

Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências Instituto de Química

João Hampshire Olsson Barbosa

Remoção de corante Rodamina B em efluente sintético

por fotocatálise heterogênea com ZnO e Nd/ZnO

Rio de Janeiro

2024

João Hampshire Olsson Barbosa

Remoção de corante Rodamina B em efluente sintético por fotocatálise heterogênea com ZnO e Nd/ZnO



Prof.ª Dra. Lucia Regina Raddi de Araújo

Prof.^a Dra. Márcia Monteiro Machado Gonçalves

Rio de Janeiro

CATALOGAÇÃO NA FONTE UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/Q

B238 Barbosa, João Hampshire Olsson.

Remoção de corante Rodamina B em efluente sintético por fotocatálise heterogênea com ZnO e Nd/ZnO. – 2024. 156 f.

Orientador (a): Fátima Maria Zanon Zotin Lucia Regina Raddi de Araújo Márcia Monteiro Machado Gonçalves

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química.

1. Catálise heterogênea – Teses. 2. Corantes e tingimentos – Teses. I. Zotin, Fátima Maria Zanon. II. Araújo, Lucia Regina Raddi de. III. Gonçalves, Márcia Monteiro Machado. IV. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. V. Título.

CDU 541.128

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

11/07/2024

Assinatura

Data

João Hampshire Olsson Barbosa

Remoção de corante Rodamina B em efluente sintético

por fotocatálise heterogênea com ZnO e Nd/ZnO

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Aprovado em 08 de janeiro de 2024.

Banca Examinadora:

Prof.^a Dra. Fatima Maria Zanon Zotin (Orientadora) Instituto de Química – UERJ

10

Prof." Dra. Lucia Regina Raddi de Araújo (Orientadora) Instituto de Química – UERJ

anc CV I

Prof.^{*} Dra. Márcia Monteiro Machado Gonçaives (Orientadora) Instituto de Químiça - UERJ

Wisteane assumpcy

Prof.º Dra. Cristiane Assumpção Henriques Instituto de Química - UERJ

Prof. Dr. Fábio Merçon Instituto de Química - UERJ

115

Dr. Alexandre Barros Gaspar Coordenação de Desenvolvimento Tecnológico, Divisão de Catálise e Processos Químicos - INT

Rio de Janeiro

2024

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha mãe Heloisa que sempre me apoiou em vida e sei que ainda me apoia lá do céu. E ao meu pai Luiz que continua ao meu lado me dando forças para seguir caminhando.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Heloisa e Luiz por estarem sempre ao meu lado nas minhas decisões, não importando quais. E mesmo nas dificuldades e erros, o carinho e a compreensão deles sempre estiveram presentes.

À minhas orientadoras Fátima Zotin, Lucia Raddi e Márcia Gonçalves por acreditarem no meu potencial e pela dedicação, paciência e compreensão que foram alicerces fundamentais para elaborar o presente estudo, principalmente em tempos adversos como foi a da pandemia da Covid-19.

Ao meu namorado, Fábio Correa, pelo carinho, amizade e força que me deu nesse caminho e nessa conquista tão importante na minha vida.

Ao Wallace Antunes, Flávia Almeida e Cidinor Veiga pela amizade, e pela ajuda na parte técnica imprescindível nas minhas idas aos laboratórios com os meus diversos ensaios experimentais.

Aos amigos queridos que, embora não citados, sempre estiveram ao meu lado torcendo por mim.

Ao CETEM pela doação do hidróxido de neodímio e pela ajuda com a análise de ICP-OES.

Ao PPGEQ-UERJ pela oportunidade de realizar o mestrado.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

Eu não tenho talentos especiais. Eu sou apenas apaixonadamente curioso.

Albert Einstein

RESUMO

BARBOSA, J. H. O. *Remoção de corante Rodamina B em efluente sintético por fotocatálise heterogênea com ZnO e Nd/ZnO*. 2024. 156 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

No presente trabalho, foram realizados ensaios experimentais para estudar a possibilidade de remover, por fotocatálise heterogênea, o corante Rodamina B (RhB) em solução aquosa e em efluente sintético produzido em laboratório. Estudos de degradação de corantes têxteis por fotocatálise heterogênea mostram um significativo aumento na atividade fotocatalítica do ZnO ao ser dopado com terras-raras, sendo o neodímio (Nd) uma dessas opções promissoras. Baseando-se nesses estudos, foram sintetizados dois catalisadores Nd/ZnO por impregnação úmida com solução de Nd(OH)₃, obtendo 0,1 e 0,5% em massa de Nd em ZnO. Para o tratamento fotocatalítico com ZnO puro e Nd/ZnO, foi empregada uma lâmpada UV-Vis sobre a solução aquosa contendo RhB em um reator, sob agitação e temperatura controladas durante 150 min. O mesmo ensaio fotocatalítico com os três catalisadores foi realizado para o efluente sintético preparado em laboratório. A eficiência da remoção de cor da solução foi avaliada por meio da técnica de espectrofotometria UV-Vis. Pelo fato do corante ser orgânico, também foi monitorada a redução de carga orgânica após o tratamento pela análise da demanda química de oxigênio (DQO). Para a caracterização dos catalisadores, foram realizadas as análises de difração de raios X (DRX), fisissorção de N₂ (BET, BJH), análise termogravimétrica, análise química por espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), espectroscopia com infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de absorção UV-Vis por reflectância difusa (DRS), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e potencial zeta. Pelas caracterizações dos catalisadores Nd/ZnO sintetizados, observou-se a manutenção da estrutura wurtzita e morfologia quase esférica, apresentadas no ZnO puro. A análise textural indicou materiais de baixa área específica, e isoterma do Tipo II, conforme a classificação IUPAC. Pela análise de DRS, a energia de band gap E_G do ZnO também permaneceu inalterada após a síntese com as duas concentrações de Nd, mostrando que os catalisadores de Nd/ZnO absorviam preferencialmente radiação UV. Na solução aquosa de RhB, o catalisador Nd(0,1%)/ZnO obteve 100% de descoloração, igual ao ZnO puro, demonstrando grande potencial para a remoção de corantes. No efluente têxtil sintético, apesar da remoção de RhB ter sido inferior (7%), o catalisador Nd(0,1%)/ZnO apresentou uma redução significativa da carga orgânica (50%), superior ao ZnO (30%). Os resultados promissores para a redução da DQO indicam que os catalisadores Nd/ZnO podem ser eficazes na degradação de outros compostos orgânicos presentes em efluentes têxteis. Otimizações na síntese e nas condições de operação podem melhorar ainda mais o desempenho dos catalisadores para a remoção de RhB e outros corantes. A pesquisa demonstra o potencial dos catalisadores Nd/ZnO para o tratamento de efluentes têxteis, com resultados animadores na redução da carga orgânica. Mais estudos são necessários para otimizar a aplicação desses catalisadores na descoloração completa de efluentes têxteis.

Palavras-chave: fotocatálise heterogênea; rodamina b. Nd/ZnO; efluente têxtil.

ABSTRACT

BARBOSA, J. H. O. *Rhodamine B dye removal in synthetic effluent by heterogeneous photocatalysis with ZnO and Nd/ZnO.* 2024. 156 p. Dissertation (master's degree in chemical engineering) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

In this work, experimental tests were carried out to study the possibility of removing, by heterogeneous photocatalysis, the dye Rhodamine B (RhB) in aqueous solution and in synthetic effluent produced in the laboratory. Studies of textile dye degradation by heterogeneous photocatalysis show a significant increase in the photocatalytic activity of ZnO when doped with rare earths, with neodymium (Nd) being one of these promising options. Based on these studies, two Nd/ZnO catalysts were synthesized by wet impregnation with Nd(OH)₃ solution, obtaining 0.1 and 0.5% by mass of Nd in ZnO. For the photocatalytic treatment with pure ZnO and Nd/ZnO, a UV-Vis lamp was used over the aqueous solution containing RhB in a reactor, under controlled stirring and temperature for 150 min. The same photocatalytic test with the three catalysts was carried out for the synthetic effluent prepared in the laboratory. The efficiency of color removal from the solution was evaluated using the UV-Vis spectrophotometry technique. Since the dye is organic, the reduction of organic load after treatment was also monitored by the analysis of chemical oxygen demand (COD). For the characterization of the catalysts, X-ray diffraction (XRD), N₂ physisorption (BET, BJH), thermogravimetric analysis, chemical analysis by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), UV-Vis diffuse reflectance absorption spectroscopy (DRS), scanning electron microscopy (SEM) and zeta potential were performed. By the characterizations of the synthesized Nd/ZnO catalysts, it was observed that the wurtzite structure and almost spherical morphology, presented in pure ZnO, were maintained. The textural analysis indicated materials with low specific area, and Type II isotherm, according to the IUPAC classification. By DRS analysis, the band gap energy EG of ZnO also remained unchanged after synthesis with the two concentrations of Nd, showing that the Nd/ZnO catalysts preferentially absorbed UV radiation. In the RhB aqueous solution, the Nd(0.1%)/ZnO catalyst obtained 100% decolorization, equal to pure ZnO, demonstrating great potential for the removal of dyes. In the synthetic textile effluent, despite the removal of RhB being lower (7%), the Nd(0.1%)/ZnO catalyst showed a significant reduction of the organic load (50%), higher than ZnO (30%). The promising results for COD reduction indicate that Nd/ZnO catalysts can be effective in the degradation of other organic compounds present in textile effluents. Optimizations in the synthesis and operating conditions can further improve the performance of the catalysts for the removal of RhB and other dyes. The research demonstrates the potential of Nd/ZnO catalysts for the treatment of textile effluents, with encouraging results in the reduction of organic load. Further studies are needed to optimize the application of these catalysts in the complete decolorization of textile effluents.

Keywords: heterogenous photocatalysis; rhodamine b. Nd/ZnO; textile wastewater.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema da cadeia agroindustrial têxtil	
Figura 2 – Rodamina B (RhB)	27
Figura 3 – Opções de tratamentos de efluente industrial líquido baseado na caracterís	stica do
poluente presente (parte 1: poluente dissolvido)	
Figura 4 – Fluxograma de tratamento de efluente industrial têxtil convencional	
Figura 5 – Reator CPC	42
Figura 6 – Estrutura wurzita do ZnO	48
Figura 7 – Fundamento da dopagem de ZnO com Nd em fotocatálise	
Figura 8 – Sistema reacional fotocatalítico	72
Figura 9 – Padrões de DRX de ZnO e Nd/ZnO com diferentes concentrações de Nd	77
Figura 10 – Isotermas de adsorção/dessorção de N2 para ZnO e Nd/ZnO	81
Figura 11 – Gráficos de ATG e DTG dos catalisadores ZnO e Nd/ZnO, e de ATG/DSC do m	itrato de
neodímio hexa-hidratado	84
Figura 12 – Espectros de FTIR de amostras de ZnO e Nd/ZnO	87
Figura 13 – Gráfico absorbância vs. comprimento de onda da análise de DRS dos catalis	adores.
	89
Figura 14 – Gráficos $(F(R_{\infty})h\nu)^2$ vs. hv da análise de DRS dos catalisadores	90
Figura 15 – Imagens de MEV-FEG, por sensor LED, de ZnO e Nd/ZnO com amplia	ação de
15000 vezes	92
Figura 16 – Curva de potencial Zeta da suspensão de ZnO puro em água ultrapura	93
Figura 17 – Resultados dos ensaios de fotólise das soluções aquosas de RhB	96
Figura 18 – Resultados dos ensaios de adsorção do corante RhB em solução aquosa co	m ZnO
e Fe/TiO ₂	97
Figura 19 – Resultados dos ensaios de fotocatálise do corante RhB em solução aquosa co	om ZnO
e Fe/TiO ₂	99
Figura 20 - Amostras de solução aquosa de RhB após tratamento fotocatalítico com	ZnO e
Fe/TiO ₂	100
Figura 21 - Resultado dos ensaios de fotólise, adsorção e fotocatálise aplicados ao e	efluente
sintético com ZnO	102
Figura 22 – Resultados do teste de adsorção e fotocatálise com a solução aquosa conte	endo os
corantes RhB e 4GL	105

Figura 23 - Resultados do teste de adsorção e fotocatálise com efluente sintético sem NaCl
Figura 24 – Resultados do teste de adsorção e fotocatálise com efluente sintético sem amido
Figura 25 - Resultados do teste de adsorção e fotocatálise com efluente sintético sem o
surfactante lauril sulfato de sódio113
Figura 26 – Resultados dos ensaios de adsorção dos corantes RhB e 4GL em efluente sintético
com Nd/ZnO116
Figura 27 – Resultados dos ensaios de fotocatálise do corante RhB e 4GL em efluente sintético
com Nd/ZnO
Figura 28 - Resultados dos ensaios de adsorção do corante RhB em solução aquosa com
Nd/ZnO
Figura 29 – Resultados dos ensaios de fotocatálise do corante RhB e 4GL em solução aquosa
com Nd/ZnO

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Os dez maiores produtores mundiais de têxteis em 2017	22
Tabela 2 – As maiores exportações (FOB) do Brasil e do mundo, e a participação no mer	cado
mundial em 2018	23
Tabela 3 – Contaminantes lançados por cada etapa do processo têxtil a úmido	25
Tabela 4 – Alguns reagentes químicos geralmente utilizados nos processos industriais têz	cteis,
em kg mês ⁻¹	25
Tabela 5- Tipos de POA	35
Tabela 6 – Exemplos de tratamentos de efluente industrial com corante	38
Tabela 7 – Principais características de efluente industrial têxtil por país	44
Tabela 8 – Propriedades de ZnO wurzita	49
Tabela 9 – Estudos na literatura de fotocatálise com ZnO modificado para degradação de	:
vários corantes	52
Tabela 10 – Condições de análise do ICP-OES	65
Tabela 11 – Composição do efluente têxtil sintético	70
Tabela 12 – Condições experimentais otimizadas	71
Tabela 13 – Composição química dos catalisadores analisados por ICP-OES	76
Tabela 14 – Tamanho médio de cristalito e parâmetro de rede dos catalisadores de ZnO e	;
Nd/ZnO	80
Tabela 15 – Caracterização textural dos catalisadores	82
Tabela 16 – Caracterização de solução RhB e do efluente sintético*	95
Tabela 17 – Quantificação por espectrofotometria da remoção de cor do corante RhB em	
solução nos ensaios de adsorção com ZnO e Fe/TiO2	98
Tabela 18 – Quantificação por espectrofotometria da remoção do corante RhB em soluçã	.0
aquosa por fotocatálise com ZnO e Fe/TiO2	99
Tabela 19 – Quantificação por espectrofotometria UV-Vis da remoção dos corantes RhB	e
4GL no efluente sintético por fotólise, adsorção e fotocatálise com ZnO	103
Tabela 20 - Quantificação por espectrofotometria UV-Vis da remoção dos corantes RhB	e
4GL em solução aquosa por adsorção e fotocatálise com ZnO	107
Tabela 21 – Quantificação por espectrofotometria UV-Vis da remoção dos corantes RhB	e
4GL por adsorção e fotocatálise com ZnO no efluente sintético sem NaCl	109

Tabela 22 – Quantificação por espectrofotometria UV-Vis da remoção dos corantes RhB e
4GL por adsorção e fotocatálise com ZnO no efluente sintético sem amido112
Tabela 23 – Quantificação por espectrofotometria UV-Vis da remoção dos corantes RhB e
4GL por adsorção e fotocatálise com ZnO no efluente sintético sem o surfactante lauril sulfato
de sódio115
Tabela 24 - Quantificação por espectrofotometria UV-Vis da remoção dos corantes RhB e
4GL no efluente sintético por adsorção com Nd/ZnO117
Tabela 25 – Quantificação por espectrofotometria UV-Vis da remoção dos corantes RhB e
4GL do efluente sintético tratado por fotocatálise com Nd/ZnO119
Tabela 26 – Quantificação da redução de DQO das amostras de efluente sintético após
tratamento por fotocatálise com ZnO e Nd/ZnO120
Tabela 27 – Quantificação por espectrofotometria UV-Vis da remoção do corante RhB em
solução aquosa por fotocatálise com Nd/ZnO124

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Abs	Absorvância (adimensional)
ATG	Análise termogravimétrica
BC	Banda de condução
BED	Detector de elétron de espalhamento de fundo, em inglês
BV	Banda de valência
CD	Pontos de carbono, em inglês
DQO	Demanda química de oxigênio
DRS	Espectroscopia de reflectância difusa, em inglês
DRX	Difração de raios X
FEG	Feixe de emissão por campo, em inglês
FTIR	Espectroscopia com infravermelho por transformada de Fourier, em
	inglês
GQD	Pontos quânticos de grafeno, em inglês
НОМО	O mais alto orbital molecular ocupado, em inglês
HRTEM	Microscopia eletrônica de alta resolução, em inglês
ICP-OES	Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente
	acoplado, em inglês
LED	Detector baixo de elétrons, em inglês
LUMO	O mais baixo orbital molecular desocupado, em inglês
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
POA	Processo oxidativo avançado
RhB	Rodamina B, em inglês
ROS	Espécie reativa de oxigênio, em inglês
SAED	Difração de elétrons em área selecionada, em inglês
SSV	Sólidos suspensos voláteis
UV	Radiação ultravioleta
Vis	Radiação visível
UV-Vis	Radiação ultravioleta-visível

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Coeficiente de absorção
e	Elétron
E _G	Energia de band gap
e^{-}/h^{+}	Par elétron/lacuna
$F(R_{\infty})$	Função de Kubelka-Munk
h^+	Lacuna
h	Constante de Planck
hυ	Energia do fóton
λ	Comprimento de onda (nm)
\mathbf{R}_{∞}	Refletância difusa
θ	Ângulo de Braggs
υ	Frequência de radiação incidente
% at.	Porcentagem atômica
% m/m	Porcentagem em massa

SUMÁRIO

INTR	ODUÇÃO	17
1.	OBJETIVOS	20
1.1.	Objetivos gerais	20
1.2.	Objetivos específicos	20
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1.	A indústria têxtil e seus desafios	21
2.2.	Corante Rodamina B	26
2.3.	Estado da arte do tratamento de efluente industrial têxtil	29
2.4.	Processo oxidativo avançado (POA)	34
2.4.1.	A fotocatálise heterogênea e seus fundamentos	36
2.4.2.	Fotocatálise heterogênea aplicada ao tratamento de efluentes	38
2.4.3.	Fotocatálise aplicada ao tratamento de Rodamina B em solução aquosa ou em eflue	nte
<u>indust</u>	rial têxtil	43
2.5.	Óxido de zinco (ZnO)	47
2.6.	Dopagem de semicondutores em catálise	50
2.6.1.	Dopagem de ZnO com neodímio	53
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	60
3.1.	Preparo do catalisador	60
3.2.	Caracterização do catalisador	61
3.2.1.	Análise estrutural	61
3.2.2.	Análise textural	62
3.2.3. <u>Calori</u>	<u>Análise Termogravimétrica (ATG), Derivada da Termogravimetria (DTG) e</u> metria exploratória diferencial (DSC)	63
3.2.4.	Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)	64
3.2.5.	Espectroscopia com infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	65
3.2.6.	Microscopia eletrônica de varredura com feixe de emissão por campo (MEV-FEG)	66
3.2.7.	Espectroscopia de reflectância difusa no UV-Vis (DRS)	67
3.2.8.	Potencial Zeta e ponto isoelétrico (PIE)	68
3.3.	Preparo de efluente têxtil sintético	70
3.4.	Tratamento fotocatalítico	71
3.5.	Métodos analíticos	73
3.5.1.	Espectrofotometria UV-Vis	73

3.5.2.	Demanda química de oxigênio (DQO)	74
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	76
4.1.	Caracterização dos catalisadores	76
4.1.1.	Análise química	76
4.1.2.	Análise estrutural	77
4.1.3.	Análise textural	81
4.1.4. <u>Calori</u>	Análise termogravimétrica (ATG), Derivada da Termogravimetria (DTG) e metria exploratória diferencial (DSC)	83
4.1.5.	Espectroscopia na região do IV com transformada de Fourier (FTIR)	87
4.1.6.	Espectroscopia de reflectância difusa no UV-Vis (DRS)	88
4.1.7.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	91
4.1.8.	Potencial Zeta e Ponto isoelétrico	92
4.1.9.	Conclusões da caracterização dos catalisadores	94
4.2.	Caracterização da solução aquosa de RhB e do efluente sintético	95
4.3.	Ensaio de fotólise com soluções de RhB	96
4.4.	Ensaios de adsorção e de fotocatálise com soluções de RhB	96
4.4.1.	Ensaios de adsorção e fotocatálise com ZnO e Fe/TiO ₂	97
4.5.	Ensaio de fotocatálise com efluente sintético	101
4.5.1.	Ensaios de fotólise, adsorção e fotocatálise do efluente sintético utilizando ZnO	101
4.5.2.	Componentes do efluente sintético interferentes na atividade fotocatalítica de ZnO	104
4.5.2.1	Efeito da presença do corante amarelo 4GL	105
4.5.2.2	2. <u>Efeito da presença de NaCl</u>	108
4.5.2.3	3. <u>Efeito da presença de amido</u>	110
4.5.2.4	4. <u>Efeito da presença de surfactante</u>	113
4.5.3.	Ensaios de adsorção e fotocatálise com Nd/ZnO utilizando efluente sintético	114
4.6.	Ensaio de adsorção e fotocatálise em soluções de RhB com Nd/ZnO	122
CON	CLUSÕES	127
SUGE	STÕES	128
REFE	RÊNCIAS	129
APÊN	DICE A – Difratograma e tabela com os dados do nitrato de neodímio hexa-hidrata 150	do
APÊN	DICE B – Fórmula química do corante amarelo Reactron 4GL	151
APÊN	DICE C – Curva analítica do corante RhB	152
APÊN	DICE D – Curva analítica do corante 4GL	154
APÊN	DICE E – Gráfico e tabela do ensaio de adsorção pelo ZnO do corante amarelo 4GI	_
em sol	lução aquosa	156

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial é um ponto chave na sociedade por estar associado à geração de insumos que visam o bem-estar dos seres humanos. Além disso, tem-se como vantagem a ampliação da economia ao gerar empregos e recursos financeiros. No entanto, ligado a isso, existe a dinâmica complexa da produção que afeta o meio ambiente por meio da geração de resíduos sólidos, líquidos e gasosos, algumas vezes impactando-o de modo irreversível.

