS,W.N.A., ROSA,T.S., SANTOS,D.G., JESUS,R.C.S. Use of emergent moringa-based coagulant/flocculant for water treatment with verification of composition and toxicity of the produced sludge: water treatment with Moringa and toxicity of the sludge. **Eng Sanit e Ambient**. v. 26, n. 5. 2021.

MICHELETTI, D.H., ANDRADE, J.G.S., PORTO, C.E., ALVES, B.H.M., CARVALHO, F.R., SAKAI, O.A., BATISTELA, V.R. A review of adsorbents for removal of yellow tartrazine dye from water and wastewater. **Bioresource Technology Reports**. v. 24, p.101598, 2023.

MIERZWA,J.C., SILVA,M.C.C., RODRIGUES,L.D.B., HESPAÑHOL,I. Drinking water treatment by ultrafiltration: comparative evaluation through direct capital and operational costs with conventional and conventional with activated carbon systems. **Eng. Sanit. Ambient**. v. 13, p. 1. 2008.

MONISHA,B., SRIDHARAN,R., KUMAR,P.S., RANGASAMY,G., KRISHNASWAMY,V.G., SUBHASHREE,S. Sensing of azo toxic dyes using nanomaterials and its health effects – A review. **Chemosphere**. v. 313, p. 137614. 2023.

MONTAGNER, C.C.; Vidal, C.; Sodré, F.F.; Pescara, I.C.; Jardim, W.F. Cafeína no ambiente. In: CANELA, M.C.; SODRÉ, F.F.; JARDIM, W.F.; GRASSI, M.T. Cafeína em águas de abastecimento público no Brasil, Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas São Carlos: Editora Cubo, 96, p.11-18, 2014.

MONTAGNER, C.C.; VIDALA, C.; ACAYABAB, R.D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, v. 40, n. 9, p. 1094-1110, 2017.

MORAIS, T.P., BARRETO, L.S., SOUZA, T.L., POZZAN, R., VARGAS, D.A.R., YAMAMOTO, F.Y., PRODOCIMO, M.M., NETO, F.F., RANDI, M.A.F., RIBEIRO, C.A.O. Assessing the pollution and ecotoxicological status of the Iguaçu River, southern Brazil: A review. **Integrated Environmental Assessment and Management**. v.20, n. 5, p. 1280-1305, 2024.

MOREIRA, M.; AQUINO, S.; COUTRIM, M.; SILVA, J.; AFONSO, R. Determination of endocrine-disrupting compounds in waters from Rio das Velhas, Brazil, by liquid chromatography/high resolution mass spectrometry (ESI-LC-IT-TOF/MS). **Environmental Technology**, v. 32, n. 11-12, p. 1409-1417. 2011.

MORIN-CRINI, N., et al. Removal of emerging contaminants from wastewater using advanced treatments. A review. **Environmental Chemistry Letters**. v. 20, p. 1333-1375. 2022.

NAIDU, R.; ESPANA, V. A. A.; LIU, Y.; JIT, J. Emerging contaminants in the environment: Risk-based analysis for better management, **Chemosphere**, v. 154, p. 350-357, 2016.

NAIDU, T.M., NARAYANA, P.V.L. Synthesis and Characterization of Fe-TiO₂ and NiFe₂O₄ Nanoparticles and Its Thermal Properties. **Journal of Nanoscience and Technology**. v.5, n. 4, p. 769-772. 2019.

NAKAGOMI, Fábio. Efeitos da distribuição de cátions nas propriedades estruturais de nanopartículas quaternárias de Zn_xMg_{1-x}Fe₂O₄ e Zn_xCo_{1-x}Fe₂O₄. 2013. Tese (Doutorado em Física) —Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

NARKBUAKAEW, T., SUJARIDWORAKUN, P. Synthesis of Tri-S-Triazine Based g-CN_x Photocatalyst for Cationic Rhodamine B Degradation under Visible Light. **Topics in Catalysis**. v. 63, n. 11-14, p. 1-11, 2020.

NASRAUI, L.J., PEREIRA, D.C., KNISS, C., SALVADOR, R.P. Caracterização de lodo de tratamento de esgoto como matéria-prima alternativa para obtenção de materiais cerâmicos. **Periódico Técnico e Científico Cidades Verdes**. v. 11, n. 30, 2023.

NGUYEN, T.H.; CHO, H.H.; POSTER, D.L.; BALL, W.P. Evidence for a pore-filling mechanism in the adsorption of aromatic hydrocarbons to a natural wood char. **Environ. Sci. Technol.** v. 41, p. 1212-1217. 2007.

NICA, V., CARO, C., PÁEZ-MUÑOZ, J.M., LEAL, M.P., GARCIA-MARTIN, M.L. Bi-Magnetic Core-Shell CoFe₂O₄@MnFe₂O₄ Nanoparticles for In Vivo Theranostics. **Nanomaterials**. v. 10, n. 5, p. 907, 2020.

NIDHEESH, P.V., TRELLU, C., VARGAS, H.O., MOUSSET, E., GANIYU, S.O., OTURAN, M.A. Electro-Fenton process in combination with other advanced oxidation processes: Challenges and opportunities. **Current Opinion in Electrochemistry**. v. 37, p. 101171. 2023.