A indústria têxtil é um desses casos cuja importância no mercado é indiscutível e ao mesmo tempo seu potencial poluidor é de grande preocupação, conforme relatos ao longo dos anos. A conscientização social aliada à rápida propagação da informação por meio da internet tem pressionado a iniciativa pública e privada a adotarem políticas de sustentabilidade e de proteção ao meio ambiente, agregando um novo valor econômico no momento em que tecnologias menos poluentes são requisitadas e sendo um indicativo de competência corporativa, modernização e competitividade (Bruno, 2017; Rodrik, 2014).

A problemática trazida pelos efluentes de indústrias têxteis é vista como a mais impactante ao comparar com outros setores da indústria, quando analisados o volume descartado e a composição deste efluente (López *et al.*, 2006; Vandevivere; Bianchi; Verstraete, 1998 *apud* Peixoto; Marinho; Rodrigues, 2013).

Os corantes apresentam alta estabilidade química e baixa biodegradabilidade, sendo compostos persistentes diante dos tratamentos de efluentes convencionais. A presença deles provoca índices elevados de demanda química de oxigênio (DQO) e de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) (Vinu; Madras, 2010 *apud* Kalikeri; Shetty Kodialbail, 2018), na turbidez, na cor e na toxicidade dos efluentes (Kant, 2012; Souza *et al.*, 2016).

Devido à baixa eficiência dos processos de tingimento, aponta-se que o lançamento de corantes para o meio ambiente gira em torno de 200.000 t/ano (Al-Mamun *et al.*, 2019). De acordo com o Banco Mundial (2019), estimativas da *United Nations Environment Programme* (UNEP) indicaram que 20% do total de efluentes industriais gerados no mundo provêm da indústria têxtil e, todo ano, somente a indústria da moda consome 93 bilhões de metros cúbicos de água, o equivalente ao consumo de 5 milhões de pessoas. Isso mostra o quão impactante ao meio ambiente os rejeitos industriais provenientes da indústria têxtil e da moda podem ser. A comunidade científica, visando melhorar essa questão, procura novas abordagens mais

ecológicas e eficientes na remoção dos corantes sintéticos antes do lançamento dos efluentes nos corpos d'água ou no sistema de esgotamento urbano.

Os processos de remediação precisam considerar a formação de produtos prejudiciais à saúde humana e da fauna e flora sob diferentes condições de pH, resistência à luminosidade e biodegradabilidade dos corantes, assim como a relação eficiência e custo do tratamento (Deng *et al.*, 2018).

Dentre as propostas pesquisadas, o Processo Oxidativo Avançado (POA) é reconhecido como um mecanismo viável na degradação de compostos persistentes biologicamente, além da sua alta eficiência na geração de produtos não-tóxicos (Atalay; Ersöz, 2016; Naciri *et al.*, 2018; Oller; Malato; Sánchez-Pérez, 2011; Paździor; Bilińska; Ledakowicz, 2019). O POA consegue degradar, de modo não seletivo, o composto poluente a partir de radicais livres altamente reativos, como radicais hidroxilas, podendo chegar a mineralizá-lo (Atalay; Ersöz, 2016; Holkar *et al.*, 2016; Máynez-Navarro; Sánchez-Salas, 2018; Priyanka; Srivastava, 2013) ou seja, a oxidação dos componentes orgânicos em inorgânicos, geralmente água e gás carbônico (Isari *et al.*, 2018). Além dessas vantagens, Paździor, Bilińska e Ledakowicz (2019) mencionam a aplicabilidade do POA geralmente a temperatura e pressão ambientes, e sem formação de correntes secundárias de rejeito, como a formação de lodos que ocorre nos tratamentos com foto-Fenton (Bhuta, 2014).

A fotocatálise heterogênea é um dos tipos de POA largamente abordados na literatura. Para ocorrer a produção de radicais hidroxila por meio de fotocatálise, é imprescindível o uso de um semicondutor na forma de óxido metálico devido a altas taxas de degradação do poluente em curto espaço de tempo. Existem muitos óxidos metálicos em estudo nessa área como dióxido de titânio (TiO₂), óxido de zinco (ZnO), trióxido de tungstênio (WO₃), zircônia (ZrO₂) entre outros (Kudo; Miseki, 2009; Vinu; Madras, 2010 apud Máynez-Navarro; Sánchez-Salas, 2018) observaram que TiO₂ e ZnO, tanto na forma em pó como em filme fino, são os mais empregados nos estudos fotocatalíticos voltados ao tratamento de efluentes industriais reais. Ambos são considerados de baixo custo e com alta eficiência catalítica, porém, em certas condições favoráveis, ZnO apresenta atividade catalítica superior ao do TiO₂ (Oliveira *et al.*, 2018).

TiO₂ e ZnO empregados em estudos de POA aplicados a tratamentos de efluentes são geralmente dopados com diversos metais no intuito de analisar a influência destes na morfologia e atividade catalítica (Ceretta *et al.*, 2020; Vieira *et al.*, 2021), pelo fato da dopagem inserir um novo estado energético na banda de vacância do semicondutor, permitindo a excitação eletrônica pela radiação no espectro do visível e reduzindo a taxa de recombinação dos elétrons (Goodall *et al.*, 2015).

Segundo Girish Kumar e Kavitha (2021), os lantanídeos possuem a contribuição da configuração do orbital f que permitem a inserção de um novo espectro que absorva comprimentos de onda mais longos graças à intra-ligação eletrônica f-f ou f-d. Sendo assim, a transição eletrônica nos íons Ln^{3+} , por apresentar blindagem eletrônica nos níveis $5s^2 e 5p^6$, ocorre do subnível 4f, promovendo a ampliação da faixa de absorção energética do ZnO capaz de abranger o espectro da luz solar.

"Terras-raras" é um termo empregado para designar os metais lantanídeos, escândio e ítrio. O termo foi cunhado ao longo dos séculos XVIII e XIX porque os elementos foram isolados a partir dos seus minérios na forma de óxidos, sendo os óxidos metálicos referidos antigamente como "terras" de modo geral. E eram consideradas "raras" pela complexidade da separação e por serem encontradas em alguns minérios nas proximidades da região de Ytterby na Suécia (Sousa Filho; Serra, 2014).

Tendo essas características em vista, o neodímio, sendo um dos elementos de terrasraras, é considerado na literatura um ótimo dopante de semicondutores nos ensaios de degradação de corantes, e além de ser um dos mais abundantes dentre as terras-raras na natureza (Estados Unidos da América, 2022; Girish Kumar; Kavitha, 2021; Sousa Filho; Serra, 2014; Vieira *et al.*, 2021).

O presente trabalho envolve estudar a aplicabilidade do ZnO impregnado com neodímio no tratamento, por fotocatálise heterogênea, de um efluente sintético semelhante a um efluente têxtil real, para degradar o corante fluorescente Rodamina B (RhB). A motivação para a escolha dessa abordagem baseou-se na necessidade de procurar um tratamento mais eficaz na remoção desse corante, tido como persistente no tratamento convencional, de acordo com a literatura, precisamente em amostras de matrizes complexas como no caso de um efluente industrial (Al-Buriahi *et al.*, 2022).

O trabalho de Braga (2018) foi uma das bases para o presente estudo. Nele, ensaios foram realizados com efluente têxtil real para remover o RhB por fotocatálise heterogênea com Fe/TiO₂ combinado ao tratamento biológico com lodo ativado. O autor obteve, como melhor resultado, uma remoção de 69% do RhB no efluente real após o tratamento de 150 min de fotocatálise, e mais 10 h tratado com lodo ativado. Em tempos maiores de tratamento biológico, a remoção de cor não apresentou melhorias significativas, apresentando ainda persistência em sua total remoção.

Observou-se resultados otimistas com ZnO dopado com Nd, apontando um aumento da atividade fotocatalítica na remoção do corante azul de metileno, quando comparado ao uso de dopantes de metal de transição (Goodall *et al.*, 2015).

Esses dois estudos que serviram como base, assim como outros, serão discutidos com mais detalhes no item 2, Revisão Bibliográfica, do presente trabalho.

Além disso, há poucos estudos na literatura conduzidos com efluentes reais, ou com amostras de matrizes similares a estes para investigar a performance fotocatalítica na degradação de corantes, sendo a maioria estudos com soluções aquosas de um ou mais corantes (Rueda-Marquez *et al.*, 2020; Yaseen; Scholz, 2019).

1. **OBJETIVOS**

1.1. Objetivos gerais

Estudar o desempenho fotocatalítico do ZnO comercial de baixa área específica na degradação do corante Rodamina B (RhB) em solução aquosa e em efluente sintético, preparado em laboratório, com composições conhecidas de amido, cloreto de sódio, lauril sulfato de sódio e os corantes Rodamina B e Amarelo Reactron 4GL, que simulam uma situação mais próxima da real. Pretende-se, também, preparar catalisadores Nd/ZnO e avaliar o efeito da adição de Nd ao ZnO sobre a degradação fotocatalítica do RhB.

1.2. Objetivos específicos

- I. Realizar a caracterização estrutural, textural e química do ZnO comercial pelas técnicas de DRX, MEV, BET, FTIR, DRS-UV, ATG, DTG, DSC e ICP-OES, além do ponto isoelétrico pelo potencial zeta;
- II. Avaliar o desempenho do ZnO na degradação da Rodamina B em solução aquosa e em efluente sintético preparado em laboratório;
- III. Identificar quais dos componentes do efluente sintético proposto interferem na degradação fotocatalítica de RhB com ZnO;

- IV. Preparar catalisadores de Nd/ZnO a partir do ZnO comercial, por meio da impregnação por via úmida com solução de nitrato de neodímio, sendo este sintetizado a partir de seu óxido por reação com ácido nítrico;
- V. Realizar a caracterização estrutural, textural e química dos catalisadores de Nd/ZnO sintetizados, utilizando as técnicas de DRX, MEV, BET, FTIR, DRS-UV, ATG e ICP-OES;
- VI. Avaliar o desempenho do Nd/ZnO na degradação da Rodamina B em solução aquosa e em efluente sintético preparado em laboratório.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. A indústria têxtil e seus desafios

A história da indústria têxtil remonta desde séculos a.C. quando civilizações na Índia, China e Egito já usavam certas técnicas de manipulação de fibras e tecidos como de linho, algodão e seda (Textile School, 2018).

A indústria têxtil, antes da revolução industrial, era baseada em manufatura e apresentava caráter doméstico. Durante o período colonial, houve a ascensão da Grã-Bretanha como a maior líder global no comércio de commodities, sendo também detentora de colônias nas Américas e Ásia. Com o aumento da demanda por produtos de maior valor agregado como artigos têxteis e utensílios de metal, a Revolução Industrial foi um marco necessário para atender a cadeia produtiva, modificando a dinâmica social e econômica de forma irreversível (Farago, 2017).

Atualmente, os números relacionados a esse setor são otimistas. Estima-se que 450 bilhões de dólares foram gerados e 25 milhões de pessoas foram empregadas apenas pela indústria têxtil em 2017. Além disso, o crescente consumo de produtos têxteis provoca a produção estimada de 5,4 milhões de toneladas de tecido/ano e consumo de pelo menos 120 milhões de toneladas/ano de algodão (Menke, 2017).

No Brasil, segundo a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção - Abit (2020), o setor têxtil tem cerca de 200 anos de existência com destaque por ser a única cadeia

têxtil completa no Ocidente, desde a plantação de fibras até o produto final de maior valor agregado e eventos de alta moda, considerada uma das referências mundiais.

O país apresenta-se como o quarto maior produtor e o terceiro maior consumidor de jeans a nível mundial, como também possui uma cadeia produtora fundamental de tecidos sintéticos a partir de matéria-prima nacional e importada. Além da moda de jeans, o setor brasileiro possui grande reputação internacional em moda praiana, moda íntima e moda *fitness* (Confederação Nacional da Indústria, 2017).

Em 2017, o Brasil figurava como o 10º maior produtor de têxteis do mundo, porém sua participação como exportador ainda é muito baixa, com 0,82% da movimentação em bilhões de dólares, em 2018 (Mendes Junior, 2019). Pode-se observar as respectivas posições do país nas Tabelas 1 e 2.

Posição	País	US\$ (bilhão)
1	China	726,070
2	Índia	63,867
3	Estados Unidos	55,105
4	Japão	37,043
5	Turquia	35,969
6	Indonésia	25,079
7	Itália	23,110
8	Coreia do Sul	18,173
9	Alemanha	13,872
10	Brasil	13,630

Tabela 1 – Os dez maiores produtores mundiais de têxteis em 2017

Fonte: Adaptado pelo autor com base em Mendes Junior (2019).

Ranking	País	US\$ bilhões	Participação mundial (%)
1	China	93,598	32,26
2	Estados Unidos	19,695	6,79
3	Índia	16,208	5,59
4	Alemanha	12,462	4,30
5	Itália	12,408	4,28
6	Coreia do Sul	11,088	3,82
7	Turquia	10,519	3,63
8	Taipei (China)	9,222	3,18
9	Japão	7,074	2,44
10	Hong Kong (China)	7,031	2,42
23	Brasil	2,376	0,82

Tabela 2 – As maiores exportações (FOB) do Brasil e do mundo, e a participação no mercado mundial em 2018

Fonte: Adaptado pelo autor com base em Mendes Junior (2019).

Antes do produto de valor agregado chegar ao mercado e ao consumidor final, a cadeia produtiva têxtil compreende uma série de operações unitárias que parte da matéria-prima, passando pela sua modificação e tratamento para finalmente ser utilizada na confecção. Isso é também conhecido como cadeia agroindustrial têxtil.

Conforme mostrado na Figura 1, fibras oriundas de origem natural, artificial (orgânicos naturais como raiom viscose e celulose) e sintéticos (derivados de petróleo) são a base do processo de fiação. Essa etapa possibilita a transformação da matéria-prima em tecidos e malhas, seguida pelo beneficiamento e acabamento como finalização do material têxtil antes de ser enviado à indústria de confecção para fabricar artigos de moda, esportivos, entre outros (Mendes Junior, 2019; Yaseen; Scholz, 2019).



Figura 1 – Esquema da cadeia agroindustrial têxtil

Fonte: Elaborado pelo autor com base em Mendes Junior (2019).

A produção dessas fibras pode ocorrer tanto sob condições a seco quanto a úmido, sendo esta última condição a que mais impacta o efluente final com contaminantes (Patel; Vashi, 2015; Yaseen; Scholz, 2019). Durante a fase de produção têxtil sob condição úmida, principalmente nas operações de acabamento e beneficiamento, a aplicação de produtos químicos é intensa e ocorre em oito operações unitárias que são: engomagem e desengomagem, lavagem, branqueamento, mercerização, tingimento, impressão e acabamento (Holkar *et al.*, 2016; Yaseen; Scholz, 2019).

Os principais contaminantes produzidos em cada etapa de processamento a úmido e lançados no efluente são indicados na Tabela 3, segundo Ahmed *et al.* (2021), Holkar *et al.* (2016), Kant (2012), Raja *et al.* (2019), Yaseen e Scholz (2019).

Etana da processo	Contominante eliminado
Engomadura	Agentes químicos como álcool polivinílico (PVA), amido modificado, carboximetil celulose (CMC), ceras e emulsificantes
Desengomadura	Enzima, amido e ceras (DBO afetado pelos agentes químicos provenientes da engomadura).
Lavagem	Detergente, sabão, hidróxido de sódio, óleo, ceras, gordura, pectina.
Branqueamento	Estabilizantes orgânicos, peróxido de hidrogênio, silicato de sódio, (interferência na alcalinidade do efluente).
Tingimento	Sais dos corantes, metais (interferência na cor, na acidez e na alcalinidade do efluente).
Impressão	Tinta, metais, formaldeído, solventes, ureia.
Acabamento	Solventes, ceras, resinas, amaciantes.

Tabela 3 - Contaminantes lançados por cada etapa do processo têxtil a úmido

Fonte: Elaborado pelo autor com base em Ahmed *et al.* (2021), Holkar *et al.* (2016), Kant (2012), Raja *et al.* (2019), Yaseen; Scholz (2019).

O número de produtos químicos empregados pela indústria, alguns listados na Tabela 4, é calculado em mais de 8000 compostos, sendo componentes de baixa massa molar, polímeros e metais pesados (Su *et al.*, 2016), com o agravante de boa parte deles apresentarem toxicidade à saúde humana (Kant, 2012).

Por isso, a importância do tratamento do efluente gerado pela indústria têxtil, pois a contaminação não ocorre apenas em corpos d'água como também em solo por meio de depósitos de sedimentos, sendo um dos desafios ambientais a serem resolvidos. Ademais, a produção de água de reuso dentro do processo têxtil é imprescindível tendo em vista a redução de gastos orçamentários anuais com água.

Os rejeitos líquidos produzidos pela indústria têxtil, portanto, podem conter muitos tipos de corantes além de aditivos químicos utilizados ao longo da produção para potencializar o tingimento e a qualidade das fibras.

Substância química	Quantidade utilizada, kg mês ⁻¹
Ácido acético	1611
Soda cáustica	6212
Amaciante	856
Sabão	154
Sulfato de amônio	858
Hidrossulfitos	6563
Peróxido de hidrogênio	1038
Solvente orgânico	247
Corantes dispersos (poliéster)	1500
Corantes tipo tina (viscose)	900
Corantes sulfurosos	300
Corantes reativos	45

Tabela 4 – Alguns reagentes químicos geralmente utilizados nos processos industriais têxteis, em kg mês⁻¹

Fonte: Elaborado pelo autor com base em Kant (2012).

Não seria equivocado, portanto, afirmar que o tratamento adequado ao rejeito líquido gerado pela indústria têxtil depende fortemente, mas não exclusivamente, do corante a ser aplicado. As propriedades físicas e químicas deste corante ou da mistura de vários podem ser, por um lado, vantajosas no momento da produção, mas por outro, se tornar um grande desafio quando se almeja a remoção deles da corrente descartada devido às possíveis interações entre si e com o meio em que se encontra.

2.2. Corante Rodamina B

O emprego dos corantes sintéticos em substituição aos naturais pela indústria como um todo começa a partir de 1856 (Kant, 2012; Samsami *et al.*, 2020). Nesse ano, o inglês W. H. Perkin, assistente de Wilhelm von Hoffmann da *Royal College of Chemistry*, sintetizou o

primeiro corante artificial, a mauveína, quando buscava sintetizar a quinina para tratamento da malária (Science History Institute, 2017). Perkin, ao descobrir este corante artificial violeta, patenteou a rota sintética e o produto. Ele abriu a primeira fábrica de corante artificial, vindo a se beneficiar rapidamente com os avanços da Revolução Industrial na qual a Inglaterra estava vivenciando (Royal Society of Chemistry, 2006).

Kumar e Kumar (2019) citam uma estimativa da *World Health Organization* (WHO) segundo a qual mais de 700.000 toneladas de corantes sintéticos são produzidas anualmente no mundo.

Lewis (2007) define em *Hawley's Condensed Chemical Dictionary* Rodamina B (Figura 2), ou a sigla em inglês RhB, como um corante vermelho fluorescente, de característica básica e fórmula química $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$, sendo da família do xanteno. O nome IUPAC deste corante é o cloreto de [9-(2-carboxifenil)-6-(dietilamino)xanten-3-ilideno]-dietilazânio, segundo *PubChem* (National Center for Biotechnology Information, [*s. d.*]). É altamente solúvel em água e álcool, obtendo soluções avermelhadas fluorescentes, sendo parcialmente solúvel em ácido e álcali. A síntese da Rodamina B ocorre por fusão entre m-dietilaminofenol e anidrido ftálico seguida por acidificação com ácido clorídrico. Os primeiros compostos classificados como rodaminas foram descritos pela empresa BASF, em 1886 (Gessner; Mayer, 2000).

Figura 2 – Rodamina B (RhB)



Fonte: Jain et al. (2007).

O emprego da RhB abrange diferentes setores como têxtil, couro, papéis, tintas, plásticos, cerâmicas, marcador fluorescente de corrente d'água, entre outros Isari *et al.*, 2018; Jain *et al.*, 2007; Wang, Minjuan *et al.*, 2019). É também um imprescindível corante para a

biomedicina e bioanálise na obtenção de imagens e marcadores fluorescentes em células, tecidos vivos e moléculas como tumores. Também é utilizado em teste de fármacos, pelo fato de apresentar alto coeficiente de absorção, alta fotoestabilidade e ótimo rendimento quântico de fluorescência (Li *et al.*, 2018; Mudd *et al.*, 2015).

Em alguns países, como Malásia, Argentina e Índia, RhB é empregado na indústria alimentícia como colorante barato de temperos artificiais como páprica e chilli (Gao *et al.*, 2016). No entanto, isso é um caso controverso por haver artigos científicos reportando o dano causado à saúde humana e animal ao consumir esse corante, pelo potencial tóxico neurológico, crônico, carcinogênico, respiratório e reprodutivo (Cheng; Tsai, 2017; Jain *et al.*, 2007; Qi *et al.*, 2014; Song *et al.*, 2010; Wang, Kun *et al.*, 2019; Wang, Minjuan *et al.*, 2019.

Essa problemática, por ser um assunto de interesse para a saúde pública, já contribuiu para que países como os da União Europeia, Filipinas e China proibissem o uso de RhB para qualquer fim alimentício (Gao *et al.*, 2016; Oplatowska-Stachowiak; Elliott, 2017; Wang, Minjuan *et al.*, 2019).