NOGUEIRA, R.F.P., TROVÓ, A.G., SILVA, R.A., VILLA, R.D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408. 2007.

NONG, T.-J., ZHANG, Y.-L., HÜBNER, U., WANG, W.-L., WU, Q.-Y., HUANG, N., DREWES, J.E., HU, H.-Y. Roles of radical species in vacuum-UV/UV/peroxydisulfate advanced oxidation processes and contributions of the species to contaminant degradation at different water depths. **Journal of Hazardous Materials**. v. 446, p. 130660. 2023.

NOVAES, C.G., TAMAKI,R.T., DE PAULA, V.F., NASCIMENTO,B.B.J., BARRETO,J.A., VALASQUES,G.S., BEZERRA,M.A. Otimização de método analíticos usando metodologia de superfícies de respostas – Parte I: Variáveis de Processo. **Rev. Virtual de Quim**, v. 9(3): 1184-1215, 2017.

OH, W. Da; DONG, Z.; LIM, T. T. Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 194, p. 169–201, 2016.

OH,W.D., NG,C.Z., NG,S.L., LIM, J.W., LEONG, K.H. Rapid degradation of organics by peroxymonosulfate activated with ferric ions embedded in graphitic carbon nitride. **Separation and Purification Technology**. v. 230, p. 115852, 2020.

OLIVEIRA, L.C. A.; FABRIS, J.D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 123-130, 2013.

OLIVEIRA, S.F.M., TENÓRIO, T.M., MARQUES, S.K.J. Caracterização do lodo de Estação de Tratamento de Água (ETA) da cidade de Palmeira dos Índios - Alagoas para potencial aplicação em massas cerâmicas. **Revista Matéria**. v. 28, n. 4, 2023.

ORLANDINI,S., GOTTI,R., FURLANETTO,S. Multivariate optimization of capillary electrophoresis methods: A critical review. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**. v. 87, p. 290-307, 2014.

ORTIZ, L.R, TORRES, E., ZALAZAR, D., ZHANG, H., RODRIGUEZ, R., MAZZA, G. Influência da temperatura de pirólise e da composição dos biorresíduos nas características do biochar. **Renew. Energ**. v. 155, p. 837-847. 2020.

PALMA,V., CIAMBELLI,P., MELONI,E. Catalyst Load Optimization for Microwave Susceptible Catalysed DPF. **Chemical Engineering**. v. 32, 2013.

PALOMINOS,R., FREER,J., MONDACA,M.A., MANSILLA,H.D. Evidence for hole participation during the photocatalytic oxidation of the antibiotic flumequine. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v. 193, n. 2-3, p. 139-145. 2008.

PANG,Y.L., LAW,Z.X., CHAN,Y.Y., SHUIT,S.H., CHONG,W.C., LAI,C.W. Enhanced photocatalytic degradation of methyl orange by coconut shell-derived biochar composites under visible LED light irradiation. **Environ Sci Pollut Res Int**. v. 28, n. 21, p. 27457-27473. 2021.

PANG,Y.L., LIM,S., ONG,H.C., CHONG,W.T. Research progress iron oxide-base magnetic materials. Synthesis techniques and photocatalytic applications. **Ceramics International**. v. 42, n. 1, p. 9-34, 2016.

PASTRANA-MARTINEZ,L.M., PEREIRA,N., LIMA,R., FARIA,J., GOMES,H., SILVA,A.M.T. Degradation of diphenhydramine by photo-Fenton using magnetically recoverable iron oxide nanoparticles as catalyst. **Chemical Engineering Journal**. v. 261, p. 45-52, 2015.