Cheng e Tsai (2017) estudaram a farmacocinética e biodistribuição de RhB em ratos. Eles administraram o corante nas dosagens de 1 mg·kg⁻¹ (vias intravenosa e oral) e de 10 mg·kg⁻¹ (via oral) para cada grupo de ratos a serem estudados. Foi constatado que a biodisponibilidade oral de RhB foi de 28,3% no grupo que recebeu a dosagem baixa e 9,8% no grupo da dosagem alta; houve acúmulo do corante no fígado e nos rins; e a presença de coloração rosa na pele, urina e fezes foi detectada, fenômeno associado a um envenenamento. Os autores mencionam que a formação de urina rosa já foi reportada em três casos de ingestão de RhB por humanos de acordo com a literatura, porém predizer a dosagem crítica de RhB após ingestão por humanos é difícil.

Na indústria têxtil, o emprego de RhB tem aplicação no tingimento e na impressão de tecidos. Esse corante é viável para esse tipo de indústria pela resistência à luz, ao calor, e aos processos de fricção e lavagem a que os tecidos são submetidos (Singh; Kumar; Gupta, 2020).

O alto volume de efluente descartado pela indústria contendo os corantes de alta estabilidade térmica e luminosa, como RhB, prejudica o meio ambiente por permanecer por longo tempo nos corpos d'água, e a intensa cor pode bloquear a luz solar necessária para a fotossíntese de algas e plantas aquáticas, reduzindo a oxigenação do meio aquático. Essa perturbação é prejudicial porque pode causar a eutrofização dos biomas aquáticos. Ou seja, a baixa produção de oxigênio levaria o bioma a apresentar um alto índice de mortalidade entre as algas, plantas aquáticas e animais marinhos, e a um aumento de microrganismos decompositores, liberando dióxido de carbono. Isso mostra a importância de remover com

eficácia esses corantes do efluente antes de serem despejados na natureza (Al-Buriahi *et al.*, 2022; Geng; Gu; Chang, 2019; Singh; Kumar; Gupta, 2020).

2.3. Estado da arte do tratamento de efluente industrial têxtil

As tecnologias de tratamento de rejeito industrial, como um todo, são divididas entre métodos físicos (ex.: sedimentação, flotação, adsorção), químicos (ex.: oxirredução) e biológicos (ex.: uso de microrganismos vivos) (Woodard & Curran Inc., 2006).

Para a seleção da tecnologia adequada, as propriedades do poluente e a experiência no assunto fazem-se necessárias. Na Figura 3, a relação de tratamentos de efluente industrial líquido com relação às propriedades do poluente são exemplificadas, mostrando a vasta gama de tecnologias disponíveis, reconhecidas e aplicadas pela indústria.

Ao observar as tecnologias disponíveis atualmente (Figura 3), seria possível concluir que a diversidade de tratamentos existentes para poluentes em um efluente industrial têxtil englobaria todos os contaminantes conhecidos e utilizados nesta indústria. Bastaria selecionar o processo listado com base na natureza físico-química do poluente, e na viabilidade econômica e técnica, sendo uma questão de fácil resolução.

No entanto, os efluentes têxteis apresentam como problema ambiental os altos níveis de salinidade, turbidez, cor, demanda química de oxigênio (DQO) e toxicidade. Estima-se que são $8 \cdot 10^6$ t/ano de efluentes contaminados com corantes provenientes de diferentes setores industrias, não somente o têxtil (Deng *et al.*, 2018). Há ainda a presença de substâncias como corantes organoclorados considerados carcinogênicos, nitratos, ácido acético, metais pesados, surfactantes, agentes fixadores como formaldeídos, naftol, amaciantes, entre outros (Kant, 2012). Esses contaminantes provocam anomalias no meio ambiente ao serem despejados e elevam a complexidade da caracterização e do tratamento do efluente líquido, necessitando aprofundar e aperfeiçoar as tecnologias de tratamento de efluentes industriais já existentes, como os vistos na Figura 3, além de desenvolver novas soluções no que tange ao tratamento desses componentes recalcitrantes nas plantas industriais modernas e nocivos ao meio ambiente.



Figura 3 – Opções de tratamentos de efluente industrial líquido baseado na característica do poluente presente (parte 1: poluente dissolvido)



Figura 3 – Opções de tratamentos de efluente industrial líquido baseado na característica do poluente presente (parte 2: poluente não-dissolvido)

Nota: Poluente carregado é aquele com carga positiva ou negativa e poluente não carregado é aquele com carga neutra. Fonte: Elaborado pelo autor com base em Woodard & Curran (2006).

As etapas do processo voltadas para o tratamento de efluentes são divididas em quatro níveis: preliminar, primário, secundário, terciário (ou avançado) (Davis; Cornwell, 2008; Metcalf & Eddy Inc., 2002; Vesiland; Morgan, 2011).O preliminar tem como objetivo remover materiais grosseiros, óleo e gorduras danosos aos equipamentos presentes nas etapas subsequentes. O tratamento primário, por sua vez, trata dos sólidos suspensos e matérias orgânicas particuladas da corrente líquida, geralmente por meio de um método físico como flotação e sedimentação. Em seguida, o tratamento secundário é aplicado a materiais biodegradáveis, tanto dissolvidos quanto em suspensão. No terciário, é onde ocorre a remoção de sólidos em suspensão de granulometria pequena ou média por meio de filtração ou microfiltração. Tanto a desinfecção quanto a remoção de nutrientes também são incluídas nessa etapa, como sendo um ajuste fino na qualidade final do efluente (Metcalf & Eddy, 2002).

Carreira (2006) estudou as etapas no tratamento de efluentes têxteis comuns no Brasil, Portugal e Espanha e concluiu, de modo geral, que as etapas presentes nas plantas têxteis nesses países eram distribuídas em preliminar, primária e secundária.

O tratamento preliminar, segundo Carreira (2006), poderia consistir em:

- Segregação dos efluentes: entre correntes frias e quentes para otimização energética, entre correntes coloridas e incolores para o devido tratamento e a possível reutilização no processo, entre correntes com alta toxicidade e das inertes para serem enviados ao devido tratamento, pela acidez ou alcalinidade do efluente para a devida neutralização ou aproveitamento do pH em alguma etapa do processo;
- Gradeamento para corpos flutuantes e materiais grosseiros, sendo a grade simples mais usada na indústria têxtil pelo baixo volume de sólidos grosseiros, mas seria necessária a grade mecanizada para tratar efluentes provenientes de lavanderias que usariam pedras como agente desgastante de tecidos;
- Peneiramento de sólidos suspensos grosseiros como pedrinhas, fiapos, fibrilas;
- Desarenação, para processos específicos como o branqueamento e envelhecimento de *jeans* que emprega pedra-sabão, tendo a presença de areia no efluente;
- Caixa de gordura, encontrado na indústria que possui o processo de lavagem e tingimento de lã, que possui gordura animal impregnada na fibra pré-tratada;
- Resfriamento, pois a indústria têxtil usa processos que podem atingir temperaturas acima de 70 °C e altas temperaturas podem vir a desestabilizar os tratamentos seguintes;
- Homogeneização e equalização dos descartes lançados em batelada comuns à etapa de tingimento, pois consegue-se manter vazão constante durante toda a linha da planta e torna as propriedades físico-químicas da corrente a ser tratada menos oscilantes;
- Ajuste do pH entre 5 e 9 para atender a legislação ambiental quanto ao despejo do efluente no sistema de esgotamento municipal ou *in natura*, e para que o pH esteja adequado para as etapas que só funcionam nessa faixa como o tratamento biológico, decantação e flotação.

Durante o tratamento primário, o efluente têxtil é submetido aos processos que tratam os sólidos particulados não retidos nas etapas de gradeamento ou peneiramento. Por isso, emprega-se coagulação e floculação, flotação ou sedimentação para a remoção dos flocos formados (Beltrame, 2006; Carreira, 2006).

A remoção de matéria orgânica é realizada pela degradação microbiológica desses materiais por oxidação tanto aeróbica quanto anaeróbica no tratamento secundário (Carreira, 2006). Como principais processos dessa etapa, a planta industrial têxtil lança mão dos processos aeróbicos mais conhecidos que são: lodo ativado, lagoas aeróbicas e lodo de digestão anaeróbica, entre outros (Beltrame, 2006). O processo anaeróbico é recomendado quando há alta carga orgânica e lodos concentrados (Carreira, 2006).

Aponta-se para o fato de muitos corantes serem persistentes diante de biodegradação, e até podendo ter a coloração do efluente acentuada após o biotratamento, necessitando de tratamento capaz de degradar ou mineralizar o composto orgânico recalcitrante (Bertazzoli; Pelegrini, 2002).

Alguns tratamentos terciários ainda demandam aprimoramentos e estudos para serem projetados em escala industrial além de requererem um enorme investimento (Carreira, 2006; Holkar *et al.*, 2016). Porém, a União Europeia já exige tratamentos terciários (tratamento UV, desinfecção por ozonização, osmose reversa, remoção de N e P, processo de oxidação avançada e filtro gravitacional) para as estações de tratamento de esgoto urbano em locais com mais de 10.000 unidades per capita de carga e onde o lançamento é realizado em áreas sensíveis (European Environment Agency, 2018). Os tratamentos terciários já implementados em escala industrial, principalmente na remoção de micropoluentes e patógenos, são a ozonização, radiação ultravioleta, adsorção em carbono ativado e membrana de filtração (Boer *et al.*, 2022; Mirza *et al.*, 2020).

O diagrama, na Figura 4, ilustra o percurso da corrente de rejeito em uma indústria têxtil estudada por Queiroz *et al.* (2019) localizada em Minas Gerais, onde a indústria lançava o efluente tratado no Rio do Peixe. Este fluxograma é basicamente um resumo de como ocorre o tratamento convencional dos efluentes industriais têxteis pelo mundo até hoje ao comparar com as informações da literatura especializada.

Os corantes sintéticos, principalmente os reativos por não serem biodegradáveis, tendem a apresentar desafios ao tratamento convencional, que geralmente consegue remover de 20 a 30% da cor associada aos corantes, o que pode ser insuficiente para enquadrar o efluente a ser descartado segundo a legislação local vigente (Judd; Jefferson, 2003; Mirza *et al.*, 2020).

É por esse motivo que para estudar melhorias no tratamento de corantes, o parque industrial precisa conciliar os interesses da indústria com a da legislação ambiental vigente em cada país.

Tingimento Indústria têxtil Estamparia Engomagem Sanitários refeitórios Tanque de equalização Tratamento Tanque de primário aeração Lodo primário Filtro prensa Decantador Lodo secundário secundário Lodo desaguado Corpos d'água Sistema de Incineração esgotamento municipal

Figura 4 – Fluxograma de tratamento de efluente industrial têxtil convencional

Fonte: Adaptado pelo autor com base em Queiroz et al. (2019).

2.4. Processo oxidativo avançado (POA)

Segundo Glaze, Kang e Chapin (1987), processos oxidativos avançados são definidos como uma classe de reações químicas geradoras de radicais hidroxilas aplicada na purificação de água.

Os autores apontam que, na década de 1970, o sistema O₃/UV foi o primeiro POA a ser visto com grande interesse comercial, pela *Houston Research Inc.*, para oxidar solventes organoclorados, pesticidas e cianetos.

Posteriormente, surgiram os primeiros estudos usando o sistema O_3/H_2O_2 aplicado a tratamento de efluentes por Nakayama *et al.* (1979 apud Glaze; Kang; Chapin, 1987) e por Hango, Bollyky e Doane (1981, apud Glaze; Kang; Chapin, 1987). Enquanto que, para tratamento de água potável, houve investigações por parte de Bollyky (1987 apud Glaze; Kang; Chapin, 1987), Brunet, Dore e Bourbigot (1984 apud Glaze; Kang; Chapin, 1987) e Duguet *et al.* (1985 apud Glaze; Kang; Chapin, 1987).

A partir disso, progressos foram sendo feitos sobre os POAs ao longo das últimas décadas até os dias atuais. Os POAs podem ser divididos entre sistemas catalíticos homogêneo ou heterogêneo, com ou sem irradiação externa (UV, luz branca ou solar) (Souza, 2010). Essa divisão é mostrada com exemplos de sistemas utilizados, conforme mostra a Tabela 5. Deng e Zhao (2015), Deng *et al.* (2018) e Maroneze *et al.* (2014) ainda reportam estudos na literatura onde a irradiação ultrassônica, ou seja, a sonoquímica, é aplicável para a produção de ROS (sigla em inglês para espécie reativa de oxigênio) num POA.

Presença de irradiação	Sistema homogêneo	Sistema heterogêneo
Sim	O ₃ /UV H ₂ O ₂ /UV O ₃ / H ₂ O ₂ /UV Foto-fenton	Fotocatálise heterogênea (catalisador/ O ₂ /irradiação)
Não	O ₃ /HO ⁻ O ₃ / H ₂ O ₂ Reativo Fenton	O ₃ /Catalisador

Tabela 5- Tipos de POA

Fonte: Elaborado com base em Souza (2010).

A indústria, em geral, vem tratando em larga escala seus rejeitos líquidos com POAs tanto homogêneos quanto heterogêneos. Os POAs mais comuns têm sido os processos Fenton, de ozonização e H_2O_2 , ou uma combinação de um destes com UV. No entanto, ainda precisam de otimizações quanto à uniformidade na penetração da irradiação UV na interface aquosa e a quantidade de oxidantes livres gerados no sistema de tratamento. Mesmo assim, os POAs heterogêneos, principalmente a fotocatálise com metais de transição, são vistos como alternativas interessantes e com algumas vantagens ao serem comparadas, por exemplo, com o processo Fenton homogêneo, pelo fato de alcançarem uma maior cinética reacional em menor tempo de processo e por produzirem um volume menor de lodo (Mirza *et al.*, 2020).
Atualmente, os POA's são considerados por muitos estudiosos como alternativas para tratar compostos de baixa biodegradabilidade, como é o caso dos corantes sintéticos, e transformá-los em produtos biodegradáveis, além de serem tidos como uma alternativa ecológica (Máynez-Navarro; Sánchez-Salas, 2018).

2.4.1. A fotocatálise heterogênea e seus fundamentos

De acordo com Coronado (2013), a história da fotocatálise remonta desde 1911 quando os primeiros estudos surgiram cunhando o termo "fotocatálise" na Alemanha e na França. Os trabalhos dessa época envolviam análise dos efeitos da iluminação de sais de zinco, titânio e urânio na redução de orgânicos como ácido oxálico ou corantes, e íons metálicos. Porém, essas investigações eram vistas sem aplicação em larga escala.

Apenas na década de 1970, com a crise do petróleo, impulsionou-se o interesse no assunto dada a necessidade de buscar alternativas energéticas para mitigar a dependência por esse recurso. Justamente nesse período, a fotocatálise também começa a ter atratividade para o tratamento de águas, iniciando com TiO₂ como catalisador mais analisado na literatura com foco em alguns poluentes como pesticidas, corantes e metais pesados. O indício de que esse processo era bastante promissor pode ser visto com o rápido aumento de trabalhos nesta área, principalmente os relacionados com a purificação de água e rejeitos aquosos no período de 1981 até 2019 (Long *et al.*, 2020).

A fotocatálise, sendo um processo oxidativo, necessita de um sistema reativo com espécies oxigênio de modo a promover a rápida degradação do poluente. A ROS mais comumente usada é o radical hidroxila •OH por ter ótimo potencial oxidativo (E^o = 2,8 V) e ser não-seletivo (Máynez-Navarro; Sánchez-Salas, 2018; Nidheesh; Rajan, 2016; Samadi *et al.*, 2016).

Em se tratando de fotocatálise heterogênea, a reação pode ocorrer em meio gasoso, em fase líquida orgânica pura ou em solução aquosa. No geral, ela se desenvolve nas seguintes etapas independentes (Herrmann, 1999):

- 1- Transferência dos reagentes da fase fluida para a superfície;
- 2- Adsorção de ao menos um dos reagentes;
- 3- Reação na fase adsorvida;

- 4- Dessorção do produto;
- 5- Remoção do produto da região de interface.

Toda a produção de radicais acontece no sítio ativo do catalisador, sendo a sua ativação do tipo fotônica, ou seja, por uma fonte luminosa externa, diferente da catálise convencional, que ocorre por ativação térmica.

Os catalisadores usuais para esse processo são semicondutores do tipo óxido (TiO₂, ZnO, ZrO₂, entre outros) ou sulfeto (CdS, ZnS, entre outros). Quando estes são iluminados com fótons cuja energia hv é igual ou superior à sua banda energética E_G (*energy gap*, em inglês) (hv $\geq E_G$), a absorção desses fótons promove a dissociação dos pares elétron-lacuna em fotoelétrons (e⁻) na banda de condução, e foto lacunas (h⁺) na banda de valência (Equação 1). Assim, e⁻ reduz as moléculas adsorvidas na superfície do semicondutor (Equação 2) e, por sua vez, h⁺ oxida outras moléculas também adsorvidas na mesma superfície (Equação 3). É normal ocorrer recombinação dos pares elétron-lacuna (Equação 4), onde a energia fotoelétrica é liberada como calor, reduzindo a eficiência da fotocatálise (Basavarajappa *et al.*, 2020; Herrmann, 1999; Jo; Tayade, 2014; Maroneze *et al.*, 2014; Rueda-Marquez *et al.*, 2020).

$$hv + semicondutor \rightarrow e^- + h^+$$
 (1)

$$aceptor + e^- \rightarrow aceptor^-$$
 (2)

doador +
$$h^+ \rightarrow doador^+$$
 (3)

$$e^- + h^+ \rightarrow calor$$
 (4)

Os íons formados (aceptor⁻ e doador⁺) reagem por meio de reações redox em cadeia e de forma indiscriminada com os poluentes no meio líquido, degradando-os em produtos orgânicos oxidados (Jo; Tayade, 2014).

No geral, a fotocatálise é a alternativa considerada ideal para a degradação de efluentes industriais com alta taxa de orgânicos não biodegradáveis (Basavarajappa *et al.*, 2020).

2.4.2. Fotocatálise heterogênea aplicada ao tratamento de efluentes

Shindhal *et al.* (2021) mostram, em suas investigações, que os métodos de tratamento mais visados em estudos recentes para rejeitos aquosos, mais especificamente os com corantes, seriam: POA, separação por membrana, adsorção e sistema bioeletroquímico. Esse último tratamento é estudado na área de bioengenharia por integrar biofilmes de microrganismos ou enzimas como eletrodos que geram corrente elétrica tornando o meio oxidante devido à transferência de elétrons inter ou intracelular (Rahmani *et al.*, 2020; Zheng *et al.*, 2020). A Tabela 6 exemplifica alguns desses tratamentos encontrados na literatura, conforme elencado pelos autores.

Processo	Características
Fotocatálise + membrana	Descoloração de efluentes têxteis Degradação de outros poluentes do efluente têxtil
Fotocatálise + biodegradação	Degradação rápida e de alta eficiência dos compostos orgânicos
Sistema bioeletroquímico	Degrada corantes e consegue recuperar metais pesados e recursos energéticos durante o processo
Biodegradação enzimática (Laccase)	Descoloração dos efluentes carregados de corantes orgânicos Degradação de fenóis e organofenóis
Degradação enzimática (Azoredutase)	Clivam as ligações azo de corantes azo

Tabela 6 – Exemplos de tratamentos de efluente industrial com corante

Fonte: Elaborado com base em Shindhal et al. (2021).

Com foco em fotocatálise heterogênea aplicada em efluente têxtil, encontraram-se diferentes trabalhos com resultados e conclusões interessantes ao que tange à aplicabilidade do tratamento para diferentes corantes.

Sahoo, Gupta e Pillai (2012) investigaram a descoloração de efluente têxtil real proveniente do banho de tingimento de algodão por meio da fotocatálise com TiO₂ dopado com 1% de Ag^+ (proporção atômica) sob irradiação de UVC emitida de uma lâmpada fluorescente de 15 W e intensidade 2344 W m⁻². O catalisador foi obtido por impregnação úmida do TiO₂ com AgNO₃ de acordo com outro trabalho dos autores (Sahoo; Gupta; Pillai, 2005).

Nesse estudo, o efluente real foi obtido da cuba de tingimento de algodão da indústria têxtil local. Então, a amostra foi diluída duas e cinco vezes, porque, desse modo, os corantes estariam na proporção próxima da corrente de processo que seguia para a planta de tratamento da indústria cujo efluente foi obtido. Buscou-se também encontrar o tempo de reação e a concentração de catalisador ótimos. Para avaliar o desempenho do processo, as amostras centrifugadas após tratamento eram submetidas a análise de espectrofotometria UV-Vis, medindo o pico de absorbância em 597 nm, comprimento de onda no qual o efluente apresentava o pico mais predominante, e a análise de DQO.

Silva (2016) estudou a performance do processo combinado de fotocatálise heterogênea, com ZnO e TiO₂ comerciais, seguido pelo tratamento biológico com lodo ativado, para remover corantes do efluente de uma indústria têxtil. Em paralelo, este processo também foi aplicado em um efluente sintético, preparado pelo autor, contendo os corantes Vermelho Intracon CD-3SR (41,58 mg·L⁻¹), Amarelo Reactron 4GL (66,30 mg·L⁻¹) e Azul Marinho Intracon US-B Ultra (30,63 mg·L⁻¹), e aditivos como amido (1000 mg·L⁻¹), lauril sulfato de sódio (250 mg·L⁻ ¹) e NaCl (1160 mg·L⁻¹), considerados frequentes de serem encontrados num efluente têxtil.

O ensaio fotocatalítico consistia em tratar 250 mL de amostra com 0,6 g L⁻¹ do catalisador (ZnO ou TiO₂) sob a incidência de luz UV gerada por lâmpada de vapor de mercúrio Philips 125W HPL-N, a temperatura ambiente e durante 2 h. Para o ensaio de biodegradação, o autor utilizou 50 mL de amostra com um volume de lodo suficiente para que a concentração final de biomassa fosse de 2 g·L⁻¹ de sólidos voláteis em suspensão. Além disso, adicionou ureia e ácido fosfórico como nutrientes para manter a proporção C/N/P (carbono/nitrogênio/fósforo) em 100/5/1. Os frascos eram parcialmente cobertos com papel de alumínio e colocados em uma incubadora com agitação de 120 rpm a 27°C, durante 12, 24, 36 e 48 h de tratamento. Após o tempo de tratamento, o autor separava a biomassa por centrifugação e filtração com membrana de vidro. O líquido filtrado foi analisado por espectrofotometria UV-Vis e COT.