- PATEL, S., KUNDU, S.K., HALDER, P., RATNNAYAKE, N., AKTAR, S., SELEZNEVA, E., PAZ-FERREIRO, J., SURAPANENI, A., FIGUEIREDO, C.C., SHARMA, A., MALLACARAPU, M., SHAH, K. A critical literature review on biosolids to biochar: an alternative biosolids management option. **Environmental Science and Bio/Technology**. v. 19, n. 4, p. 807-841, 2020.
- PEREIRA,R.A., BRITO,N.N. Photochemical degradation UV/H₂O₂ of reactive textile dye. **Holos Environmental**. v. 13, n. 1, p. 74. 2013.
- PERMANA, M.D., TAKEI, T., KHATUN, A.A., EDDY, D.R., SAITO, N., KUMADA, N. Effect of wavelength in light irradiation for Fe²⁺/Fe³⁺ redox cycle of Fe₃O₄/g-CN_x in photocatalysis and photo-Fenton systems. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v. 457, p. 115876, 2024.
- PETERS,R.F.M., SANTOS,P.A.M., MACHADO,T.C., LOPEZ,D.A.R., MACHADO,E.L. RODRIGUEZ,A.A.L. Photocatalytic degradation of methylene blue using TiO₂ supported in ceramic material. **Eclética Química**. v. 43, n. 1, p. 26-32, 2018.
- PEYMANFAR,R., AZADI,F., YASSI,Y. Preparation and Characterization of CuFe₂O₄ Nanoparticles by the Sol-Gel Method and Investigation of its Microwave Absorption Properties at Ku-band Frequency using Silicone Rubber. Preparation and. **ECMS**. 2018.
- PHAN, K., LE, L.T., NINH, T.T.N., TRAN, C.S., NGUYEN, T.T., NGUYEN, D.T.D., TRA, V.T., TRAN, T.D., NGUYEN, T.B., MAI, T.P., VISVANATHAN, C., BUI, X.T. Decolorization and degradation of azo dyes in thermophilic biological wastewater treatment process: A mini-review. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**. v. 10, p. 101018. 2024.
- PLIEGO, G., GARCIA-MUÑOZ, P., ZAZO, J.A., CASAS, J.A., RODRIGUEZ, J.J. Improving the Fenton process by visible LED irradiation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, p. 23449, 2016.
- PONOMAR,V. Crystal structures and magnetic properties of spinel ferrites synthesized from natural Fe–Mg–Ca carbonates. **Materials Research Bulletin**. v. 158, p. 112068, 2023.
- POPLI, S., PATEL, U.D., Destruction of azo dyes by anaerobic–aerobic sequential biological treatment: a review. **International Journal of Environmental Science and Technology**. v. 12, p.405-420. 2015.
- PRIYADHARSINI, P., PRADEEP, A., RAO, P. S., CHANDRASEKARAN, G. Structural, spectroscopic and magnetic study of nanocrystalline Ni–Zn ferrites. **Materials Chemistry and Physics**, v. 116, n. 1, 207–213. 2009.
- Q. FENG, B. WANG, M. CHEN, P. WU, X. LEE, Y. XING. Invasive plants as potential sustainable feedstocks for biochar production and multiple applications: a review. **Resour. Conserv. Recycl.** v. 164, p. 105204. 2021.

QIAN, L.; CHEN, B. Interactions of aluminum with biochars and oxidized biochars: Implications for the biochar aging process. **J. Agric. Food Chem.** v. 62, p. 373-380. 2014.

QUADRA, G.R., PARANAÍBA, J.R., VILAS-BOAS, J., ROLAND, F., AMADO, A.M., BARROS, N., DIAS, R.J.P., CARDOSO, S.J. A global trend of caffeine consumption over time and related-environmental impacts. **Environmental Pollution.** v. 256, p. 113343, 2020.

RAHMAN, K., BARUA, S., IMRAN, H.M. Assessment of water quality and apportionment of pollution sources of an urban lake using multivariate statistical analysis. **Clean. Eng. Technol.** v. 5, p. 10030. 2021.

RAMOS et al. Advanced oxidative processes in the treatment of wastewater: mechanistic possibilities in pollutant degradation. **Revista Brasileira de Engenharia de Biosistemas.** v.14, n. 4, 2020.

RANDHAWA,B.S., DOSANJH,H.S., KAUR,M. Fast synthesis, structural, morphology with enhanced magnetic properties of cobalt doped nickel ferrite nanoscale. **Indian Journal of Engineering & Materials Sciences.** v. 12, p. 151-154. 2005.

RASHMI, S. K., NAIK, H. S. B., JAYADEVAPPA, H., SUDHAMANI, C. N., PATIL, S. B., NAIK, M. M. Influence of Sm^{3+} ions on structural, optical and solar light driven photocatalytic activity of spinel MnFe_2O_4 nanoparticles. **Journal of Solid State Chemistry**, 255, 178–192. 2017.

RAUF,M.A., ASHRAF,S.S., Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. **Chemical Engineering Journal.** v. 151, n. 1-3, p. 10-18, 2009.

REHMAN, F.; SAYED, M.; KHAN, J. A.; SHAH, N. S.; KHAN, H. M.; DIONYSIOU, D. D. Oxidative removal of brilliant green by $\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, UV/HSO_5^- and $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ processes in aqueous media: A comparative study Authors: **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, n. 919, p. 1–20, 2018.

RENGIFO-HERRERA, J.A., PULGARIN, C. Why five decades of massive research on heterogeneous photocatalysis, especially on TiO_2 , has not yet driven to water disinfection and detoxification applications? Critical review of drawbacks and challenges. **Chemical Engineering Journal.** v. 477, p. 146875, 2023.

RIBEIRO,F., RIBEIRO,A., MARIOT,H., FARACO,M.N.S., MELO,A.R. Análise da variação cromática em revestimentos cerâmicos usando planejamento fatorial. **Revista do Tec Cerâmico Bras.** v. 25. 2020.

RIVANI, D.A., RETNOSARI,I., KUSUMANDARI, SARASWATI,T.E. Influence of TiO_2 addition on the magnetic properties of carbon-based iron oxide nanocomposites synthesized using submerged arc-discharge. **Materials Science and Engineering** v. 509, p. 012034, 2019.

ROCHA,A.C.L., KLIGERMAN,D.C., OLIVEIRA,J.L.M. Panorama da pesquisa sobre tratamento e reuso de efluentes da indústria de antibióticos. **Saúde debate**. v. 43. 2019.

RODRÍGUEZ-MERCHAN,V., ULLOA-TESSER,C., BAEZA,C., CASAS-LÉDON,Y. Evaluation of the Water–Energy nexus in the treatment of urban drinking water in Chile through exergy and environmental indicators. **Journal of Cleaner Production**. v. 317, n.1, p. 128494, 2021.

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

RUEDA-MAQUEZ,J., LEVCHUK,I., IBAÑEZ,P.F., SILLANPAA,M. A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction 3 of real wastewaters. **Journal of Cleaner Production**. v. 258, 2020.

RUSSO,A.V., MERLO,B.G., JACOBO,S.E. Adsorption and catalytic degradation of Tartrazine in aqueous medium by a Fe-modified zeolite. **Cleaner Engineering and Technology**. v. 4, p. 100211, 2021.

SALVADOR, T., MARCOLINO JR, L.H., PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes têxteis e remediação de resíduos de tingimento por processos Fenton, foto-Fenton e eletro-Fenton. **Química Nova**, v. 35, n. 5, 2012.

SAMPAIO, G.M., BRANDL,A.L., FALLEIROS,J.P.B. Nanopartículas Magnéticas: Simulações de Curvas de Magnetização em Função do Campo para o Regime Superparamagnético. **Physicae Organum**. v. 4, n. 1, 2018.

SANTOS, André Luiz Prudencio et al. Efeito da cafeína no organismo. **Rev. Saberes, Rolim de Moura**, vol. 3, n. Esp. jul./dez., p. 45-52, 2015.

SANTOS, T.S., BATISTA, M.C., PPOZZA, S.A., ROSSI, L.S. Análise da eficiência energética, ambiental e econômica entre lâmpadas de LED e convencionais. **Eng. Sanit. Ambient.**, v. 20, n. 4, p. 595-602, 2015.

SANTOS,K.M.S., LIMA,L.M.A., SANTOS,T.S., PITANGA,A.F. Avaliando Métricas em Química Verde de Experimentos Adaptados para a Degradação do Corante Amarelo de Tartrazina para Aulas no Ensino Médio. **Quím Nova na escola**. v. 43, n. 4, p. 411-417. 2021.

SANTOS,T.R.T., MATEUS,G.A.P., BERGAMASCO,R. Aplicação da nanotecnologia no tratamento de água: uma revisão. **Revista Uningá**. v. 34, n. 2, p. 51-72, 2019.

SARAVANAM,A., DEIVAYANAI,V.C., KUMAR,P.S., RANGASAMY,G., HEMAVATHY,R.V., HARSHANA,T., GAYATHRI,N., ALAGUMALAI,K. A detailed review on advanced oxidation process in treatment of wastewater: Mechanism, challenges and future outlook. **Chemosphere**. v. 308, n. 3, p. 136524. 2022.

SCAPIM, L.C.M., BORGES, S.B., PAULA, J.N., FERREIRA, L. Síntese e caracterização de nanomagnetita pelo processo de coprecipitação. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**. v. 3, nº 8, p. 1182-1191. 2017.

SERRA-ROIG, M. P.; JURADO, A.; DÍAZ-CRUZ, M. S.; VÁZQUEZ-SUÑÉ E.; PUJADES E.; BARCELÓ D. Occurrence, fate and risk assessment of personal care products in river–groundwater interface, **Science of the Total Environment**, v. 568, p. 829-837, 2016.

SERVAN, I., ENESCA, A. Metal Oxides-Based Semiconductors for Biosensors Applications. **Sec. Nanoscience**. v. 8, 2020.

SHEN, Q.; WANG, Z.; YU, Q.; CHENG, Y.; LIU, Z.; ZHANG, T.; ZHOU, S. Removal of tetracycline from an aqueous solution using manganese dioxide modified biochar derived from Chinese herbal medicine residues. **Environ. Res.** p. 183, p. 109195. 2020.

SHEN, Y., ZHAO, S., LU, Y., YANG, J., WANG, J., ZHANG, S. Effective degradation of VOCs from wood by Fe^{2+} chelate activated dual oxidant (H_2O_2 -PS). **Chemosphere**. v. 291, n. 2, p. 132882, 2022.

SIEDL, N., BAUMANN, S.O., ELSER, M.J., DIWALD, O. Particle Networks from Powder Mixtures: Generation of TiO_2 -SnO Heterojunctions via Surface Charge-Induced Heteroaggregation. **The Journal of Physical Chemistry**. v. 116, p. 22967-22973. 2012.

SÍGOLO, J.B., PINHEIRO, C.H.R. Lodo de esgoto da ETE Barueri – SP: proveniência do enxofre elementar e correlações com metais pesados associados. **Geochimica Brasiliensis**, v. 10, n. 1, 2010.

SILVA, C.R.L., CHINELATTO, A.L., CHINELATTO. Viabilidade da incorporação do lodo de estação de tratamento de esgoto (ETE) em massa cerâmica para produção de blocos. **Cerâmica**. v. 61, n. 357. 2015.