O autor conclui que o tratamento do efluente sintético apenas com a fotocatálise tinha apresentado resultados melhores com o TiO₂, tendo obtido 83,7% de descoloração e 11,5% de remoção de COT, contra o ZnO obtendo 9,2% e 1,3% respectivamente. Em um dos ensaios, o autor observou que, ao usar uma amostra de efluente sintético sem o surfactante em sua composição, o desempenho do ZnO tinha significativo aumento, apresentando 82,3% na remoção dos corantes e 31,8% do COT. Para o TiO₂, essa alteração na composição não provocava interferência em sua performance.

No tratamento combinado, o autor usou o efluente sintético sem amido para que a fonte de carbono fosse apenas os corantes. O uso do tratamento combinado ZnO/UV mais 48h de tratamento biológico promoveu 97,7% de redução de cor do efluente sintético e 82,5% de redução de COT. Enquanto isso, o processo combinado TiO₂/UV mais 48h de tratamento biológico apresentou redução de 98,1% de cor e 80,8% de COT, mostrando que ambas as rotas de tratamento combinado alcançaram resultados de remoção satisfatórios e bem semelhantes ao serem aplicadas ao efluente sintético em questão.

No caso do efluente real, o autor mostrou que o tratamento apenas fotocatalítico removeu em 0,5% a intensidade da cor e em 9,7% o COT ao empregar o ZnO durante 2h de irradiação com UV. Por sua vez, o TiO₂/UV apresentou remoção de cor e COT de 38,3% e 27,9% respectivamente sob as mesmas condições experimentais. Ao combinar o processo de 2h com ZnO/UV mais 48 h de tratamento com o lodo biológico, a descoloração atingida foi de 52,5% e 17,9% de remoção de COT. Com o TiO₂/UV mais o lodo, com a mesma duração descrita anteriormente em ambas as etapas, a coloração diminuiu em 96,8% e o COT, em 63,2%. O autor concluiu que o TiO₂ apresentou resultados mais satisfatórios e melhor desempenho fotocatalítico, comparado ao ZnO, no tratamento do efluente real estudado.

No estudo de Ambaye e Hagos (2020), a combinação de fotocatálise (irradiação UV sobre TiO₂ e adição de H_2O_2) com tratamento biológico aeróbico (cultura de bactéria *Providencia rettgeri*) foi aplicada para remover o corante azo *Reactive Black 5* presente no efluente real de uma indústria têxtil.

Para a etapa de fotocatálise, foi utilizado um reator cilíndrico de borosilicato, com entradas para extração de amostra, injeção e saída de gás, uma lâmpada UV de 11 W e uma placa de agitação magnética. Nesse reator, os autores colocavam 5g de TiO₂ comercial, 2,6 mL de H₂O₂ 30% v/v e 25 mL do efluente. Os experimentos ocorriam a 25°C com duração de 25 h, tendo intervalos de 5 h para a extração da alíquota, com uma seringa acoplada a um filtro, a ser analisada por espectrofotometria como forma de monitorar a degradação do corante.

Para realizar o tratamento biológico, a cepa da bactéria *Providencia rettgeri* foi isolada de uma amostra de solo contaminada com o efluente têxtil estudado porque, segundo os autores, essa cepa teria a capacidade de degradar o corante azo contido neste efluente. Quando era o momento de adicionar o microrganismo à amostra de efluente para degradação, o inóculo era previamente enriquecido com 100 mL de solução nutriente contendo cloreto de sódio (5 g L⁻¹) e extrato de levedura 10% (v/v) (1,5 g L⁻¹), sendo aerado por 24 h em condições microaerófilas.

Após o tempo determinado de tratamento fotocatalítico, essa etapa era seguida de adição da solução enriquecida com o inóculo ativado. Alíquotas eram extraídas em intervalos de 5 h, centrifugadas e filtradas em filtro de membrana de 0,45 µm. Os ensaios de biodegradação foram realizados com duração mínima de 30 h e máxima de 55 h.

Os autores mostraram que, apenas com a fotocatálise, o processo conseguia reduzir 56% da DQO e 73% de cor do efluente com 25 h de tratamento. A combinação da fotocatálise heterogênea (25 h) com o tratamento de biodegradação com a bactéria (55 h) obteve uma expressiva melhora nos resultados, tendo uma redução total de 90% de DQO e 93% de cor no mesmo efluente têxtil analisado.

É válido ressaltar que o *Reactive Black 5* ainda se mostrou persistente após o tratamento combinado proposto, uma vez que os autores apontaram a presença de coloração nítida na amostra final, mesmo com a alta porcentagem de remoção de cor apresentada nos estudos.

Um estudo em escala piloto sobre degradação de corante Indigo carmim por fotocatálise heterogênea empregando TiO_2 foi realizado em amostras com matrizes diferentes (água destilada, água potável, efluentes sintético e real da planta de tratamento de efluente municipal) (Saggioro; Oliveira; Moreira, 2016).

Primeiro, os autores fizeram ensaios em bancada com três tipos de reatores: um reator batelada com agitação magnética sob lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W; um conjunto de reatores batelada sobre agitador orbital irradiados por quatro lâmpadas UV-Vis de 20 W dispostas em paralelo entre si; e um reator tubular de vidro de fluxo contínuo iluminado por uma lâmpada UV-Vis de 20 W. Nesses testes, uma solução 30 mg·L⁻¹ de Índigo carmim em água destilada foi empregada para ser tratada com 0,1 e 1 g L⁻¹ de TiO₂.

Para efeito de simplificação, será mencionado apenas o resultado do primeiro reator, pois foi com o qual os autores obtiveram a melhor eficiência catalítica. Nesse reator, a utilização de 1g L⁻¹ de TiO₂ em suspensão promoveu a degradação de cor em 96% após 30 min de irradiação UV, enquanto o tratamento com 0,1g L⁻¹ do catalisador alcançou 92% de descoloração no mesmo intervalo de tempo. Os autores também promoveram o mesmo teste em bancada, porém com a luz solar durante o verão e o inverno. Os resultados de eficiência do descoramento da solução foram similares aos obtidos em laboratório com luz artificial, de acordo com o estudo.

Com base nestes ensaios em laboratório e em campo, os autores prosseguiram com o ensaio em escala piloto, usando o reator tubular com Concentrador Parabólico Composto (CPC), capaz de captar a radiação solar.

Este reator possui tubos cilíndricos de borosilicato por onde passa o efluente a ser tratado. A superfície refletora que reveste estes tubos é moldada no formato de involuta, captando a radiação solar incidente e dos componentes difusos (Duarte *et al.*, 2005). A Figura 5, extraída do trabalho de outro autor, mostra como é um reator CPC para efeito ilustrativo.

Figura 5 – Reator CPC



Fonte: Duarte et al. (2005).

O corante índigo foi completamente removido da água destilada após 12 minutos neste reator com o TiO₂. Entretanto, os desempenhos catalíticos do processo para a água potável, o efluente sintético e o real apresentaram uma redução na taxa de degradação.

O teste de ecotoxicidade também foi realizado com dois organismos que fazem parte da mesma cadeia alimentar: a alga clorofícea, ou alga verde (*Pseudokirchneriella subcapitata*), e o crustáceo cladocera, ou pulga d'água (*Daphnia similis*)), o consumidor primário dessas algas. As algas ficaram expostas por 72 h à amostra tratada e as pulgas-d'água, por 48 h. Após o tempo de exposição, era feita a contagem de células e a comparação com a taxa de crescimento com o controle negativo.

O teste revelou que os produtos gerados pela fotocatálise com TiO₂ em pH 7 promoviam o crescimento de *P. subcapitata* em 231%, indicando formação de nutrientes. O nível de

toxicidade dessa amostra tratada era alto para *D. similis*, causando 100% na taxa de mortalidade dessa espécie, indicando que o bioacúmulo desses produtos pode apresentar riscos potenciais aos organismos superiores da cadeia alimentar. Para comparação, o teste apenas com solução de Índigo carmin não tratado apresentou 164% de crescimento nas algas e 20% de mortalidade das pulgas-d'água.

Portanto, os autores comprovaram que o tratamento fotocatalítico com o reator CPC conseguia remover, com sucesso, a cor nos meios aquosos testados. No entanto, o produto mostrou-se ser altamente tóxico, necessitando de um pós-tratamento para reduzir essa carga, como o tratamento biológico, antes do efluente ser lançado na natureza.

Como as propriedades físico-químicas podem variar de indústria para indústria, interferindo na eficácia e eficiência do tratamento empregado, Yaseen e Scholz (2019) mostram as composições típicas de rejeitos industriais têxtil documentadas na literatura, com as principais características dos efluentes industriais têxteis encontrados em diferentes países com seus respectivos valores médios (Tabela 7).

Isso mostra que o conhecimento das propriedades físico-químicas do efluente é um fator imprescindível para escolher qual tecnologia seria a adequada para tratar o efluente local. Além disso, a tecnologia precisaria ser compatível com o parque industrial de tratamento de efluentes existentes e com a realidade econômica do país.

Por isso, avaliar a performance catalítica em um efluente real ou, na melhor das hipóteses, em um sistema aquoso com características mais próximas ao do real, é fundamental para embasar projetos de tratamento de corantes persistentes mais condizentes com as condições reais, podendo nortear futuros estudos para as escalas piloto e industrial (Mirza *et al.*, 2020; Siddique *et al.*, 2017; Yaseen; Scholz, 2019).

2.4.3. <u>Fotocatálise aplicada ao tratamento de Rodamina B em solução aquosa ou em efluente</u> <u>industrial têxtil</u>

Diferentes estudos na literatura são reportados para a remoção de RhB por meio da fotocatálise, buscando um processo de tratamento de baixo custo, alta eficiência e que seja uma tecnologia ambientalmente sustentável. Os semicondutores normalmente estudados para esta finalidade têm sido ZnO, TiO₂, ZnS, Fe₂O₃ e CdS (Al-Buriahi *et al.*, 2022).

País	Brasil	México	China	Índia	Espanha	Turquia	Portugal
Temperatura (°C)	ND	28 - 30	ND	38-40	ND	18 – 22	20-31
рН	8,29 - 9,00	6,84 - 8,30	8,0-9,0	8-10	7,0-7,3	6,5 – 9,0	8-11
Cor (Pt-Co)	ND	330 - 10000	310 - 325	610 - 1410	300	ND	ND
DQO (mg.L ⁻¹)	482 - 550	344 – 975	60 - 880	1100 - 3500	700 - 2100	305 - 2060	496 - 1200
DBO (mg.L ⁻¹)	ND	90 - 210	6 – 10	190 - 2900	ND	ND	200
COT (mg.L ⁻¹)	ND	84,92	ND	ND	460	76 - 520	130 - 390

Tabela 7 – Principais características de efluente industrial têxtil por país

Nota: N/D = não definido

Fonte: Elaborado com base em Mirza et al. (2020); Yaseen; Scholz (2019).

Em Natarajan *et al.* (2011), a otimização da degradação de RhB por fotocatálise foi estudada usando TiO₂ irradiado com lâmpada LED de UV. O procedimento experimental para a atividade fotocatalítica consistia em usar 1,6 g·L⁻¹ de TiO₂ comercial (*Degussa P-25*, *Germany*) em 25 mL de solução aquosa 2,08·10⁻⁵ M de RhB (*CDH Private Limited, India*), ultrassonicada por 2 min. Depois de preparada, a amostra era agitada por 30 min no escuro e três alíquota de 2 mL eram extraídas, em intervalos de 1h, para determinar a absorção de RhB na superfície do catalisador. Em seguida, iniciava-se a fotocatálise ao ligar a lâmpada UV sobre a amostra agitada constantemente por 3h. Durante o ensaio fotocatalítico, também eram extraídas alíquotas de 2 mL em intervalos de 1h. Após o tratamento, a amostra era centrifugada e o sobrenadante filtrado em membrana *Millipore* 0,2 µm para separar o as partículas do catalisador em suspensão. Para o estudo da mineralização de RhB, os autores realizaram o mesmo ensaio fotocatalítico, porém com duração de 6 h.

A determinação da concentração de RhB removida na amostra tratada foi realizada por meio de curvas de calibração as quais foram obtidas por espectrofotometria UV-Vis e por cromatografia líquida de alta performance (HPLC) com espectrometria de massa, equipado com detector UV-Vis. Outras análises foram empregadas também para avaliar a mineralização de RhB durante o processo, sendo elas: demanda química de oxigênio, carbono orgânico total (COT) e carbono inorgânico total (CIT).

Os autores mostraram que, nos ensaios fotocatalíticos de 3 h, houve redução em 96% na concentração de RhB na presença de TiO₂, e 20% no ensaio sem catalisador no escuro (efeito da adsorção). Nos ensaios de mineralização, foi observado uma redução de 94% da DQO e 92% do COT, e o CIT manteve-se constante durante o processo. Reportaram também que não foi formado produto tóxico pela fotodegradação de RhB por meio do HPLC, identificando nas amostras tratadas a presença de CO₂, H₂O, NO₃⁻ e NH₄⁺.

No estudo de Soni *et al.*, 2016, nanopartículas de ZnO foram empregadas na avaliação da eficiência e cinética da remoção de RhB em solução aquosa, sob radiação UV. As nanopartículas foram sintetizadas pelo método químico úmido modificado de acordo com Moghaddam *et al.* (2009), partindo de uma solução de ZnCl₂ 0,5 M e de NaOH 1 M como precursores.

Os ensaios de fotocatálise foram conduzidos usando 100 mL de solução de RhB nas concentrações de 10, 20, 30 e 40 mg·L⁻¹ e adicionando o catalisador na concentração de 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 g·L⁻¹., sob lâmpada UV. O teste de fotólise também foi realizado com a solução, sem o catalisador e sob luz UV. Durante a reação, alíquotas de 3 mL eram extraídas em intervalos de 2, 4, 6 e 8 h, centrifugadas por 5 min a 1000 rpm e feitas medidas de absorbância

em 555 nm por espectrofotometria, para o cálculo da remoção de RhB após o tratamento. A análise de DQO também foi realizada para verificar a carga orgânica após a degradação do corante pelo UV.

Os autores reportaram que o tratamento das soluções de 10 e 20 mg·L⁻¹ de RhB apresentaram descoramento de 84, 97, 97 e 90%, utilizando 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 g·L⁻¹ de ZnO, respectivamente. Nas soluções mais concentradas de 30 e 40 mg·L⁻¹ de RhB, a remoção foi de 16, 92, 95, 55% com 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 g·L⁻¹ de ZnO, respectivamente. Foi explicado que o aumento na remoção de RhB foi promovido pela alta disponibilidade de sítios adsorventes. Porém, a concentração de 2,0 g·L⁻¹ de ZnO começava a indicar queda na eficiência de remoção do corante por dois motivos apresentados pelos autores: a alta concentração de ZnO formava agregados de modo a reduzir a área disponível para que os sítios ativos pudessem adsorver as moléculas de RhB; e a alta probabilidade de colisão entre moléculas ativadas e moléculas no estado fundamental que desativariam os sítios ativos, reduzindo a taxa de reação da fotocatálise. Os resultados de DQO do ensaio com 1,5 g·L⁻¹ de ZnO foi o reportado por ter sido a concentração de ZnO que apresentou melhor porcentagem de remoção de RhB no geral. As porcentagens de remoção de DQO, após 8 h de tratamento, foram de 91, 89, 65 e 79% nas amostras com 10, 20, 30 e 40 mg·L⁻¹ de RhB, respectivamente.

No estudo de Braga (2018), buscou-se a otimização das condições experimentais do tratamento de fotocatálise heterogênea com Fe/TiO₂ sob irradiação UV-Vis para remover o corante RhB do efluente de uma indústria têxtil de roupas íntimas. Com o processo fotocatalítico otimizado, a amostra também passava pelo tratamento biológico com lodo ativado. O autor usou o método da impregnação úmida para preparar TiO₂ com 0,5% em massa de Fe.

O teste fotocatalítico era conduzido em um reator de capacidade de 150 mL acoplado com uma lâmpada UV-Vis de 250W Philips, uma bomba de aeração e placa de agitação magnética. A vazão de ar, o tempo de reação e a concentração do catalisador foram usados como variáveis a serem otimizadas pelo planejamento experimental por delineamento composto central rotacional 2³ (DCCR). As porcentagens de remoção de cor e de COT foram as variáveis de resposta do sistema nas condições testadas pelo autor.

Para o tratamento biológico, ensaios em regime batelada foram conduzidos no biorreator Biostat APlus de 3L, utilizando lodo biológico aeróbio obtido da estação de tratamento da própria indústria têxtil que cedeu o efluente. Nesse reator, eram adicionados 700 mL do efluente real e 200 mL da mistura do mesmo efluente com o lodo biológico, centrifugado, fortificado na proporção Carbono/Nitrogênio/Fósforo de 100/5/1. O reator operava com agitação de 100 rpm, injeção de ar de 2 L min⁻¹ e temperatura entre 27°C e 29°C. As amostras eram coletadas do reator após 10, 24, 48 e 72 h.

O autor também realizou o teste de fitotoxicidade usando sementes de alface da espécie *Lactuca sativa* para analisar a toxidez das amostras antes de depois do tratamento fotocatalítico e após o tratamento biológico.

Por meio dos resultados de otimização, o autor definiu como condições ótimas tempo de 2h 30 min, vazão de ar de 300 mL min⁻¹, e concentração de catalisador de 0,9 g L⁻¹ para a fotocatálise de RhB com Fe(0,5%)/TiO₂ no efluente estudado. Apenas com a fotocatálise, o autor obteve remoção de 25% para ambos DQO e COT, e descoloração de 45% após 2 h e 30 min de tratamento. No entanto, foi apontado que o processo fotocatalítico gerou uma amostra tóxica. Esta mesma amostra, já pré-tratada por fotocatálise, quando submetida ao processo com lodo ativado por 48h, apresentava remoção total de COT, DQO e cor em 78%, 86% e 69% respectivamente. O autor verificou a completa remoção da toxicidade adquirida na etapa fotocatalítica graças ao posterior tratamento biológico.

Existem também estudos de tratamento fotocatalítico com RhB que usam semicondutores dopados com não-metais (S,N:GQDs, N-TiO₂, S-ZnO/TiO₂, N-ZnO, B-CDs), catalisadores de heterojunção (CuO/CdS, g-C₃N₄/ZnWO₄, Sb₂S₃/ α -Ag₂WO₄, CaTiO₃/g-C₃N₄/AgBr, Ag/WO_{2.9}/g-C₃N₄, grafeno/Bi₁₂O₁₇C₁₂) e outros compostos (α - β Bi₂O₃, Sm₂TiO₂O₇, CaTiO₃, LaTiCuO₃, BiFeO₃, Bi₄Ti₃O₁₂). Os trabalhos, em geral, mostram alta eficiência na degradação de RhB em soluções aquosas sob radiação UV-Vis seja por lâmpada, ou exposta diretamente à luz solar, obtendo remoção de no mínimo 70%, porém a maioria dos autores consegue obter porcentagens acima de 90% (Ambigadevi *et al.*, 2021).

Por mais que haja um grande volume de artigos referentes ao tratamento de RhB por fotocatálise, ainda se necessita de aprofundamento nos estudos com efluentes têxteis reais ou sintéticos, como já discutido no tópico anterior do presente trabalho (Al-Buriahi *et al.*, 2022).

2.5. Óxido de zinco (ZnO)

A aplicação do ZnO é vasta e estudos têm empregado bastante esse material para o desenvolvimento de novas tecnologias nas áreas de catálise, eletrônicos, fotônica, biomedicina,

ótica (Baruah; Dutta, 2009; Gusenbauer; Haddaway, 2020; Li *et al.*, 2012), cosméticos, cura de borracha e atividades fungicidas na medicina (Goodall *et al.*, 2015).

Os fotocatalisadores à base de semicondutores demonstram vantagens, pelo seu relativo baixo custo, método de síntese fácil e por ser não-tóxico, quando se busca desenvolver rotas de produção e aplicação prática na indústria. Por isso, ZnO tem sido um material fotocatalítico muito estudado além de sua disponibilidade e alto rendimento quântico (Singh *et al.*, 2020).

O óxido de zinco (ZnO) é um material semicondutor do tipo II-VI (Akir *et al.*, 2016; Klingshirn, 2007; Samadi *et al.*, 2016) com energia de gap $E_g = 3,37$ eV (Akir *et al.*, 2016; Sanguanprang *et al.*, 2020; Yang *et al.*, 2015), alta energia de ligação éxciton de 60 meV (Akir *et al.*, 2016; Pearton *et al.*, 2003; Samadi *et al.*, 2016) e apresenta morfologia geralmente de wurtzita hexagonal sob temperatura ambiente devido esta fase ser termodinamicamente estável (Klingshirn, 2007; Samadi *et al.*, 2016).

A estrutura wurtzita hexagonal do ZnO (Figura 6) apresenta comportamento parcialmente polar com parâmetros de rede a = 0,3296 nm e c = 0,52065 nm (Baruah; Dutta, 2009; Klingshirn, 2007; Pearton *et al.*, 2003).

Figura 6 - Estrutura wurzita do ZnO



Fonte: Baruah; Dutta (2009); Klingshirn (2007).

Pearton *et al.* (2003) listam as propriedades básicas do ZnO (Tabela 8) encontradas na literatura e apontam a existência de valores ainda incertos e sendo discutidos pela comunidade científica como a massa efetiva e a mobilidade de lacuna, devido a poucos relatos envolvendo o ZnO de condutividade do tipo p.

As propriedades do ZnO são atrativas para a fotocatálise pois sua morfologia pode ser alterada, conforme desejado, por meio de parâmetros de síntese do catalisador (YANG *et al.*,

2015). Por exemplo, nanoestruturas de ZnO, dopado ou não, demonstram forte piezoeletricidade e diluem propriedades magnéticas dominantes em regiões defeituosas ou variantes na superfície do cristalito, além de outras propriedades físicas que são diferentes quando comparadas ao do ZnO *bulk* (LI, J. *et al.*, 2012). Inclusive, comparando-o com o TiO₂ por ser outro catalisador bem conhecido na área, o ZnO apresenta uma maior eficiência de absorção numa parte do espectro solar, mesmo sem dopagem (Máynez-Navarro; Sánchez-Salas, 2018).