SILVA, L.G., SILVA, E.M.R., MONTEIRO, L.G., JÚNIOR, J.L.O., ARAGÃO, J.S. Biocarvão a partir de lodos de estações de tratamento de esgoto: uma revisão. **Revista DAE**. v. 70, n. 237, p. 229-243. 2022.

SILVA, M. F.; PINEDA, E. A. G.; BERGAMASCO, R. Aplicação de Óxidos de Ferro Nanoestruturados como Adsorventes e Fotocatalizadores na Remoção de Poluentes de Águas Residuais. **Química Nova**, v. 38, n. 3, p. 393-398, 2015.

SILVA, F.G., DEPEYROT, J., CAMPOS, A.F.C., AQUINO, R., FIORANI, D., PEDDIS, D. Structural and Magnetic Properties of Spinel Ferrite Nanoparticles. **J Nanosci Nanotechnol**. v. 19, p. 4888–4902, 2019.

SILVA, G.T.S.T., CARVALHO, K.T.G., LOPES, O.F., RIBEIRO, C. g-CN_x/Nb₂O₅ heterostructures tailored by sonochemical synthesis: Enhanced photocatalytic performance in oxidation of emerging pollutants driven by visible radiation. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 216, n. 5, p. 70-79, 2017.

SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE SANEAMENTO (SNIS). Diagnóstico 11 ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental temático de serviços de água e esgotos – 2021 Brasília: SNIS, 2022. 92p.

SMIDT, E. et al - Characterization of waste organic matter by FT-IR spectroscopy: application in waste science. **Appl. Spectrosc.** v.56, p.1170 – 1175, 2002.

SOARES, S.R., CAMAPNA, A.C.M.B., CARNEIRO, A.R., MORA, E.A., ECHEVERRIA, L., PEREIRA, M.T. Análise do índice de tratamento do esgoto coletado na região Sul do Brasil no período de vigência dos objetivos de desenvolvimento milênio (ODM) e objetivos de desenvolvimento sustentável (ODS). **Revista Mundi Engenharia, Tecnologia e Gestão.** v.6, n. 4, p. 378-401. 2021.

SONU, V.D., SHARMA, S., RAIZADA, P., HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A., GUPTA, V.K., SINGH, P. Review on augmentation in photocatalytic activity of CoFe_2O_4 via heterojunction formation for photocatalysis of organic pollutants in water. **Journal of Saudi Chemical Society.** v. 23, n. 8, p. 1119-1136, 2019.

SOUCHIER, M.; CASELLAS, C.; INGRANDA, V.; CHIRON, S. Insights into reductive dechlorination of triclocarban in river sediments: Field measurements and in vitro mechanism investigations, **Chemosphere**, v. 144, p. 425–432, 2016.

SOUFI, A., HAJJAOU, H., ELMOUBARKI, R., ADDENNOURI, M., QOURZAL, S., BARKA, N. Heterogeneous Fenton-like degradation of tartrazine using CuFe_2O_4 nanoparticles synthesized by sol-gel combustion. **Applied Surface Science Advances.** v. 9, p. 100251, 2022.

SOUFI, A., HAJJAOU, H., BOUMYA, W., ELMOUWAHIDI, A., BAILLÓN-GARCÍA, E., ABDENNOURI, M., BARKA, N. Recent trends in magnetic ferrites and their composites as heterogeneous Fenton-like catalysts: A review. **Journal of Environmental Management.** v. 367, p. 121971. 2024.

SOUZA, C.C., AQUINO, S.F., SILVA, S.Q. Toxicological tests Applied to the analysis of water contaminated by drugs. **Eng Sanit. Ambient.** v. 25, p. 2. 2020.

SRIVASTAV, M., GUPTA, M., AGRAHARI, S.K., DETWAL, P. Removal of Refractory Organic Compounds from Wastewater by Various Advanced Oxidation Process - A Review. **Current Environmental Engineering.** v. 6, p. 8-16. 2019.

TANG, R., GONG, D., DENG, Y., XIONG, S., DENG, J., LI, L., ZHOU, Z., ZHENG, J., SU, L., YANG, L. π - π Stacked step-scheme PDI/g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2@ \text{Ti}_3\text{C}_2$ photocatalyst with enhanced visible photocatalytic degradation towards atrazine via peroxymonosulfate activation. **Chemical Engineering Journal.** v. 427, p. 131809, 2022.

TANG, Rongdi et al. π - π Stacked step-scheme PDI/g- $\text{CN}_x/\text{TiO}_2@ \text{Ti}_3\text{C}_2$ photocatalyst with enhanced visible photocatalytic degradation towards atrazine via peroxymonosulfate activation. **Chemical Engineering Journal, Elsevier**, v. 427, p. 131809, 2022.

TAO, Q.; LI, B.; LI, Q.; HAN, X.; JIANG, Y.; JUPA, R.; WANG, C.; LI, T. Simultaneous remediation of sediments contaminated with sulfamethoxazole and cadmium using magnesium-modified biochar derived from *Thalia dealbata*. **Sci. Total Environ.** v. 659, p. 1448–1456. 2019.

TEIXEIRA, A.R.F.A. et al. SrSnO₃ perovskite obtained by the modified Pechini method—Insights about its photocatalytic activity. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.** v. 369, p. 181-188. 2019.

TEIXEIRA, C.P.A.B., JARDIM, W.F. Processos Oxidativos Avançados. **Caderno Temático.** Campinas, v. 3, 2004.

TEÓFILO, R.F., FERREIRA, M.M.C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Quím Nova.** v. 29(2), 2006.

THOMMES, M., KANEKO, K., NEIMARK, A. V., OLIVIER, J. P., RODRIGUEZ-REINOSO, F., ROUQUEROL, J., SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry.** v. 87, n. 9, 2015

TOMAZ, A.T., BARTHUS, R.C., COSTA, C.R., RIBEIRO, J. Descontaminação de águas residuais contendo poluentes orgânicos: uma revisão. **Revista Virtual de Química.** p. 1-17. 2022.

TRIPATHI, A., NARAYANAN, S. Potassium doped graphitic carbon nitride with extended optical absorbance for solar light driven photocatalysis. **Applied Surface Science.** v. 479, p. 1-11, 2019.

TUAN, B. L. A., HWANG, C-L., LIN, K-L., CHEN. Y-Y, YOUNG, M-P. Development of lightweight aggregate from sewage sludge and waste glass powder for concrete. **Construction and building materials,** v. 47, pp. 334-339, 2013.

VAITHIYASUBRAMANIAN, R; SRINIVASAN, D.KANAGARAJAN, A. K. Study on preparation of brick blocks by using construction waste and sludge. **Environmental Science and Pollution Research International,** v. 29, n. 48, p. 72528–72544, 2022.

VÉLEZ, V.P. P., ESQUIVEL-HERNÁNDEZ, G., CIPRIANI-AVILA, I., MORA-ABRIL, E., CISNEROS, J.F., ALVARADO, A., ABRIL-ULLOA, V. Emerging Contaminants in Trans-American Waters. **Rev. Ambient. Água.** v. 14, n. 6, 2019.

VERONESE, R.B.A., MOREIRA, K.C.B., SIDEL, S.M., D'OLIVEIRA, M.C.P.E. Avaliação do uso de cinza de lodo de esgoto como substituição parcial ao uso do cimento em misturas de concreto. **Revista de Engenharia e Tecnologia.** v. 13, n. 2, 2021.

VIANNA, V.B., TÔRRES, A.R., AZEVEDO, E.B. Degradação de corantes ácidos por processos oxidativos avançados usando um reator com disco rotatório de baixa velocidade. **Quím Nova.** v. 31, n. 6, p. 1353-1358. 2008.

VIÇOSI, K.A., GARCIA, G.O. Efeitos do lodo de esgoto caçado e não caçado no pH de solos de diferentes texturas. **Scientia Plena**, v. 20, n. 4, 2024.

VIEIRA, L.R., SOARES, A.M.V.M., FREITAS, R. Cafeína como contaminante preocupante: uma revisão sobre concentrações e impactos em sistemas costeiros marinhos. **Quimosfera**. v. 286, n. 2, p. 131675. 2022.

VINOTH,S., PANDIKUMAR,A., Ni integrated S-gC₃N₄/BiOBr based Type-II heterojunction as a durable catalyst for photoelectrochemical water splitting. **Renewable Energy**. v. 173, p. 507-519, 2021.

WACŁAWEK, S.; LUTZE, H. V.; GRÜBEL, K.; PADIL, V. V. T.; ČERNÍK, M.; DIONYSIOU, D. D. Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 330, p. 44–62, 2017.

WANG, J.; CHU, L. Irradiation treatment of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in water and wastewater: An overview, **Radiation Physics and Chemistry**, v.125, p. 56–64, 2016.

WANG, L., LI, B., DIONYSIOU, D.D., CHEN, B., YANG, J., LI, J. Overlooked Formation of H₂O₂ during the Hydroxyl Radical-Scavenging Process When Using Alcohols as Scavengers. **Environmental Science e Technology**. v. 56, n. 6, p. 3386-3396. 2022.

WANG,H., LI,X., ZHAO,X., LI,C., SONG,X., ZHANG,P. HUO,P., LI,X. A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies. **Chinese Journal of Catalysis**. v. 43, n. 2, p. 178-214. 2022.

WANG,X., BLECHERT,S., ANTONIETTI,M. Polymeric Graphitic Carbon Nitride for heterogeneous Photocatalysis. **ACS Catal**. v. 2, p. 1596-1606, 2012.

WANG, X., ZHUANG, Y., ZHANG, J., SONG, L., SHI, B. Pollutant degradation behaviors in a heterogeneous Fenton system through Fe/S-doped aerogel. **Science of the Total Environmental**. v. 714, p. 136436. 2020.

WARDENIER,N., LIU,Z., NIKIFOROV,A., VAN HULLE,W.H., LEYS,C. Micropollutant elimination by O₃, UV and plasma-based AOPs: An evaluation of treatment and energy costs. **Chemosphere**. v. 234, p. 715-724. 2019.