Tabela 8 – Propriedades de ZnO wurzita

Propriedade	Valor		
	$a_0 = 0,32495 \text{ nm}$		
	$c_0 = 0,52069 \text{ nm}$		
D A B A B B B B B B B B B B	$a_0/c0 = 1,602$		
Parâmetros de rede a 300 K	(estrutura hexagonal ideal = 1,633)		
	u = 0,345 (parâmetro interno)		
Densidade	5,606 g.cm ⁻³		
Fase estável a 300 K	wurzita		
Ponto de fusão	1975 °C		
Condutividade térmica	0,6; 1-1,		
Configurate de expansão lingor (/C)	$a_0 = 6,5 \ge 10^{-6}$		
Coenciente de expansão inical (/C)	$c_0 = 3.0 \ge 10^{-6}$		
Constante dielétrica estática	8,656		
Índice de refração	2,008; 2,029		
Energia de gap	3,4 eV, direta		
Concentração intrínseca de portadores	$< 10^{6} \mathrm{cm}^{-3}$		
Energia de ligação éxciton	60 meV		
Massa efetiva do elétron	0,24		
Mobilidade Hall do elétron a 300 K para			
condutividade baixa do tipo n	$200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{s}^{-1}$		
Massa efetiva das lacunas	0,59		
Mobilidade Hall das lacunas a 300 K para			
condutividade do tipo p	$5-50 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{s}^{-1}$		

Fonte: Pearton et al. (2003).

Por mais que ZnO seja afetado por fotocorrosão, pela recombinação eletrônica e pela ativação catalítica induzida somente por irradiação na região do UV devido à sua energia de *band gap*, há métodos na literatura conhecidos para contornar essas características indesejadas. A introdução de defeitos na morfologia do cristalito de ZnO permite estreitar os níveis

energéticos de *band gap* dando a capacidade do material de absorver um espectro de radiação mais abrangente, ao invés de apenas na região do UV Kumar; Sahare, 2012; Zhao *et al.*, 2014). A estratégia mais recorrida para introduzir impurezas e, portanto, criar defeitos propícios à estrutura do ZnO é por meio da dopagem do semicondutor com metais. A dopagem com metais de transição em quantidade específica cria sítios metálicos que se comportam como *traps* de cargas de modo a aumentar a eficiência de transferência de cargas e reduzir o problema da recombinação, além de estabilizar o ZnO perante ao risco de fotocorrosão no caso de dopagem com metal do bloco d (Paganini *et al.*, 2019).

2.6. Dopagem de semicondutores em catálise

A técnica de dopagem de semicondutores surgiu graças aos avanços da nanotecnologia aplicada em diversas áreas do conhecimento, por exemplo a engenharia, novos materiais, eletrônica, física e química. O intuito é alterar as propriedades óptica, química, magnética e/ou mecânica de um semicondutor a nível atômico de modo que os elétrons sejam reorganizados nos diferentes níveis eletrônicos, conferindo novas características a nível nano em comparação ao *bulk* do cristalito original (Daksh; Agrawal, 2016; Haider; Jabbar; Ali, 2021). Aliás, a dopagem altera também as faces do cristalito ao adicionar defeitos na estrutura, podendo melhorar as características interfaciais e superficiais do semicondutor (Huang; Yan; Zhao, 2016).

Com o foco na fotocatálise, a dopagem é necessária quando se deseja aumentar a atividade fotocatalítica e até mesmo a capacidade de adsorção para potencializar a catálise do composto de interesse. Geralmente, são empregadas técnicas de autodopagem, dopagem com não-metais, com metais de transição, ou com terras-raras (Huang; Yan; Zhao, 2016). Ao tomar como exemplo os dois catalisadores mais estudados, ZnO e TiO₂, são clássicos os propósitos de serem dopados, uma vez que ambos têm o alargamento da *band gap* e da eletrosfera para que a propriedade óptica deles consiga absorver no extenso espectro da luz visível, além de reduzir a recombinação eletrônica de carreadores carregados foto gerados, conforme descrição na seção 2.5.1. deste trabalho (Girish Kumar; Kavitha, 2021; Huang; Yan; Zhao, 2016).

É importante ressaltar como a morfologia e as propriedades físico-químicas do dopante/ZnO variam de acordo com os métodos de preparo e a natureza do elemento a ser inserido no semicondutor, além do objetivo da pesquisa ditar qual a rota de síntese a ser seguida

para obter o catalisador dopante/ZnO mais adequado (Carofiglio *et al.*, 2020; Girish Kumar; Kavitha, 2021; Sietsma *et al.*, 2006; Zhang, 2020).

De modo geral, o acoplamento do ZnO com outro semicondutor, dopagem com íons, impregnação com nanopartículas de metais nobres, suporte em materiais carbonáceos (fulereno, grafeno, nanotubos de carbono) entre outros métodos são válidos para melhorar as propriedades do ZnO para a fotocatálise, como por exemplo, maior área específica, melhor estabilidade térmica e química, e aumento na condutividade (Albiter *et al.*, 2020).

Além disso, os fotocatalisadores voltados para a degradação de corantes são possíveis apenas no caso do orbital LUMO (sigla em inglês para "o mais baixo orbital molecular desocupado") do corante ser mais negativo do que a banda de condução dos fotocatalisadores (Long *et al.*, 2020).

Para a fotocatálise com base em ZnO dopado com íons de lantanídeos (La/ZnO), os métodos de inserção do íon na matriz do ZnO mais empregados e discutidos na literatura são: precipitação/ coprecipitação, síntese hidrotérmica/ solvotérmica, e síntese em sol-gel. Essas rotas de síntese também são conhecidas como métodos químicos úmidos (Carofiglio *et al.*, 2020; Girish Kumar; Kavitha, 2021). Outros métodos também conhecidos, mas não tão frequentes na síntese de La/ZnO, são: trituração com esferas; trituração em estado sólido ou sólido-vapor, deposição em banho químico, eletrofiação, irradiação por micro-ondas, ultrasonicação, combustão em solução, e impregnação úmida (Girish Kumar; Kavitha, 2021).

A literatura tem mostrado uma vasta coletânea de trabalhos com ZnO modificado aplicado ao tratamento fotocatalítico de efluentes industriais, principalmente em relação aos corantes persistentes aos tratamentos convencionais. E nos últimos anos, artigos de revisão revelam a crescente procura pela fotocatálise heterogênea com ZnO modificado para os diferentes corantes existentes no mercado, por ainda não terem um tratamento eficaz para serem degradados por completo em produtos inertes e não tóxicos (Samadi *et al.*, 2016). Vários artigos recentes citam trabalhos com ZnO modificado como fotocatalisador aplicado na degradação de corantes (Aftab *et al.*, 2022; Albiter *et al.*, 2020; Ambigadevi *et al.*, 2021; Ong; Ng; Mohammad, 2018; Samadi *et al.*, 2016; Zhang, 2020).

Na Tabela 9, listam-se alguns estudos recentes com os seus respectivos catalisadores à base de ZnO, a rota de síntese, e os resultados da degradação de determinado corante pela fotocatálise heterogênea (Tabela 9).

Catalisador	Corante	Síntese	Fonte de luz	Tempo de reação (min)	Remoção de cor (%)	Referência
Sn/ZnO	Azul de metileno	Precipitação- deposição	Lâmpada Xe 150 W	120	81	Arshad <i>et al.</i> (2018)
La/ZnO	Alaranjado de metila	Combustão em gel	Lâmpada UV-Vis 20 W	150	86	Nguyen <i>et al.</i> (2019)
Ir/ZnO	Verde malaquita	Sonoquímica	Lâmpada UV-Vis fluorescente 9W	120	>90	Babajani; Jamshidi (2019)
Sr/ZnO	Azul de metileno	Sol-gel	Lâmpada Xe 500 W	120	50	Yousefi et al. (2015)
V/ZnO	Verde malaquita	Sol-gel	Lâmpada de luz branca 58 lm.W ⁻¹ Lâmpada UV 125 W	350	>99	Khezami <i>et al.</i> (2016)
Co/ZnO	Azul de metileno	Precipitação química	Lâmpada de halogênio 500 W	180	98	Goswami (2020)
Cu/ZnO	Direct blue 15	Solvente térmico	Lâmpada UV 30 W Luz solar	120	70	Ebrahimi <i>et al.</i> (2019)
Ag/ZnO	Cibacron brilliant yellow 3G-B	Hidrotérmico	Lâmpada Xe 400 mW.cm ⁻²	120	65	Habeeb Alshamsi; Hussein (2018)
Al/ZnO	Naphthol green B	Solvente térmico	Luz solar (25 W.cm ⁻²)	840	100	Saber; El-Brolossy; Al Jaafari (2012)
Nd/ZnO	Vermelho congo	Sol-gel	Luz visível	30	94	Zhang <i>et al.</i> (2014)

Tabela 9 – Estudos na literatura de fotocatálise com ZnO modificado para degradação de vários corantes

Fonte: Elaborado com base em Aftab et al. (2022). Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente e pH natural da solução do corante (5-7).

Pela Tabela 9, presume-se, pelas porcentagens de remoção de diversos corantes em solução aquosa, a partir de diferentes estudos, que o emprego de ZnO modificado com metais de transição seria propício sob radiação UV-Vis seja por lâmpadas ou pelo próprio sol, sendo esta última condição desejável a nível industrial por ser uma fonte de energia barata e acessível. No entanto, pode-se inferir que a maioria dos trabalhos recentes em fotocatálise para o tratamento de corantes ainda é bastante focado em soluções aquosas de determinado corante, ao invés de amostras mais complexas como efluentes sintéticos ou reais da indústria.

No próximo tópico, será discutido com mais detalhes os estudos que realizaram a dopagem de ZnO com íons de neodímio, cujo destaque na literatura em fotocatálise impulsionou o interesse do presente trabalho em averiguar a viabilidade da sua utilização no tratamento do corante RhB.

2.6.1. Dopagem de ZnO com neodímio

O neodímio é um metal, dentre as terras-raras, com estudos recentes na literatura como dopante do ZnO para degradar corantes em meio aquoso, com desempenho promissor.

Goodall *et al.* (2015) mostraram como a dopagem de terras-raras no óxido de zinco aprimora a atividade fotocatalítica do ZnO na descoloração de soluções de azul de metileno. Nesse trabalho 56 nanopartículas de ZnO puro e dopado com diferentes íons de metais de transição (Fe, Ag, Mn, V, Ni, Cr, Co, Ti), como também de terras-raras (Ce, La, Y, Nd, Er, Gd, Pr) e outros íons (Sr, Ga,S) com concentrações variadas (0,5; 1,0; 1,5 % at.), foram sintetizados a partir do método hidrotérmico de corrente contínua (*continous hydrothermal flow synthesis* – CHFS). Para efeito comparativo na performance dos catalisadores, os autores também empregaram o *Aeroxide* P25 TiO₂ nos ensaios.

O processo de síntese consistia em produzir cada nanopartícula a partir da mistura precursora da corrente aquosa (10 mL·min⁻¹) de nitrato de zinco 0,2 M (ou de nitrato contendo um dos íons de terras-raras) com a corrente de solução básica de KOH 0,2 M. Depois, uma terceira corrente, contendo água superaquecida (450°C a 24,1 MPa, 20 mL·min⁻¹), era adicionada à mistura precursora. Após resfriamento, cada pasta de nanopartícula era centrifugada a 5100 rpm por 20 min. O sobrenadante era removido e a massa de nanopartículas era lavada com água deionizada, sendo em seguida dispersada num vórtex por 2 min,

ultrassonicada por 5 min num banho ultrassônico de 30 W e, por fim, novamente centrifugado a 5100 rpm por 30 min. Esse processo de lavagem era realizado duas vezes antes da amostra da nanopartícula recém-sintetizada ser liofilizada a 1,3·10⁻⁷ mBar. por 22h.

O sistema fotocatalítico deste estudo consistia em nove béqueres de 50 mL cada e a fonte luminosa era uma lâmpada de mercúrio de alta pressão de 400 W. Uma tela de vidro fosco funcionava como um difusor de luz para garantir uma iluminação bem distribuída.

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados com 0,01 g de uma das amostras de ZnO dopado em suspensão em 50 mL de solução de azul de metileno 4×10^{-5} M (12,8 mg·L⁻¹) para cada um dos nove reatores. Primeiro a solução era agitada por um agitador magnético no escuro durante 30 min para o sistema alcançar o equilíbrio de adsorção na superfície do catalisador. Em seguida, a lâmpada de Hg era ligada para dar início a etapa de fotocatálise. A cada 15 min, a luz era desligada e uma alíquota de 5 mL era retirada de cada béquer. Elas seriam centrifugadas e os sobrenadantes eram analisados por espectrofotometria UV-Vis a 664 nm.

Os autores concluíram que os dopantes de metal de transição pioravam a atividade fotocatalítica do ZnO, pois tendem a criar um nível de energia na qual os elétrons ficam confinados em um pequeno orbital, atuando como um centro de recombinação eletrônica que, no estado fundamental, geralmente não se estendem além da distância para o átomo vizinho do semicondutor. Esse efeito é conhecido como defeito de nível profundo (*deep-level defect*, no inglês) (Böer; Pohl, 2018). O Co/ZnO e o Ti/ZnO tiveram a maior atividade fotocatalítica dentre os íons testados sem considerar os de terras-raras. Para o ZnO dopado com terras-raras, os autores apontaram que a ordem de atividade fotocatalítica no descoramento da solução de azul de metileno era 1,0% Nd > 1,0% Pr > 0,5% Y > 0,5% Gd > 0,5% La > 1,0% Er > ZnO >> 1,0% Ce. A concentração de dopante ótima era aquela que não excedia 1,0% at. A explicação dos autores seria o tamanho grande dos íons de terras-raras que limita a inserção deles na rede do cristal de ZnO. Os autores apontam também para o fato das atividades fotocatalíticas do ZnO dopado com terras-raras excederem a atividade do ZnO puro por fator 2, e estarem muito acima da atividade alcançada pelo TiO₂ P25.

Gnanaprakasam, Sivakumar e Thirumarimurugan (2018) investigaram a atividade fotocatalítica de nanopartículas de Nd/ZnO na degradação do corante *Brilliant green* (BG) em solução aquosa. Os autores sintetizaram ZnO com 1, 2, 3, 4 e 5% m/m de Nd pelo método de coprecipitação química. Para isso, misturaram 0,041g de acetato monoidratado de neodímio (III) em 100 mL de solução de ZnSO₄ 0,25 M (1% m/m), agitando o sistema por 30 min. Então, 60 mL de uma solução de NaOH 0,5 M foram gotejadas na mistura até obter um precipitado branco, sob agitação por mais 30 min. O precipitado era centrifugado, lavado duas vezes com

etanol e água destilada, seco a 100°C por 6h, e calcinado a 350°C, por 3 h. Todo esse procedimento era repetido para a síntese do ZnO puro e das outras concentrações de Nd/ZnO, mudando apenas a massa de acetato adicionado.

Para o ensaio de atividade fotocatalítica, 100 mL da solução de corante BG 100 ppm era transferida para um béquer de 250 mL com 0,25 g de catalisador. A solução era agitada sob irradiação de uma fonte de luz UV-Vis. Após 30 min de reação, a amostra era centrifugada e analisada por espectrofotômetro UV-Vis em 630 nm, obtendo a intensidade de absorção da amostra após o tratamento, para o cálculo da porcentagem de remoção de BG. Destaca-se que antes de iniciar a fotocatálise, era realizado o ensaio de equilíbrio de adsorção-dessorção no escuro durante 30 min.

Os autores apontaram que o Nd(2%)/ZnO foi o catalisador que apresentou o melhor desempenho catalítico, alcançando 98% de degradação do BG, enquanto as outras concentrações de Nd no ZnO promoviam uma degradação mais moderada. Eles alegam que o aumento da concentração de Nd provocou uma alteração na estrutura cristalina do ZnO, apontada pelos resultados de DRX do estudo.

Zhao *et al.* (2014) estudaram o Nd/ZnO aplicado na fotocatálise do corante Alaranjado de metila (AM) em solução aquosa. Zn_{1-x}Nd_xO (x = 0%, 0,1%, 3%, 5%) foram sintetizados via rota hidrotérmica. Para a síntese, duas soluções eram preparadas previamente: uma solução A 0,55 mol·L⁻¹ contendo acetato de zinco diidratado e nitrato de neodímio hexahidratado diluídas e homogeneizadas em água deionizada; e uma solução B contendo 0,55 mol L⁻¹ de hexametilenotetramina em água deionizada. A solução A era dissolvida na solução B, obtendo o reagente final que foi transferido para um reator autoclave de aço inox revestido de Teflon, e aquecido a 95°C por 16 h em um forno para depois ser resfriado à temperatura ambiente. Então, o produto obtido era lavado com água deionizada e centrifugado várias vezes para ser seco a 50°C numa estufa, obtendo-se um pó branco. Essa amostra era levada para a mufla no intuito de ser calcinada a 600°C por 2 h para obter as nanopartículas de Zn_{1-x}Nd_xO na sua forma final.

Os autores realizaram o experimento de fotocatálise partindo de 30 mL de solução de AM 15 mg·L⁻¹ e adicionando 30 mg de $Zn_{1-x}Nd_xO$. O ensaio ocorreu com agitação constante sob irradiação de uma lâmpada UV-Vis, durante 45 min. A amostra tratada era analisada num espectrofotômetro para calcular a porcentagem de remoção de cor.

Foi concluído que o catalisador contendo 3% Nd apresentou a melhor performance na degradação do AM, conseguindo reduzir a cor em 85%. Os outros catalisadores Zn_{1-x}Nd_xO tiveram um desempenho inferior, apesar de todos terem ultrapassado a eficiência do ZnO puro. Os autores explicam que o aumento da atividade fotocatalítica, promovida pela inserção de Nd,

ocorre devido aos defeitos induzidos pela dopagem, como os do tipo oxigênio intersticial O_i e oxigênio antissítio O_{Zn} , os quais aprisionam os elétrons e evitam a recombinação deles. Há também a questão do íon Nd³⁺ ser trivalente e, ao ser inserido na rede de ZnO, onde Zn é um íon bivalente, acarretaria o aumento de elétrons e lacunas. Sobre a questão da alta concentração de Nd não necessariamente impulsionar a atividade fotocatalítica do ZnO, os autores mencionam alguns estudos os quais reportam o plano (002) do cristal de ZnO como sendo o de maior energia intrínseca capaz de absorver os íons OH⁻. Portanto, a elevada concentração de íons Nd³⁺ (x > 5%) reduziria o tamanho do cristal e tornaria o plano (002) menos exposto, interferindo na atividade fotocatalítica.

Samanta, Goswami e Mahapatra (2019) trabalharam com $Zn_{1-x}Nd_xO$ (x = 0, 0,03, 0,06, 0,09, 0,12, 0,15), sintetizados pela técnica de precipitação química, na degradação fotocatalítica do corante Azul de metileno (AzM). A síntese das nanopartículas partiu dos precursores acetato de zinco diidratado (0,1 M), cloreto de neodímio hexa-hidratado (0,1 M) e hidróxido de sódio (0,2 M), todos diluídos em água duplamente destilada. A mistura desses precursores, na proporção estequiométrica, era agitada por um agitador magnético e aquecida a 55 °C, até obter um precipitado branco. A amostra era centrifugada a 6000 rpm, em seguida seco a 120 °C. Por fim, essa massa seca era calcinada a 500 °C para melhorar a estabilidade.

Nos ensaios de fotocatálise, os autores usavam um béquer contendo 80 mL da solução de AzM $1x10^{-5}$ M e 0,08 g de Zn_{1-x}Nd_xO, que era dispersado uniformemente por vibração ultrassônica. O teste de equilíbrio de adsorção era realizado primeiro em ambiente escuro por 30 min para, em seguida, a suspensão ser irradiada pela lâmpada de Xe (0,68 W m⁻²) com agitação contínua durante 12 min. A temperatura do sistema era mantida a 25 °C durante todo o ensaio. Após um intervalo de tempo de reação, não especificado pelos autores, alíquotas eram extraídas do sistema e centrifugadas a 4500 rpm para que o sobrenadante fosse analisado por espectrofotometria UV-Vis, podendo calcular a porcentagem de degradação do AzM e a sua constante de velocidade pela Equação 1.

$$\operatorname{Ln}\left(\frac{A_0}{A}\right) = kt\tag{1}$$

Legenda: A_0 = absorbância inicial;

A = absorbância após tempo t de reação;

k = constante de velocidade de primeira ordem

O estudo concluiu que a degradação era favorecida à medida que a concentração de íons Nd^{3+} aumentava no cristal do ZnO. A constante de velocidade para a degradação de AzM era de 0,008, 0,012, 0,017, 0,021, 0,03 e 0,038 min⁻¹ para as amostras de Zn_{1-x}Nd_xO com x = 0, 0,03, 0,06, 0,09, 0,12, 0,15, respectivamente. Os autores citam artigos da literatura que mostram como a inserção de Nd causa uma deficiência de oxigênio na matriz do ZnO, e favorece a formação de uma camada carregada na superfície do cristal que facilita a migração dos elétrons e as lacunas em direção à superfície, surgindo mais defeitos na estrutura. Esse mecanismo ajudaria na ampliação da atividade fotocatalítica, segundo os autores. Eles também mostram, pelos dados adquiridos com HRTEM e SAED, que as nanopartículas sintetizadas apresentavam conformação quase esférica cujo crescimento era favorecido na direção do plano (002).

Esses resultados corroboram que o neodímio pode trazer melhorias no desempenho fotocatalítico do ZnO utilizado na degradação de corantes, já considerado um bom catalisador por si só. Conforme já explicado na seção 2.4.1. do presente trabalho, as Figuras 7a e 7b ilustram a dinâmica, a nível atômico, de como a dopagem influencia na atividade fotocatalítica do semicondutor.