WEI,J., SHI,L., WU,X. Electrochemical advanced oxidation process with simultaneous persulfate and hydrogen peroxide on-site generations for high salinity wastewater. **Separation and Purification Technology**. v. 310, n. 1, p. 123147. 2023.

WENDE,C., OLIMOV,K., MODROW,H., WAGNER,F.E., LANGBEIN,H. Cation distribution, structure and magnetic properties of lithium manganese iron oxide spinel solid solutions. **Materials Research Bulletin**. v. 41, n. 8, p. 1530-1542, 2006.

WENG,H. et al. Insight into FeOOH-mediated advanced oxidation processes for the treatment of organic polluted wastewater. **Chemical Engineering Journal**. v. 453, n. 2, p. 139812, 2023.

WOJTYLAA,S., SPIEWAKB,K., BARANA,T. Synthesis, characterization and activity of doped graphitic carbon nitride materials towards photocatalytic oxidation of volatile organic pollutants emitted from 3D printer. **Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry**. v. 391, p. 112355, 2020.

WOLFF,G.S., BERGER,C., ELIAS,M.A., KUREK,A.P., SUAVE,J. Fotocatálise heterogênea: uma revisão sobre os métodos promissores de imobilização de dióxido de titânio. **Revista Técnico Científica do IFSC**. v. 1, n. 12, 2022.

WU, Wei et al. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. **Science and technology of advanced materials**, v. 16, n. 2, p. 023501, 2015.

WUDIL, Y.S., AHMAD, U.F., GONDAL, M.A., AL-OSTA, M.A., ALMOHAMMEDI, A., AS'ID, R.S., HRAHSEH, F., HARUNA, K., MOHAMED, M.J.S. Tuning of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) for photocatalysis: A critical review. **Arabian Journal of Chemistry**. v. 16, n. 3, p. 104542, 2023.

XIAN, G., KONG,S., LI,Q., ZHANG,G., ZHOU,N., DU,H., NIU L. Synthesis of Spinel Ferrite MFe₂O₄ (M = Co, Cu, Mn, and Zn) for Persulfate Activation to Remove Aqueous Organics: Effects of M-Site Metal and Synthetic Method. **Sec. Catalysis and Photocatalysis**. v. 8, 2020.

XIANG, Y.; FANG, J.; SHANG, C. Kinetics and pathways of ibuprofen degradation by the UV/chlorine advanced oxidation process, **Water Research**, v. 90, p. 301-308, 2016.

XIAO, J., XIE, Y., CAO, H. Organic pollutants removal in wastewater by heterogeneous photocatalytic ozonation. **Chemosphere**. v. 121, p. 1-17. 2015.

XIAO,S., CHENG,M., ZHONG,H., LIU,Z., LIU,Y., YANG,X., LIANG,Q. Iron-mediated activation of persulfate and peroxymonosulfate in both homogeneous and heterogeneous ways: A review. **Chemical Engineering Journal**. v. 354, p. 123265, 2020.

XIE, H., XU, W. Enhanced Activation of Persulfate by Meso-CoFe₂O₄/SiO₂ with Ultrasonic Treatment for Degradation of Chlorpyrifos. **ACS Omega**. v. 4, p. 17177-17185. 2019.

XU,H., GAO,Q., YUAN,B. Analysis and identification of pollution sources of comprehensive river water quality: Evidence from two river basins in China. **Ecological Indicators**. v. 135, p. 108561, 2022.

XU,Y., SUN,H., YU,Z. Doping in Organic Semiconductors. **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**. 2023.

YADAV,K.I., VILCAKOVA,J., JAMATIA,T., MACHOVSKY,M., SKODA,D., URBANEK,P., MASAR,M., URBANEK,M., KALINA,L., HAVLICA,J. Impact of

sonochemical synthesis condition on the structural and physical properties of MnFe_2O_4 spinel ferrite nanoparticles. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 61, p. 104839, 2020.

YAMJALA,K., SUBRAMANIA,N.M., RAO,R.N. Methods for the analysis of azo dyes employed in food industry – A review. **Food Chemistry**, v. 192, p. 813–824.2016.

YANG, C., WU, J., HOU, Y. Fe_3O_4 nanostructures: synthesis, growth mechanism, properties and applications. **Chemical Communications**, v. 47, n. 18, p. 5130-5141, 2011.

YOUSEFI, T., GOLIKAND, A. N., MASHHADIZADEH, M. H. Synthesis of iron oxide nanoparticles at low bath temperature: Characterization and energy storage studies. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 16, n. 6, 1837–1841. 2013.

YU, Q.; XIA, D.; LI, H.; KE, L.; WANG, Y.; WANG, H.; ZHENG, Y. e LI, Q. - Effectiveness and mechanisms of ammonium adsorption on biochars derived from biogas residues. The Royal Society of Chemistry, **RSC Adv**. v. 6, p. 88373–88381, 2016.

YU,Q., ZHANG,Y., LIU,G., SHI,J., WEN,T., LIU,M. A magnetic sludge carbon combined persulfate-based ISCO system for leachate-contaminated groundwater remediation. **Journal of Water Process Engineering**. v. 50, p. 103331, 2022.

ZANGENEH, H., ZINATIZADEH, A.A.L., HABIBI, M., AKIA, M., ISA, M.H. Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v. 26, p. 1-36, 2015.

ZANONI, M.V.B., YAMANAKA,H. Corantes: Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento. **Editora Cultura Acadêmica**. São Paulo. 2016.

ZAREI, M., BAHRAMI, J., ZAREI, M. Zirconia nanoparticle-modified graphitic carbon nitride nanosheets for effective photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in water. **Applied Water Science**. V. 9, n. 175, 2019.

ZEYNIZADEH, B., GHOLAMIYAN,E., GILANIZADEH,M. Magnetically recoverable CuFe_2O_4 nanoparticles as an efficient heterogeneous catalyst for green formylation of alcohols. **Current Chemistry Letters**. v. 7, p. 121-130. 2018.

ZHAI,C., CHEN,Y., HUANG,X., ISAEV,A., ZHU,M. Recent progress on single-atom catalysts in advanced oxidation processes for water treatment. **Environmental Functional Materials**. 2022.

ZHANG, N.-S.; LIU, Y.-S.; VAN DEN BRINK, P. J.; PRICE, O. R.; YING, G.-G. Ecological risks of home and personal care products in the riverine environment of a rural region in South China without domestic wastewater treatment facilities, **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 122, p. 417–425, 2015.

ZHANG, P.; LI, Y.; CAO, Y.; HAN, L. Characteristics of tetracycline adsorption by cow manure biochar prepared at different pyrolysis temperatures. **Bioresour. Technol.** v. 285, p. 121348, 2019.

ZHANG, Y., ZHOU, B., CHEN, H., YUAN, R. Heterogeneous photocatalytic oxidation for the removal of organophosphorus pollutants from aqueous solutions: A review. **Science of the Total Environment.** v. 856, p. 159048. 2023.

ZHANG, C., ZHU, Z., ZHANG, H., HU, Z. Rapid decolorization of Acid Orange II aqueous solution by amorphous zero-valent iron. **Journal of Environmental Sciences.** v. 24 (6), p. 1021-1026. 2012.

ZHANG, Q., YANG, Y., ZHANG, X., LIU, F., WANG, G. Carbon neutral and techno-economic analysis for sewage treatment plants. **Environmental Technology & Innovation.** v. 26, p. 102302. 2022.

ZHANG, Y., ZHOU, B., CHEN, H., YUAN, R. Heterogeneous photocatalytic oxidation for the removal of organophosphorus pollutants from aqueous solutions: A review. **Science of The Total Environment.** v. 856, n. 1, p. 159048. 2023.

ZHAO, I., SUN, Z-F., PAN, X-W., TAN, J-Y., YANG, S-S, WU, J-T., CHEN, C., YUAN, Y., REN, N-Q. Sewage sludge derived biochar for environmental improvement: Advances, challenges, and solutions. **Water Research,** v. 18, n. 1, p. 100167, 2023.

ZHAO, W., WEI, Z., ZHANG, X., DING, M., HUANG, S., YAN, S. Magnetic recyclable $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2/\text{SnS}_2$ ternary nano-photocatalyst for photo-Fenton degradation. **Applied Catalysis A: General.** v. 593, p. 117443, 2020.

ZHOU, X.; SHI, L.; MOGHADDAM, T.B.; CHEN, M.; WU, S.; YUAN, X. Adsorption mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons using wood waste-derived biochar. **J. Hazard. Mater.** v. 425, p. 128003. 2022.

ZHU, B. et al. Fabrication and photocatalytic activity enhanced mechanism of direct Z-scheme g-CN_x/Ag₂WO₄ photocatalyst. **Applied Surface Science,** v. 391, p. 175–183, jan. 2017.

ZHU, B., XIA, P., HO, W., YU, J., Isoelectric point and adsorption activity of porous g-CN_x. **Applied Surface Science.** v. 344, p. 188-195, 2015.

ZHU, H., XIE, H., ZHAO, Y., DAI, S., LI, M., WANG, X. Structure and magnetic properties of a class of spinel high-entropy oxides. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials.** v. 535, n. 1, p. 168063, 2021.

ZHU, J., XIAO, P., LI, H., CARABINEIRO, S.A.C. Graphitic Carbon Nitride: Synthesis, Properties, and Applications in Catalysis. **Appl. Mater. Interfaces.** v. 6, p. 16449-16465, 2014.

ZHU, X., TIAN, X., YIN, R., LUO, Q., NA, J., LI, X., WANG, D. A strategy for preparation of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{g-CN}_x$ composites with efficient visible-light photocatalytic activity. **Journal of optoelectronics and advanced materials.** v. 22, n. 9-10, p. 536-547, 2020.

ZIPARE,K., DHUMAL,J., BANDGAR,S., MATHE,V., SHAHANE,G.
Superparamagnetic Manganese Ferrite Nanoparticles: Synthesis and Magnetic
Properties. **Journal of nanoscience and nanoengineering.** v 1., n.3., p. 178-182,
2015.