Em suma. a Figura 7a ilustra uma molécula de corante (C), adsorvida na superfície do ZnO, sendo excitada pela luz absorvida, promovendo a transferência de elétrons do nível HOMO para LUMO na molécula do corante. Esses elétrons no nível HOMO migram para a banda de condução (CB) do fotocatalisador, como o ZnO, e a molécula do corante torna-se radicais catiônicos C⁺. As moléculas de ZnO excitadas e os cátions C⁺ no meio aquoso geram duas espécies reativas de oxigênio (ROS): radicais hidroxila (\bullet OH) e os ânions-radicais superóxidos (\bullet O₂⁻). Essas espécies reativas também podem degradar os corantes de forma discriminada na solução aquosa tratada pela fotocatálise. Porém, a recombinação dos elétrons no semicondutor prejudica o desempenho fotocatalítico.

Ao dopar um metal de transição na estrutura do semicondutor (Figura 7b), esse metal forma uma banda de valência intermediária capaz de prender os elétrons nas bandas de condução por mais tempo, reduzindo ou inibindo a recombinação dos elétrons nas foto-lacunas (h⁺). Assim, a atividade fotocatalítica do ZnO pode ser aprimorada para uma degradação fotocatalítica mais eficiente. Essa explicação didática é muito utilizada na literatura para mostrar, de modo geral, essa interação entre qualquer dopante-semicondutor.

Apesar dos trabalhos citados, ainda são poucas as pesquisas em fotocatálise com Nd/ZnO tratando corantes orgânicos em solução aquosa quando comparadas à quantidade de estudos com outros dopantes e semicondutores, como o TiO₂ (Gnanaprakasam; Sivakumar;

Thirumarimurugan, 2018). Além disso, não foi encontrado estudo avaliando o efeito da introdução do Nd no ZnO por uma metodologia de síntese mais simples, como a impregnação.



Figura 7 - Fundamento da dopagem de ZnO com Nd em fotocatálise

(a)-ZnO ativado na degradação do corante

Legenda:

- e⁻ = fotoelétrons
- $h^+ = foto \ lacunas \ no \ semicondutor$
- S = estado não excitado do corante
- $S^+ = foto \ lacunas \ no \ corante$
- S* = orbital ocupado temporariamente
- BC = banda de condução
- BV = banda de valência
- HOMO = o mais alto orbital molecular ocupado (sigla em inglês)
- LUMO = o mais baixo orbital molecular desocupado (sigla em inglês)

(b) ZnO dopado com um metal



BV = banda de valência

Fonte^{a,b}: Adaptado com base em Long et al. (2020), Braga (2018); Máynez-Navarro; Sánchez-Salas (2018).

Existe, ainda, uma lacuna em propostas de aplicações em escala industrial, principalmente, numa configuração de tratamento eficiente e de baixo custo que utilize a luz solar para ativar o Nd/ZnO. Inclusive, os estudos de bancada são mais aplicados a sistemas aquosos mais simples, e em raras ocasiões, em efluentes sintéticos, fazendo-se necessário um estudo mais apurado de fotocatálise com Nd/ZnO aplicada em efluentes da indústria têxtil e afins (Long *et al.*, 2020).

Portanto, o presente estudo faz-se necessário para tentar ampliar a compreensão de como a fotocatálise a partir de Nd/ZnO, sintetizado pelo método de impregnação úmida, pode ajudar no tratamento de efluentes contendo corante orgânico persistente aos tratamentos convencionais e contribuir para novas perspectivas de estudos na área da catálise e meio ambiente.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Preparo do catalisador

No presente trabalho, o semicondutor óxido de zinco (ZnO) comercial (Proquimios, Reagente Analítico PA, grau de pureza ACS) foi utilizado como suporte a ser impregnado com o neodímio pelo método da impregnação por via úmida. Para isso, foi necessário obter neodímio em forma de nitrato (Nd(NO₃)₃·6H₂O) a partir de seu hidróxido (Nd(OH₃)), cedido pelo laboratório do Centro de Tecnologia Mineral – CETEM. O ácido nítrico (HNO₃) empregado para esta reação foi da marca Tedia de concentração 70% v/v e pureza de grau ACS. Para sintetizar 3 g de Nd(NO₃)₃·6H₂O, foram dissolvidos 2,55 g de Nd(OH₃) em 3,5 mL de HNO₃ em um almofariz de porcelana, dentro da capela, misturando com bastão de vidro até total dissolução. Depois de dissolvido, levou-se o almofariz para a estufa de secagem a 90 °C até obter um material sólido rosado, bem rígido e seco, no fundo do gral. Depois desse material esfriar dentro de um dessecador, realizou-se a maceração com um pistilo, por no mínimo 5 minutos, até se obter um pó bem fino de coloração rosada, sendo este o sal de Nd(NO₃)₃·6H₂O, identificado pela análise de DRX (apêndice A).

O método de impregnação úmida foi a técnica escolhida por ser considerada de fácil e rápida execução, podendo ser realizado em condição ambiente, com necessidade de poucos reagentes durante o processo, e por produzir poucos rejeitos, comparado a outros métodos de preparo de catalisadores metálicos suportados, encontrados na literatura (Sietsma *et al.*, 2006; Silva; Rodrigues; Andrade Nono, 2008; Zhu *et al.*, 2013).

Foram sintetizados dois catalisadores de Nd/ZnO com 0,4%, e 0,8% em massa de Nd, pesando na balança analítica 0,0575 g e 0,1158 g de Nd(NO₃)₃·6H₂O, respectivamente. Sendo o volume de poros do ZnO comercial utilizado igual a 0,3 cm³.g⁻¹, as massas de Nd(NO₃)₃·6H₂O foram solubilizadas em 3 mL de água ultrapura (o dobro do volume de poros total) para impregnar 5,0 g de ZnO. Então, misturou-se cada solução de Nd com a respectiva massa de ZnO previamente pesada no almofariz de porcelana, agitando por 10 min com um bastão de vidro. Em seguida, as amostras eram levadas para a secagem a 100 °C na estufa por 8 h, para então serem calcinadas a 600 °C por 2 horas, na mufla. É importante ressaltar que a impregnação do Nd foi realizada com o ZnO sem tratamento térmico prévio. Para as análises com ZnO puro, o ZnO foi submetido ao mesmo tratamento térmico que o Nd/ZnO, sendo a secagem realizada em estufa a 100 °C por 8 h, e calcinação na mufla a 600 °C por 2 horas.

A razão pela escolha das concentrações de Nd em 0,4% e 0,8% foi pelo fato de, no geral, baixas concentrações de terras-raras ou metais de transição (< 1,0% em massa) como dopantes terem sido mais benéficos à fotocatálise, de acordo com Goodall *et al.* (2015).

3.2. Caracterização do catalisador

As técnicas de caracterização do ZnO e do Nd/ZnO utilizadas no presente trabalho foram: análise estrutural por difração de raios X (DRX), análise textural por adsorção/dessorção de N₂ (BET, BJH), análise termogravimétrica (ATG-DTG-DSC), análise química por espectroscopia de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de reflectância difusa no UV-Vis (DRS), microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para o ZnO, também foram realizadas as medições do potencial Zeta e a determinação do ponto isoelétrico (PIE).

3.2.1. Análise estrutural

Com a finalidade de verificar a cristalinidade e identificar as estruturas presentes nas amostras, foram realizadas medidas de difratometria de raios-X do ZnO e dos catalisadores Nd/ZnO, através do método do pó. As análises foram realizadas no Laboratório de Cinética e Catálise (LCC) do PPGEQ/UERJ, e a técnica consistiu em depositar o sólido sobre uma lâmina de vidro vazada do difratômetro de raios-X (RIGAKU, modelo Miniflex II) com radiação de CuK_a ($\lambda = 1,5418$ Å) na faixa do ângulo de difração de 20° ≤ 2 θ ≤ 80°, com passos de 0,5°.

O cálculo para estimar o tamanho médio do cristalito (D) foi obtido pela equação de Scherrer (Equação 2).

$$D = \frac{\kappa \lambda}{\beta \cos \theta} \tag{2}$$

Legenda: D = tamanho médio do cristalito, nm $\kappa = 0,9$ (constante de Scherrer com base em Silva, Rodrigues e Andrade Nono (2008); Samanta, Goswami e Mahapatra (2019)) $\lambda =$ comprimento de onda da radiação de CuK_a incidente, nm β = largura total da metade do pico máximo de difração dos raios-x, radianos $\theta = \hat{A}$ ngulo de Bragg, radianos

Para determinar os parâmetros de rede cristalina do ZnO, as Equações 3, 4 e 5 foram utilizadas. Elas são aplicadas para cristais com geometria hexagonal (a=b e c), que é o caso do ZnO com estrutura hexagonal do tipo wurtzita.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{(h^2 + hk + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$
(3)

Legenda:

h, k, l = valores do plano no índice de Miller [h, k, l] d = distância interplanar, Å

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \, sen\theta} \tag{4}$$

Legenda:

a = parâmetro do plano (100), Å

$$c = \frac{\lambda}{sen\theta}$$
(5)

Legenda: c = parâmetro do plano (002), Å

Todas as equações mencionadas nesta seção foram baseadas nos trabalhos de Naik *et al.* (2020), Samanta, Goswami e Mahapatra (2019).

3.2.2. Análise textural

A área específica BET e o diâmetro médio de poros pelo método BJH foram obtidos a partir das isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a - 196 °C (*Micrometrics*, ASAP modelo

2020). A análise foi realizada sob pressão relativa próxima a de saturação do N_2 , a 760 mmHg. Cerca de 0,2 g de cada amostra era necessária para realizar a análise, e todas foram pré-tratadas a 300 °C sob vácuo por 12 horas, para a remoção de água fisissorvida. A análise foi realizada no Laboratório de Materiais, Sustentabilidade e Educação (LaMaSe) do Instituto de Química da UERJ.

3.2.3. <u>Análise Termogravimétrica (ATG), Derivada da Termogravimetria (DTG) e</u> <u>Calorimetria exploratória diferencial (DSC)</u>

A análise de TG monitora a perda e/ou ganho de massa da amostra em função da variação da temperatura. Neste trabalho, ATG foi utilizada para definir a temperatura de calcinação, além da fração de impurezas voláteis presentes nas amostras. As análises foram realizadas na faixa de temperatura de 25°C a 900 °C, com rampa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹, sob fluxo de ar comprimido de 50 mL·min⁻¹, utilizando o equipamento *TA Instruments*, modelo Q600 STD, situado no Laboratório de Materiais para a Engenharia Química (LabMEQ) do Instituto de Química da UERJ.

A DTG é a derivada primeira da curva de ATG, ou seja, é a variação de massa pelo tempo $\frac{dm}{dt}$ em função da temperatura ou do tempo. Para esse trabalho, usou-se a DTG em função da temperatura para identificar os picos correspondentes aos processos que causam perda de massa nas amostras de catalisadores submetidas à variação da temperatura, pois nem sempre é possível constatar tais eventos apenas pelos gráficos de ATG.

Por sua vez, a DSC é a variação de entalpia em função do tempo $\frac{dH}{dt}$ sob variação controlada de temperatura. Esta análise foi realizada para a amostra de Nd(NO₃)₃·6H₂O no intuito de, junto com o seu gráfico de ATG, constatar seu grau de pureza e em qual temperatura o composto conseguiria ser degradado em Nd₂O₃, servindo como base na determinação da temperatura de calcinação dos catalisadores de Nd/ZnO.

A análise de ICP-OES foi realizada para quantificar o neodímio impregnado no ZnO após a síntese de Nd/ZnO por impregnação úmida. A técnica analítica consistia em medir a intensidade da radiação eletromagnética dos íons Nd³⁺, excitados pelo plasma de argônio, presentes nas amostras previamente digeridas em solução fortemente oxidante. Essa análise foi realizada no Laboratório de Análises do CETEM – Centro de Tecnologia Mineral, conforme o procedimento descrito a seguir.

Primeiro, as amostras precisavam ser tratadas por digestão ácida completa no microondas. Para isso, 0,1 g de cada amostra foi pesada e digerida numa mistura contendo 2 mL de HCl, 2 mL de HF, 2 mL H₂SO₄, e 2 mL de HNO₃ concentrados. Cada mistura com a massa de catalisador era levada ao micro-ondas (*Anton Paar*, modelo *Microwave Reaction System – Multiwave* PRO), em um vaso do equipamento, a 70 °C por 25 min. Após a digestão, o vaso era retirado e se adicionava 12 mL de H₃BO₃ 5% com a finalidade de neutralizar o HF.

Com as amostras digeridas, elas eram levadas para o ICP-OES (*Horiba Jobin Yvon*, modelo *Ultima 2*) e analisadas conforme as condições configuradas no *software* do equipamento (Tabela 10).

A curva analítica foi previamente elaborada, para cada comprimento de onda, usando solução de Nd_2O_3 em HNO₃ 3% nas concentrações 0, 0,5, 1,0, 5,0, 10,0, e 20 mg·L⁻¹, correlacionando a intensidade de radiação emitida com a concentração de Nd presente na solução padrão. Assim, pôde-se quantificar a concentração de Nd impregnada nas amostras de Nd/ZnO em mg·kg⁻¹, fazendo os devidos cálculos de conversão de unidades.

Parâmetros do plasma					
Potência	1200 W				
Velocidade normal da bomba	20 rpm				
Fluxo do gás do plasma	12 L·min ⁻¹				
Fluxo do gás de revestimento	$0,2 \text{ L}\cdot \min^{-1}$				
Fluxo do gás auxiliar	$0,0 \text{ L}\cdot \min^{-1}$				
Pressão da nebulização	2,5 bar				
Umidificador de argônio	sim				
Parâmetros do método					
Tempo de lavagem	40 s				
Tempo de transferência	35 s				
Tempo de estabilização	15 s				
Linha de emissão	386,341 nm e 410,946 nm				
Fonte: Autor, 2024.					

Tabela 10 - Condições de análise do ICP-OES

3.2.5. Espectroscopia com infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A análise de espectroscopia FTIR foi necessária para investigar a composição química qualitativa dos catalisadores empregados, por meio da medição da intensidade vibracional das ligações químicas presentes no composto. A técnica consiste em determinar a porcentagem de transmitância da radiação no infravermelho, com a amostra em formato de pastilha preparada com brometo de potássio, KBr. Essa análise foi realizada no Laboratório de Caracterização Instrumental I do PPG-Q/UERJ, conforme o procedimento descrito a seguir.

O procedimento analítico consistiu em preparar uma pastilha de KBr com 1% em massa de cada um dos catalisadores. Para isso, o sal de KBr foi levado a estufa a 110°C por 8h para a secagem e armazenado em dessecador até atingir a temperatura ambiente. Em seguida, a amostra de catalisador foi diluída em KBr (aproximadamente 1 mg de amostra para 100 mg de KBr), misturando ambos no almofariz de ágata com o auxílio de um pistilo de ágata por 1 a 5 min. A pastilha de KBr com a amostra era preparada num pastilhador hidráulico *Perkin Elmer*, pressionando a mistura a 10 t (127,2 kg·cm⁻²), por 1 a 5 min. Antes de levar a pastilha para o suporte do equipamento para a leitura (*Perkin Elmer*, modelo *Frontier*), foi avaliado se a pastilha estava quase transparente, indicando boa homogeneização e compactação da amostra. Caso estivesse translúcida ou opaca, era necessário refazer a pastilha. A pastilha do branco (apenas KBr) também era preparada para obter o espectro de fundo.

A leitura da transmitância de cada amostra foi realizada na região de 4000 a 400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹.

3.2.6. Microscopia eletrônica de varredura com feixe de emissão por campo (MEV-FEG)

O MEV-FEG foi utilizado neste trabalho para obter as imagens da superfície dos catalisadores por ser um microscópio sofisticado de alta resolução, que garante imagens com maior detalhamento para materiais em escala nanométrica, comparado ao MEV convencional.

A diferença está no sistema de geração dos feixes de elétrons, no qual o MEV-FEG produz um gradiente de potencial sobre um filamento de tungstênio com uma ponta muito fina, aumentando a resolução comparada ao uso do filamento convencional. O feixe gerado pelo MEV-FEG passa por um sistema de campo eletromagnético produzido por um anodo e lentes magnéticas do microscópio até incidirem na amostra. Todo o sistema interno do MEV-FEG é mantido sob vácuo durante a análise para manter a estabilidade do feixe e prevenir a contaminação do catodo.

As imagens por MEV-FEG foram obtidas no Laboratório Multiusuário de Nanofabricação e Caracterização de Nanomateriais, NANOFAB, do PPG-EM/UERJ. O equipamento usado foi o JEOL (modelo JSM-7100F) conforme o procedimento descrito a seguir.

O preparo e o acondicionamento dos catalisadores de ZnO e Nd/ZnO no suporte de amostra do equipamento precisaram ser executados usando luvas de laboratório limpas e secas, e com o auxílio de pinça de aço inox, para evitar contaminação. Cada catalisador foi espalhado em uma camada fina e uniforme sobre uma fita dupla face colada em um *stub* a ser montado em um suporte de amostra de 12,5 mm de diâmetro. O suporte com a amostra era levado até a câmara de carregamento, com a sua pressão interna previamente equalizada com a do ambiente. Ao colocar o suporte com amostra e fechar a câmara, o *software* evacuava o compartimento até o equilíbrio com a pressão interna do restante do sistema.

Com a pressão interna equalizada ($5 \cdot 10^{-4}$ Pa), o operador pôde inserir o carrinho contendo a amostra para dentro do caminho ótico do MEV-FEG, onde o feixe de elétrons seria incidido. Em seguida, fez-se os ajustes para focalizar a área de interesse e obter a imagem desejada das amostras.

As imagens obtidas para o presente trabalho tiveram ampliações na faixa de 5000x e 15000x e por meio do detector LED, que coleta elétrons espalhados de fundo e os elétrons secundários.

3.2.7. Espectroscopia de reflectância difusa no UV-Vis (DRS)

A espectroscopia de reflectância difusa na região UV-Vis, mais conhecida pela sigla em inglês DRS, foi utilizada para investigar a influência da dopagem de Nd na energia de *band gap* (E_G) do ZnO, a partir dos espectros de reflectância difusa na faixa de comprimento de onda de 185 a 800 nm com passos de 0,5 nm (*Shimadzu*, modelo UV-2600). A análise foi realizada no Laboratório do Departamento de Físico-Química do Instituto de Química da UFRJ. O material de referência utilizado foi o sulfato de bário (BaSO₄), e as amostras foram analisadas diretamente na forma de pó, dentro de uma célula de quartzo, introduzida no equipamento por meio de um acessório conhecido como esfera de integração.

Para obter o gráfico apropriado, primeiro precisa-se conhecer a equação de Kubelka-Munk para qualquer comprimento de onda (Equação 6). Inclusive, a relação de Tauc para materiais com E_G direta, como é o caso do ZnO (Janotti; Van de Walle, 2009; Ramelan *et al.*, 2017; Sáenz-Trevizo *et al.*, 2016), também deve ser considerada pois essa relação correlaciona E_G e o coeficiente de absorção α , conforme a Equação 7 (Abdullahi *et al.*, 2016; Etshindo, 2019).

$$F(R_{\infty}) \equiv \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{s}$$
(6)

$$\alpha h v = A (h v - E_G)^n \tag{7}$$

Legenda:

$$\begin{split} \alpha &= \text{coeficiente de absorção linear} \\ h &= \text{constante de Planck} \\ \upsilon &= \text{frequência da radiação incidente} \end{split}$$

A = constante de proporcionalidade

 $n = \frac{1}{2}$ (para materiais com transição de *band gap* direta)

Por sua vez, o coeficiente de absorção α é relacionado com a reflectância difusa R_{∞} por meio da Equação 8 (Etshindo, 2019).

$$\alpha = F(R_{\infty}) \times \left(\frac{s}{2v_R}\right) \tag{8}$$

Legenda: $V_R = \text{fração volumétrica das espécies absorventes}$

Para encontrar a relação entre a função de Kubelka-Munk e o coeficiente de absorção, Abdullahi *et al.* (2016) aplica a função Kubelka-Munk e Tauc para simplificar a determinação de E_G para nanopartículas de ZnO. Segundo os autores, se considerarmos que a radiação incidente se espalharia perfeitamente pela amostra do material ($V_R = 1$), o coeficiente K seria igual a 2 α . Sendo assim, o coeficiente S seria adotado como constante em relação ao comprimento de onda. A partir dessas duas hipóteses, chega-se à conclusão de que $\alpha \approx F(R_{\infty})$. A Equação 9 seria obtida após as devidas manipulações algébricas.

$$(F(R_{\infty})hv)^2 = A(hv - E_G) \tag{9}$$

Com a Equação 9, é possível plotar o gráfico $(F(R_{\infty})h\upsilon)^2$ vs. hu e obter a energia de *band* gap E_G do ZnO puro e das amostras dopadas com Nd, sendo a E_G da amostra o valor de hu onde a reta tangente intercepta o eixo das abscissas nesse gráfico.

3.2.8. Potencial Zeta e ponto isoelétrico (PIE)

O potencial zeta (PZ) indica a diferença de potencial entre o meio de dispersão e a camada estacionária do fluido ligada à partícula do sólido e é usado, normalmente, para avaliar a estabilidade de dispersões coloidais. A técnica é empregada na área de Catálise para inferir a carga superficial do catalisador, sendo o PZ correlacionado com as propriedades interfaciais do

material em suspensão em meio aquoso. Assim, é possível determinar o ponto isoelétrico do material que é o valor do pH no qual a sua carga superficial tem o valor igual a zero.

A determinação do potencial Zeta e do ponto isoelétrico (PIE) foi adaptado do trabalho de Marsalek (2014), e realizado no Laboratório de Fenômenos Interfaciais e Termodinâmica (LaFIT) do Departamento de Físico-Química do Instituto de Química da UERJ.

O potencial Zeta foi obtido ao analisar 1g de ZnO puro em 100 mL de água ultrapura, usando o analisador de partícula (*nanoPartica* SZ-100V2, *Horiba Scientific*). Antes da medição, as suspensões de ZnO, no béquer, foram levadas ao banho ultrassônico (*SolidSteel*) para serem sonicadas por 5 min.

Em seguida, as suspensões tinham o pH ajustado de 7 até 12, sob agitação, com o titulador automático do próprio analisador de partícula (*pH Controller* LY-701, *Horiba Scientific*). Este ajuste foi realizado com soluções de NaOH 0,1M e HNO₃ 0,1M.

Para cada valor de pH, 100 μ L da suspensão eram injetados na célula eletrolítica do analisador para mensurar o potencial Zeta das partículas de ZnO. O instrumento foi configurado para manter a temperatura da câmara em 25 °C, e utilizar a equação de Smoluchowski para obter a mobilidade eletroforética do ZnO em suspensão. Com os dados obtidos, foi traçada a curva do potencial Zeta vs. pH, cuja interseção da curva com o eixo do pH (potencial Zeta = 0), seria o ponto isoelétrico (PIE) do ZnO na água ultrapura.

3.3. Preparo de efluente têxtil sintético

Como o objetivo da pesquisa é avaliar o desempenho de ZnO e Nd/ZnO no tratamento de RhB numa condição parecida com a de um efluente têxtil real, propôs-se o preparo de um efluente sintético com componentes comuns de serem encontrados num efluente têxtil.

Em Silva (2016), a composição do efluente têxtil consistia em amido, três corantes (amarelo, azul marinho e vermelho), NaCl e surfactante lauril sulfato de sódio. Para o presente estudo, essa composição foi modificada, substituindo o corante vermelho (Intracon CD-3SR) pelo RhB, e removendo o corante azul (Intracon US-B Ultra) porque constatou-se, nos testes preliminares, que o corante azul causava interferência construtiva no mesmo comprimento de onda no qual RhB absorvia na espectrofotometria UV-Vis. Logo, o cálculo da remoção de cor de RhB pela análise de espectrofotometria não seria possível na presença do corante azul.

Portanto, apenas o corante amarelo Reactron 4GL, empregado em Da Silva (2016), foi aproveitado no presente trabalho. Esse corante também é conhecido como *Reactive Yellow* 160 ou *Remazol Brilliant Yellow* 4GL. Para efeito de simplificação nas discussões, esse corante será referido apenas como corante 4GL.

A Tabela 11 apresenta a composição final do efluente têxtil sintético proposto, observando que foi utilizada água ultrapura no preparo do efluente sintético para reduzir as chances de contaminantes na matriz.

Componente	Concentração (mg·L ⁻¹)
Amido	1000,00
Corante amarelo ^a	66,30
Corante RhB ^b	10,00
NaCl	1160,00
Lauril sulfato de sódio	250,00

Tabela 11 - Composição do efluente têxtil sintético

Nota: ^a Amarelo Reactron 4GL, marca Trindade (Apêndice B). ^b Telon Rhodamine M-BN, marca DyStar

Fonte: Elaborado com base em Silva (2016).

Portanto, é importante ressaltar que a composição desse efluente sintético foi simplificado pelo fato de, como comentado nas seções 2.3 e 2.4.2, as indústrias têxteis apresentarem características diversas em seu parque industrial, tanto relacionadas à produção quanto ao tratamento de seus rejeitos. Isso tem um impacto significativo na qualidade final dos rejeitos aquosos, tornando difícil buscar um modelo global de efluente para ser o foco das análises nos laboratórios de pesquisa.

3.4. Tratamento fotocatalítico

O tratamento fotocatalítico teve como base o trabalho de Braga (2018), no qual Fe/TiO₂ foi o catalisador estudado para degradar RhB e outros compostos presentes no efluente real cedido por uma indústria têxtil do Rio de Janeiro. O autor realizou o planejamento experimental para buscar as condições otimizadas na remoção de cor deste efluente.

Usando as condições ótimas para Fe/TiO₂ (Tabela 12), o presente estudo avaliou a performance do sistema catalítico sobre o corante RhB no efluente sintético mencionado anteriormente, mas usando o catalisador Nd/ZnO. Foi usada uma lâmpada com emissão UV-Vis (Osram, lâmpada de vapor de mercúrio, 125W). A injeção de ar não foi vista em outros trabalhos na literatura em fotocatálise heterogênea para a degradação de corantes. Como Braga (2018) mostrou, em seu estudo de otimização para a degradação de RhB no efluente têxtil real que a vazão de ar injetado era um parâmetro importante, decidiu-se incluí-lo também no presente trabalho.

Parâmetro	Valor otimizado	Unidade
Concentração de catalisador	0,9	g·L ⁻¹
Tempo	150	min
Vazão de ar injetado	300	mL·min ⁻¹

Tabela 12 - Condições experimentais otimizadas

Fonte: Braga (2018).
Os ensaios fotocatalíticos ocorreram em um reator de capacidade de 250 mL à temperatura ambiente, dentro de uma capela de exaustão. A alimentação de ar ao reator foi provida por uma bomba de aquário com válvula de controle de fluxo. Esse sistema reacional também dispunha de um agitador magnético para promover a suspensão do catalisador na solução durante todo o ensaio, bem como de um fluxo de água de resfriamento para manter a temperatura constante, em aproximadamente 25°C.

A lâmpada, como fonte de radiação, era suspensa com o auxílio de uma garra presa a um suporte de ferro. Uma manta do tipo blecaute foi colocada na entrada da capela para impedir que a radiação externa interferisse no ensaio, mantendo apenas a lâmpada interna como fonte luminosa. A Figura 8 mostra o esquema do reator fotocatalítico utilizado nos testes.





Fonte: Autor, 2024.

Após a reação fotocatalítica, realizada durante o tempo mencionado na Tabela 12, a amostra era filtrada a vácuo usando uma membrana de fibra de vidro (Whatmann GE, GF/F). O filtrado, então, era acondicionado em um tubo Falcon de 50 mL e armazenado em freezer, a

-20°C, para ser usado nas análises de espectrofotometria UV-Vis, e de demanda química de oxigênio.

Antes de iniciar cada teste fotocatalítico, o sistema com o catalisador e a solução de RhB (ou o efluente) era mantido sob agitação, por 30 min, para atingir o equilíbrio adsorção/dessorção, sem nenhuma fonte de radiação. Após este tempo, a solução era filtrada e armazenada como mencionado anteriormente, para avaliar a influência individual da adsorção na remoção de RhB.

O teste de fotólise também foi realizado para averiguar se o corante RhB sofria degradação sob influência apenas da lâmpada UV-Vis (branco), sem a presença do catalisador. Para isso, o mesmo procedimento descrito anteriormente para a fotocatálise foi aplicado, com exceção do uso do catalisador.

3.5. Métodos analíticos

Neste tópico estão descritas as técnicas analíticas utilizadas para avaliar a remoção de cor e de matéria orgânica da solução aquosa de RhB e dos efluentes sintéticos no processo fotocatalítico.

3.5.1. Espectrofotometria UV-Vis

A espectrofotometria UV-Vis foi utilizada para a quantificação da remoção de cor da Rodamina B após o tratamento fotocatalítico, a partir de uma curva de calibração previamente elaborada. O uso desse método analítico é válido uma vez que os corantes absorvem comprimentos de onda na região da luz visível, sendo amplamente aplicado na análise de efluentes reais conforme a *American Public Health Association* (APHA) (APHA, 2017). Esta análise foi executada no Laboratório do Departamento de Tecnologia de Processos Bioquímicos do Instituto de Química da UERJ, utilizando o espectrofotômetro *Hach* DR, série 5000.

Para a curva de calibração, foram preparadas soluções de RhB na faixa de 0,1 a $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^-$ ¹ e cada amostra foi acondicionada numa cubeta de quartzo com duas faces polidas de 5 mL. A

varredura foi realizada na faixa de comprimento de onda da luz visível, sendo de 380 a 800 nm. Assim, obteve-se a absorbância dos picos característicos das respectivas concentrações de RhB preparadas. Por meio do gráfico Absorbância x Comprimento de onda, sabendo que RhB absorve em 564 nm, foi obtido os valores de absorbância do pico nesta região do espectro para cada solução, e se gerou um segundo gráfico com o *software Origin Pro 2016*, dessa vez uma reta correlacionando Absorbância x Concentração de RhB.

No caso da avaliação da porcentagem de remoção de RhB no efluente sintético, a leitura no espectrofotômetro foi realizada para as amostras antes e após o tratamento fotocatalítico, seguindo o mesmo procedimento citado anteriormente para obter o gráfico Absorbância x Comprimento de onda.

A porcentagem de degradação/remoção de cor de RhB foi, portanto, calculada de acordo com a Equação 10.

Degradação RhB (%) =
$$\frac{(Conc_0 - Conc_t)}{Conc_0} \times 100$$
 (10)

3.5.2. Demanda química de oxigênio (DQO)

A demanda química de oxigênio (DQO) é um parâmetro que indica a quantidade de oxigênio necessário para oxidar a matéria orgânica presente em uma amostra, análise de grande importância para o controle de qualidade de águas e efluentes. O método mais comum é o colorimétrico com digestão por dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) em refluxo fechado (APHA, 2017).

Este método utiliza K₂Cr₂O₇ como agente oxidante em meio ácido (solução digestora), causando a oxidação da matéria orgânica presente na amostra. Em um tubo de vidro rosqueável, de dimensões 16 mm x 100 mm, adicionou-se 1,2 mL da solução digestora, 2,8 mL de solução ácida (sulfato de prata em ácido sulfúrico concentrado), e 2 mL da amostra. Tampou-se os tubos, hermeticamente, sendo dispostos no aparelho de digestão (*Hach* DRB 200), pré-aquecido a 150 °C para serem digeridos durante 2 horas. Após resfriarem na temperatura ambiente, os

tubos foram levados para o espectrofotômetro (*Hach*, DR 5000) para obter as suas absorbâncias a 600 nm.

O valor da DQO, expresso em mg $O_2 L^{-1}$, foi obtido a partir da curva de calibração construída previamente com absorbâncias de soluções de ftalato ácido de potássio em diferentes concentrações.

A redução de DQO pôde ser calculada de acordo com a Equação 13.

Redução de DQO (%) =
$$\frac{(DQO_0 - DQO_t)}{DQO_0} \times 100$$
 (13)

Legenda: $DQO_0 =$ demanda química de oxigênio antes do tratamento $DQO_t =$ demanda química de oxigênio após t minutos de tratamento

Um importante detalhe a respeito dessa análise é o limite de detecção. De acordo com o manual da APHA (2017), a análise realizada em 600 nm é ideal para amostras com DQO entre 100 e 900 mg·L⁻¹. Nesse comprimento de onda, os íons crômicos (Cr³⁺) absorvem fortemente a radiação, enquanto os íons dicromato (Cr₂O₇²⁻) praticamente têm absorbância próximo de zero. No caso das amostras com baixa matéria orgânica (DQO \leq 90 mg·L⁻¹), elas não oxidariam Cr₂O₇²⁻ em Cr³⁺ em abundância para haver uma resposta significativa na região próxima de 600 nm, ou seja, 90 mg·L⁻¹ seria o limite de detecção da análise nessa faixa de trabalho.

Portanto, as análises das amostras, que apresentaram resultados abaixo do limite de quantificação da curva de calibração (DQO $\leq 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), não foram reportadas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização dos catalisadores

Os resultados de caracterização obtidos a partir dos métodos analíticos descritos na seção 3.2 do ZnO puro e do Nd/ZnO, o qual foi preparado a partir da impregnação úmida do ZnO, conforme o procedimento descrito na seção 3.1, são apresentados e discutidos nos tópicos a seguir.

4.1.1. Análise química

A análise química por ICP-OES foi realizada para constatar se o teor de Nd impregnado no ZnO foi alcançado de acordo com o planejamento do estudo. Os resultados podem ser conferidos na Tabela 13.

Tabela 13 – Composição química dos catalisadores analisados por ICP-OES

Amostra	% m/m. Nd	
ZnO	-	
Nd(0,4%)/ZnO	0,11	
Nd(0,8%)/ZnO	0,52	
F		

Fonte: Autor, 2024.

Notou-se, pelos resultados, que a concentração de Nd nos catalisadores impregnados ficou bem abaixo do teor proposto. Esta diferença pode ter ocorrido devido a erros nos cálculos das massas de Nd(NO₃) \cdot 6H₂O associados a hidratação, já que se trata de um composto higroscópico.

As amostras de Nd/ZnO, com as concentrações reais de Nd como apresentadas na Tabela 13, foram submetidas a outras análises de caracterização e utilizadas nos ensaios fotocatalíticos durante todo o estudo. Para efeito de organização na construção argumentativa deste trabalho, a partir deste ponto da dissertação, os catalisadores de ZnO, previstos de conterem 0,4% e 0,8% em massa de Nd, passam a ser referidos como Nd(0,1%)/ZnO, e Nd(0,5%)/ZnO, respectivamente.

4.1.2. Análise estrutural

Pela análise de DRX, foram obtidos os difratogramas das amostras de ZnO puro e de Nd/ZnO, como mostrado na Figura 9. Observou-se que todas as amostras apresentaram picos característicos de uma estrutura com fase hexagonal wurtzita de ZnO (grupo espacial do tipo P6₃/mc), conforme ficha cristalográfica JCPDS No. 89-0510 (Kothandam; Jayavel; Gupta, 2017; Naik *et al.*, 2020). O padrão típico para a estrutura hexagonal do ZnO apresenta as três mais altas intensidades dos picos nos valores para 20 iguais a 31,76°, 34,58° e 36,67°, que equivaleriam aos planos (100), (002) e (101) respectivamente (Kothandam; Jayavel; Gupta, 2017). Isso indica que a estrutura original do cristalito de ZnO não foi alterada após o processo de impregnação com Nd(NO₃)·6H₂O, o que se justifica devido aos baixos teores de Nd impregnados.





Fonte: Autor, 2024.

A Tabela 14 apresenta o tamanho de cristalito médio e os parâmetros de rede de cada catalisador calculados a partir das equações apresentadas na seção 3.2.1 com o auxílio do *software* livre de cristalografia *Full Prof Suite* e com o *software* gráfico *Origin* 2016. Os cálculos foram realizados com os dados obtidos pela análise de DRX para os três picos mais intensos, sendo dos planos (101), (100) e (002).

Pôde-se observar que os parâmetros de rede dos catalisadores estão próximos aos valores indicados pela literatura. O valor ideal para a razão c/a de uma estrutura wurtzita de ZnO (P6₃/mc) é 1,633, que é a fase cristalina termodinamicamente mais estável em condições ambientes (Morkoç; Özgür, 2009). Isso indica que o processo de impregnação do ZnO por Nd(NO₃)·6H₂O e a calcinação dos catalisadores não alteraram a estrutura original do ZnO puro.

O valor do tamanho médio de cristalito de cada catalisador foi de 35 nm para o ZnO comercial puro da Proquímios, 38 nm para Nd (0,1%)/ZnO e 34 nm para (0,5%)/ZnO sintetizados (Tabela 14). Na literatura, encontraram-se resultados de diferentes tamanhos para o Nd/ZnO devido à rota de síntese escolhida e o tamanho inicial do ZnO, porém apresentavam a mesma estrutura cristalina wurtzita e parâmetros de rede semelhantes ao do presente trabalho.

Em Samanta, Goswami e Mahapatra (2019), as nanopartículas esféricas de $Zn_{x-1}Nd_xO$, sintetizados por precipitação química, apresentaram aumento no diâmetro médio, indo de 23 nm do ZnO para uma média de 30 nm entre $Zn_{1-x}Nd_xO$, sendo x = 0,03; 0,06; 0,09; 0,12 e 0,15.

Em outro estudo, catalisadores Nd/ZnO sintetizados pelo método sol-gel por Zhang *et al.* (2014) (proporção molar Nd:Zn = 0; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04) apresentaram redução no tamanho dos cristalitos com o aumento da concentração de neodímio, reduzindo de 33 nm do ZnO puro para uma média de 22 nm entre os Nd/ZnO obtidos. Nota-se que o sol-gel de Nd/ZnO preparado passou por 1h de agitação, depois por 48h para estabilizar a temperatura ambiente. Em seguida, os autores secaram a amostra sintetizada a 60°C, calcinando-a, por fim, a 560°C por 2h.

Por sua vez, Roy *et al.* (2012) mostraram resultados de tamanho de partícula para ZnO e Nd/ZnO, sintetizados pelo método de cerâmica modificado. Neste estudo, o método de síntese consistia numa etapa de mistura dos precursores para formar um gel, seguida das etapas de secagem e calcinação. Nas primeiras duas etapas, a temperatura era mantida a 150 °C. A amostra, depois de seca e macerada até virar pó, era calcinada a 400°C por 30 min. Os autores puderam observar que o tamanho de cristalito médio, por DRX, do ZnO puro (*Merck*) era de 14,45 nm. Por sua vez, os catalisadores de Zn_{1-x}Nd_xO com diferentes concentrações de Nd (x = 0,025; 0,05; 0,075; 0,1) apresentavam um tamanho de cristalito na faixa de 14-21 nm. Os autores também apontaram que o tamanho do cristalito aumentava com o aumento na

concentração de Nd dopado no ZnO, até 0,05%. Acima dessa concentração, os cristalitos apresentavam tamanhos menores, mas, ainda assim, maiores que o do ZnO puro.

Os resultados obtidos por DRX no presente trabalho, mostraram que o tamanho de cristalito do Nd(0,1%)/ZnO teve um crescimento de 3 nm e do Nd(0,5%)/ZnO, uma redução de 1 nm, em relação ao ZnO puro, ou seja, não se observaram tendências com o aumento do teor de Nd e, além disso, essas alterações são inferiores a $\pm 10\%$. Provavelmente, as variações não são significativas por conta da precisão da técnica. Vale destacar que ambos os catalisadores mantiveram a estrutura do tipo wurtzita do ZnO original.

Amostra	20 do pico (101) (rad)	2θ do pico (100) (rad)	2θ do pico (002) (rad)	D (101) (nm)	D (100) (nm)	D (002) (nm)	D médio (nm) ¹	Constant (2	te de rede Å)	Razão (c/a)
								a	c	
ZnO	36,08	31,62	34,27	35	36	35	35	3,26	5,23	1,60
Nd(0,1%)/ZnO	36,57	32,16	34,69	37	39	38	38	3,21	5,22	1,63
Nd(0,5%)/ZnO	36,54	32,02	34,33	34	34	35	34	3,22	5,17	1,60

Tabela 14 – Tamanho médio de cristalito e parâmetro de rede dos catalisadores de ZnO e Nd/ZnO

Nota¹: D médio foi calculado pela média aritmética do D para cada plano (h,k,l) de cada catalisador

Fonte: Autor, 2024.

4.1.3. Análise textural

As análises de adsorção/dessorção de N_2 (metodologias BET/BJH) foram realizadas para obter as propriedades texturais das amostras de ZnO e Nd/ZnO. Os resultados da caracterização textural dos catalisadores estão reportados na Tabela 15, e as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 das amostras são mostradas na Figura 10.

Figura 10 - Isotermas de adsorção/dessorção de N2 para ZnO e Nd/ZnO



Nota: A – Isoterma do ZnO puro; B –Isoterma do Nd(0,1%)/ZnO; C – Isoterma do Nd(0,5%)/ZnO.

Fonte: Autor, 2024.

Catalisador	Área específica total (m²·g ⁻¹) ^a	Diâmetro médio de poros (nm) ^c		
ZnO	<10	30		
Nd(0,1%)/ZnO	<10	15		
Nd(0,5%)/ZnO	<10	28		

Tabela 15 - Caracterização textural dos catalisadores

Notas: ^a Determinado pelo método BET.

 $^{\rm b}$ Determinado pelo método BJH (4V/A) com base na isoterma de dessorção. Fonte: Autor, 2024.

Observando a Figura 10, constatou-se que todos os catalisadores apresentaram isotermas de comportamento similares.

Para as três isotermas, na faixa de pressão relativa entre 0-0,2, parece haver uma leve curvatura côncava e a quantidade adsorvida tende para infinito quando a pressão relativa tende a 1, características de uma isoterma do tipo II, segundo a classificação proposta pela IUPAC, que corresponderia a materiais não porosos ou macroporosos. (Rouquerol; Rouquerol; Sing, 1999).

Quanto ao diâmetro de poros (Tabela 15), os catalisadores apresentaram valores dentro da faixa classificada como mesoporos (2 nm - 50 nm). Em geral, essa é a classe na qual a maioria dos catalisadores são enquadrados (Leofanti *et al.*, 1998).

Todavia, no presente trabalho, as áreas específicas dos catalisadores foram inferiores a 10 m²·g, faixa considerada abaixo da precisão do instrumento, tornando esses valores de diâmetro médio de poros questionáveis.

Apesar do ZnO usado possuir uma área específica baixa (< 10 m² ·g⁻¹) (Tabela 15), ela é compatível com estudos encontrados na literatura. Segundo Rezende, Silva e Mohallem (2009), no caso de nanopartículas de ZnO, quando submetidas a altas temperaturas de calcinação por 2 h, houve redução considerável na área específica. Nas temperaturas de calcinação de 600 °C e 800 °C, os autores obtiveram ZnO com área específica de 7,2 m² ·g⁻¹ e 2,1 m² ·g⁻¹, respectivamente. Ismail *et al.* (2018) também relataram resultados semelhantes para o ZnO calcinado a 600 °C por 4h, cuja área específica foi de 8,8 m² ·g⁻¹. Em Silva (2016), o ZnO estudado (*Sigma-Aldrich*) foi calcinado a 500 °C por 2h, apresentando diâmetro médio de poros de 8,1 nm e 4 m² ·g⁻¹ de área específica.

Já em Guerra (2009), o ZnO comercial (Vetec), depois de calcinado a 500°C por 2h, tinha diâmetro de poros de 8,6 nm e 3,6 m²·g⁻¹ de área específica.

Ressalta-se que a temperatura de calcinação escolhida para o presente estudo foi de 600 °C. A discussão disto encontra-se no item 4.1.4 sobre análise termogravimétrica.

A partir dos estudos da literatura, observa-se que as propriedades texturais do óxido de zinco diferem muito, dependendo das condições de tratamento térmico a que o ZnO é submetido.

Pôde-se considerar que o ZnO puro e as amostras de Nd/ZnO apresentaram áreas específicas similares, pelo fato de todos terem área abaixo de 10 m²·g⁻¹, portanto fora da precisão do equipamento. Assim, considerou-se não haver alteração significativa na área específica após a impregnação.

4.1.4. <u>Análise termogravimétrica (ATG), Derivada da Termogravimetria (DTG) e</u> <u>Calorimetria exploratória diferencial (DSC)</u>

Os perfis de termogravimetria com as respectivas curvas de DTG foram analisados para identificar as etapas de decomposição térmica e auxiliar na determinação da temperatura de calcinação do ZnO e Nd/ZnO. Para isso, foram utilizadas amostras não calcinadas e a faixa de temperatura selecionada foi de 20 a 900 °C, com rampa de 10 °C/min.

O gráfico de perda de massa do ZnO em função da temperatura é apresentado na Figuras 11A.

Acompanhou-se também a decomposição térmica do Nd(NO₃).6H₂O, a partir das curvas de ATG/DSC (Calorimetria diferencial de varredura), com o objetivo de avaliar em qual temperatura ocorreria a decomposição completa do referido sal (Figura 11B).

Em relação à perda de massa dos catalisadores Nd/ZnO em função da temperatura, os gráficos são apresentados nas Figuras 11C e 11D.

A Figura 11A mostrou que, durante a análise de ATG, a perda total de massa do ZnO foi de aproximadamente 0,5%. A curva de DTG identifica as faixas em que ocorrem estas perdas de massa: o pico entre 150-270°C corresponde, principalmente, à remoção de água fisissorvida e a perda de massa entre 300 a 450°C pode ser atribuída à remoção de CO₂ adsorvido na superfície (Akpomie *et al.*, 2021). Observa-se, também, perda de massa em temperaturas mais altas, com pico nítido na faixa de 470-550°C. Sagadevan *et al.*, 2019 indicaram, em seus estudos, que ZnO sintetizado por coprecipitação apresentava um pico intenso de perda de massa durante a ATG em torno em 457°C atribuído à degradação de amido usado como agente estabilizante no método de síntese escolhido pelos autores. Além disso, o

estudo também reportou que, na faixa de 400 a 600 °C, a perda de massa na amostra de ZnO seria da mineralização dos resquícios de compostos orgânicos voláteis que eram os reagentes precursores da coprecipitação.

Figura 11 – Gráficos de ATG e DTG dos catalisadores ZnO e Nd/ZnO, e de ATG/DSC do nitrato de neodímio hexa-hidratado



Nota: Gráficos de ATG/DTG: A – ZnO puro; C - Nd(0,1%)/ZnO; D – Nd(0,5%)/ZnO. Gráfico de ATG/DSC: B – Nd (NO_3) ·6H₂O. Todos os catalisadores submetidos eram não-calcinados. Fonte: Autor, 2024.

Como no presente estudo o ZnO utilizado era comercial, é possível que o processo de síntese realizado industrialmente tenha deixado algum resíduo que possa ter sido detectado por meio da volatilização durante a ATG. Segundo a fabricante do ZnO utilizado, há algumas impurezas com limite máximo de até 0,10% como compostos sulfurados, nitrato, insolúveis em H₂SO₄ e substâncias não precipitáveis pelo (NH₄)₂SO₄. Assim, essa informação corroboraria com a perda de massa observada na curva de DTG da Figura 11A em temperaturas mais altas, acima de500°C.

Além disso, de acordo com Jones *et al.* (2013), o ZnO é considerado um material de alta estabilidade térmica com temperatura de fusão de 1975 °C e, em seu estudo de estabilidade térmica com outros compostos inorgânicos de zinco, não houve perda significativa de massa do ZnO puro na faixa de 0 a 800 °C, assim como visto com o ZnO empregado no presente trabalho (Figura 11A).

A Figura 11 B mostra a decomposição térmica do Nd(NO₃).6H₂O durante a análise de ATG/DSC. A decomposição do nitrato de neodímio hexa-hidratado ocorreria primeiro com a eliminação de 6 mols de água presentes no Nd(NO₃).6H₂O até alcançar 250°C, indicados pelos processos de decomposição de I a IV nas reações descritas pela Equação 14 (Balboul; Myhoub, 2010):

$$Nd(NO_{3})_{3} \cdot 6H_{2}O \xrightarrow{I(77^{\circ}C)} Nd(NO_{3})_{3} \cdot 4H_{2}O \xrightarrow{II(151^{\circ}C)} Nd(NO_{3})_{3} \cdot 2H_{2}O \xrightarrow{III(220^{\circ}C)} Md(NO_{3})_{3} \cdot H_{2}O \xrightarrow{IV(232^{\circ}C)} Nd(NO_{3})_{3}$$
(14)

Houve perda de massa em 20% até 200°C (Figura 11 B), indício de que a maior parte das moléculas de água foram desprendidas das moléculas de Nd(NO₃)₃. No entanto, pela estequiometria na molécula original, os 6 mols de H₂O corresponderiam a 24,6% da massa molar total do nitrato de neodímio hexa-hidratado. Como, pela Equação 14, a temperatura que os autores chegaram para a total desidratação foi de 232°C, entendeu-se que os 4,6% restantes, referentes as últimas moléculas de água na amostra, foram eliminadas em uma temperatura mais elevada, entre 200-300°C, onde a curva, aparentemente estável, começa a cair ao aproximar do processo V.

Após a perda de toda água de hidratação, $Nd(NO_3)_3$ seria a forma do nitrato presente na superfície do catalisador que, com o contínuo aumento da temperatura, passaria a sofrer perdas gradativas do NO_3^- (processos de V a IX) até a temperatura de cerca de 600°C (pelo ATG), onde a composição seria de Nd_2O_3 , conforme a Equação 15.

 $Nd(NO_{3})_{3} \xrightarrow{V(332^{\circ}C)} NdO_{0,25}(NO_{3})_{2,5} \xrightarrow{VI(374^{\circ}C)} NdO_{0,5}(NO_{3})_{2} \xrightarrow{VII(400^{\circ}C)} NdONO_{3} \xrightarrow{VIII(465^{\circ}C)} NdONO_{3} \xrightarrow{VIII(465^{\circ}C)} NdONO_{3} \xrightarrow{VIII(465^{\circ}C)} NdO_{1,25}(NO_{3})_{0,5} \xrightarrow{IX(510^{\circ}C)} Nd_{2}O_{3}$ (15)

A diferença observada no DTG do Nd(NO₃).6H₂O (Figura 11B) com a dos autores foi, possivelmente, no processo VIII. Eles reportaram o surgimento de dois picos distintos, que caracterizariam a decomposição de NdONO₃ em NdO_{1,25}(NO₃)_{0,5} (T = 465°C, processo VIII) e a decomposição do NdO_{1,25}(NO₃)_{0,5} em Nd₂O₃ (T = 510°C, processo IX). Foi observada a formação de oito picos no gráfico de DSC, na Figura 11B, sendo o pico VIII do presente trabalho referente à perda de massa em T = 500° C. Provavelmente, essas duas etapas de decomposição (VIII e IX) aconteceram concomitantemente no presente trabalho, provocando 13% na perda de massa até atingir a estabilidade térmica na forma de Nd₂O₃ (T= 700° C).

Cada um desses processos endotérmicos de desidratação e decomposição do Nd(NO₃).6H₂O ficaram próximos aos dados apresentados em Balboul e Myhoub (2010), obtendo-se 59% de perda total de massa na decomposição de Nd(NO₃).6H₂O em Nd₂O₃ ao aumentar a temperatura até 700°C (Figura 11B), enquanto os autores conseguiram uma decomposição térmica de 60,5% de Nd(NO₃).6H₂O em Nd₂O₃ até atingir a estabilidade térmica em 550-600°C.

Em relação aos catalisadores Nd/ZnO (Figuras 11C e D), a redução mássica total foi de 1,6% e 3,4% no Nd(0,1%)/ZnO e Nd(0,5%)/ZnO, respectivamente, e deve ser atribuída não apenas a evaporação da água e remoção de CO₂ adsorvidos na superfície dos catalisadores, como também à decomposição do nitrato de neodímio.

Nas Figuras 11C-D, observou-se a ocorrência de novos picos de perda de massa pelo gráfico de DTG, que não apareceram no gráfico do ZnO puro (Figura 11A). As faixas de 50-100°C, 150-200°C, e de 200-300°C corresponderiam à perda de água fisissorvida e/ou removida pelo processo de desidratação do Nd(NO₃).6H₂O presentes na superfície do catalisador após a impregnação, como discutido pela Equação 14. Não se pode excluir a possibilidade de remoção de CO₂ adsorvido na superfície (Akpomie *et al.*, 2021). A partir de 300°C, a perda de massa observada nos gráficos de ATG para Nd(0,1%)/ZnO e Nd(0,5%)/ZnO seguem os processos anteriormente relatados, até se alcançar o óxido de neodímio. Devido ao fato de se terem baixos teores de Nd, a contribuição do processo de decomposição do Nd(NO₃), descrito pela Equação 15, tem menor influência na perda de massa dos catalisadores comparado à etapa de desidratação.

Em Khan *et al.* (2022), os resultados de ATG mostraram que Nd(4%)/ZnO teve uma perda total de massa de 7%, enquanto o ZnO puro tinha perdido 11%, considerando que a faixa de temperatura da análise era de 40 a 600 °C. Os autores concluíram que Nd/ZnO calcinado tinha mantido a estabilidade térmica do ZnO, e as perdas de massa dos catalisadores eram provenientes principalmente do processo de cristalização (5,35% em 200-400°C), todos preparados por rota hidrotérmica, e da evaporação das moléculas de água na superfície em menor intensidade (0,35% em 40-200°C), mostrando que a perda mássica seria maior pelo processo de cristalização do que pela perda de água adsorvida na superfície do catalisador.

Portanto, os resultados de ATG/DTG de ZnO e Nd/ZnO mostram que os catalisadores são termicamente estáveis e a perda de massa ocorreria, principalmente, pela remoção de moléculas de água e CO₂ adsorvidos na superfície do ZnO e, no caso dos catalisadores de Nd/ZnO, além dessas, haveria uma pequena perda de massa relacionada à decomposição do Nd(NO₃).6H₂O.

Com base nessas análises e na literatura (Alam *et al.*, 2018; Rezende; Silva; Mohallem, 2009; Samanta; Goswami; Mahapatra, 2019; Zhu; Zhai; Wang, 2013), a temperatura de calcinação escolhida foi de 600°C, porque esta temperatura garante a total decomposição do Nd(NO₃).6H₂O, adicionado por impregnação, em Nd₂O₃ na superfície dos catalisadores, além de manter a estabilidade térmica deles.

4.1.5. Espectroscopia na região do IV com transformada de Fourier (FTIR)

A análise de espectroscopia na região do IV com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada com o intuito de identificar e confirmar a composição e estrutura molecular de ZnO e Nd/ZnO através da identificação dos grupos funcionais presentes. Os gráficos são apresentados na Figura 12.

Figura 12 - Espectros de FTIR de amostras de ZnO e Nd/ZnO



Nota: A – Espectro FTIR das amostras; B – Espectro FTIR ampliado na faixa de 1000 – 0 cm⁻¹ para melhor visualização da banda vibracional da ligação Zn-O. Fonte: Autor, 2024.

A Figura 12A mostra o espectro de FTIR para o ZnO e Nd/ZnO. A presença da ligação O-H foi confirmada pelas bandas próximas a 3500 cm⁻¹ (estiramento) e 1600 cm⁻¹ (torção), causadas pela adsorção de umidade atmosférica na superfície (Basavarajappa *et al.*, 2020). A ligação Zn-O é atribuída à banda vibracional na faixa de 500 a 400 cm⁻¹ (Basavarajappa *et al.*, 2020; Jayarambabu *et al.*, 2014; Khan *et al.*, 2022; Satpal; Athawale, 2018). No entanto, constataram-se alterações nesses picos nas amostras de Nd/ZnO, cuja banda a 502 cm⁻¹ ficou menos intensa nas amostras de 0,1% e 0,5% de Nd (Figura 12B).

Khan *et al.* (2022) apontaram que a inserção de Nd (4% em massa) na rede do cristalito do ZnO criaria uma nova banda de intensidade baixa em 465,33 cm⁻¹, enquanto Satpal e Athawale (2018) observaram um desvio da banda vibracional de Zn-O de 471 cm⁻¹ para 568 cm⁻¹, atribuído à formação da ligação Nd-O nas amostras de 1,0%, 2,0% e 5,0% em massa de Nd.

As diferentes alterações relacionadas às vibrações Zn-O causadas pela presença do íon Nd³⁺ não foram identificadas neste trabalho, indicando que não houve inserção do Nd na rede do ZnO. Provavelmente, esse comportamento pode estar associado à técnica de dopagem desses íons no ZnO, já que o método de síntese do ZnO dopado variou em cada estudo. Enquanto o presente trabalho usou a impregnação úmida, Khan *et al.* (2022) sintetizaram Nd/ZnO pelo método hidrotérmico e Satpal e Athawale (2018) por coprecipitação assistida com sonoquímica, além dos autores terem adicionado teores maiores de Nd ao ZnO.

De qualquer forma, os resultados de FTIR mostraram, portanto, que Nd/ZnO sintetizados apresentaram ligações moleculares dentro do observado na literatura e que não houve ligações que indicassem impurezas na estrutura, apenas a presença de água e CO₂ adsorvidos da atmosfera.

4.1.6. Espectroscopia de reflectância difusa no UV-Vis (DRS)

Para constatar se a impregnação do Nd provocou modificações na energia de *band gap* do ZnO, realizou-se a análise de DRS dos catalisadores sintetizados. Os gráficos de absorbância em função do comprimento de onda são mostrados na Figura 13.

Pôde-se observar, pela Figura 13, que o ZnO comercial consegue absorver energia na faixa de 300 a 375 nm, havendo uma queda considerável quando a radiação está no espectro do

visível (400 a 700 nm). Alam *et al.* (2018) mostraram que o ZnO comercial utilizado (*Merck*) também apresentava esse comportamento, com alta capacidade de absorção da energia no comprimento de onda até 381 nm, atribuído à transição eletrônica entre a banda de valência (O 2p) e a de condução (Zn 3d), que ocorre na faixa de absorção < 400 nm, de acordo com o estudo de Zhang *et al.* (2013).

Figura 13 – Gráfico absorbância vs. comprimento de onda da análise de DRS dos catalisadores.



Fonte: Autor, 2024.

Os catalisadores de Nd/ZnO apresentaram comportamentos semelhantes ao do ZnO puro, com exceção do surgimento de um pequeno pico de absorção na faixa de 500 a 600 nm em ambos os catalisadores, e pela pequena queda na absorbância da curva do Nd(0,1%)/ZnO.

Essa queda na absorbância de um catalisador, com determinada concentração de íon metálico, foi reportada em Muthukumaran e Gopalakrishnan (2012) ao estudarem as propriedades estruturais e óticas de Cu/ZnO sintetizados por coprecipitação. Os catalisadores de Cu/ZnO contendo 2% e 4% de Cu apresentavam redução na capacidade de absorção abaixo de 400 nm, sendo mais expressiva no catalisador com 2%, ao contrário do Cu(6%)/ZnO, cuja absorção era maior, quando comparados com o ZnO puro. O *red shift* observado nos espectros de absorção UV-Vis foi atribuído à possível formação de defeitos do tipo nível raso na rede do Cu/ZnO. Ou seja, a inserção de Cu, substituindo o átomo de Zn na rede do cristalito de ZnO,

teria criado um buraco na *band gap* que causaria a formação desses níveis rasos próximos da banda de valência ou de condução.

Resultado distinto foi obtido por Satpal e Athawale (2018) que sintetizaram Nd/ZnO, com 1%, 2% e 5% Nd, pelo método de coprecipitação assistida por sonicação. Os autores constataram um aumento na capacidade de absorção das amostras Nd/ZnO na região do visível, indicado pelo surgimento de diversos picos intensos ao longo dessa região não notados no ZnO puro. Mais uma vez, nota-se que as diferenças de metodologia empregadas na síntese de Nd/ZnO, bem como a questão da introdução do Nd na estrutura do ZnO podem ser responsáveis por resultados bem distintos, neste caso, na capacidade de absorção na região Vis.

Os gráficos de $(F(R_{\infty})h\upsilon)^2$ vs. hu, de cada catalisador, com seus respectivos valores de energia de *band gap* (E_G), são mostrados na Figura 14.

Figura 14 – Gráficos $(F(R_{\infty})h\nu)^2$ vs. hv da análise de DRS dos catalisadores



Fonte: Autor, 2024

A Figura 14A mostra que o ZnO puro comercial utilizado apresentou energia de *band gap* igual a 3,19 eV, abaixo do E_g previsto de 3,4 eV, conforme indicado na Tabela 8 do tópico 2.5. Porém, a literatura mostra que esse valor pode ser menor dependendo de como o ZnO foi

sintetizado, sendo comum o ZnO ser reportado com E_g na faixa de 3,1 a 3,2 eV (Ahmad *et al.*, 2013; Alam *et al.*, 2018; Costa *et al.*, 2020; Samadi *et al.*, 2016; Satpal; Athawale, 2018).

As Figuras 14 B e C mostram a E_g dos catalisadores Nd/ZnO com 0,1% e 0,5% de Nd impregnados, respectivamente. Observou-se que a E_g praticamente não foi alterada após a impregnação do ZnO, mantendo-se em 3,19 eV no caso do Nd(0,5%), e 3,18 eV no caso do Nd(0,1%)/ZnO. Como o presente estudo empregou o método de impregnação úmida na síntese de Nd/ZnO e os teores de Nd impregnados foram baixos, é razoável que não ocorram mudanças significativas na energia de *band gap* em relação ao ZnO.

Os resultados de DRS mostraram, portanto, que os catalisadores de Nd/ZnO ainda mantêm a capacidade de absorver radiação na região UV-Vis, assim como o ZnO puro, apesar de não se observar um benefício com a adição do Nd na superfície do ZnO.

4.1.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias obtidas pela análise de MEV-FEG para o ZnO e Nd/ZnO estão dispostas na Figura 15 (A-C), apresentando a morfologia superficial das partículas de ZnO e Nd/ZnO estudadas.

Pela Figura 15A, as partículas de ZnO apresentam bordas arredondadas e de conformação quase esférica, similares a uma noz ou um grão. Essa descrição para o ZnO com estrutura hexagonal wurtzita, como foi identificada pela análise de DRX, foi reportada em outros trabalhos na literatura a partir de micrografias de MEV-FEG (Sagadevan *et al.*, 2019; Zeng; Zhang; Qiao, 2009; Zhao *et al.*, 2014).

Nas Figuras 15 B e C, observou-se que o aumento na quantidade de Nd na superfície do ZnO não alterou a morfologia original do ZnO, porém se notou uma maior aglutinação das partículas de Nd/ZnO. Esse fenômeno também foi reportado por Zhao *et al.*, (2014) nos catalisadores de Zn_{1-x}Nd_xO (x=1%, 5%), sintetizados por via hidrotérmica, mencionando a presença de aglomerações das partículas vizinhas devido ao aumento da concentração de Nd na superfície do ZnO.

Os tamanhos de partículas obtidos pelo DRX (Tabela 14) e a razão dos parâmetros de rede c/a do ZnO e dos catalisadores Nd/ZnO ficaram muito parecidos entre si. E isso é refletido nas micrografias apresentadas na Figura 15 (A, B, C) onde se observou as partículas dos

diferentes catalisadores na mesma ampliação ótica de 15000 vezes, não apresentando diferenças nítidas nos seus tamanhos.

Figura 15 – Imagens de MEV-FEG, por sensor LED, de ZnO e Nd/ZnO com ampliação de 15000 vezes



Nota: Micrografias de A – ZnO puro; B – Nd(0,1%)/ZnO; C – Nd(0,5%)/ZnO; todos com ampliação de 15000 vezes.

Fonte: Autor, 2024.

4.1.8. Potencial Zeta e Ponto isoelétrico

A Figura 16 apresenta a curva de potencial Zeta em função do pH do ZnO puro, em suspensão com água ultrapura. Esta análise foi realizada para avaliar a carga na superfície do

catalisador ao se variar o pH, e determinar o ponto isoelétrico do catalisador, ou seja, o pH no qual a carga total na superfície do ZnO seria nula.



Figura 16 – Curva de potencial Zeta da suspensão de ZnO puro em água ultrapura.

Fonte: Autor, 2024.

A Figura 16 mostrou a tendência do ZnO de ter uma superfície carregada positivamente em pH neutro e ácido pelos valores positivos do potencial Zeta. Quando o pH é mais básico, a carga da superfície do ZnO torna-se mais negativa. O ponto onde o ZnO apresenta carga total nula é em pH 8,6, sendo conhecido como ponto isoelétrico. Além disso, a carga da superfície do catalisador seria um fator importante que influenciaria na capacidade do ZnO de adsorver a forma iônica do corante RhB presente em solução (Ouachtak *et al.*, 2020).

A variação do potencial Zeta em função do pH e o ponto isoelétrico em pH 8,6 estão de acordo com os trabalhos da literatura que usaram ZnO em solução aquosa (Adair; Suvaci; Sindel, 2001; Primo *et al.*, 2020; Punnoose *et al.*, 2014).

Os ensaios de determinação do potencial Zeta do ZnO suspenso no efluente sintético, assim como dos catalisadores de Nd/ZnO em solução aquosa e no efluente sintético, não tiveram resultados consistentes. Além disso, não foi encontrada esta informação na literatura consultada.

Portanto, optou-se por usar estes resultados do ZnO para embasar a discussão dos demais catalisadores no que tange às interações eletrostáticas entre os catalisadores e as moléculas de RhB tanto em solução aquosa quanto no efluente sintético.

4.1.9. Conclusões da caracterização dos catalisadores

Com os resultados das caracterizações analisados e discutidos nos tópicos anteriores, concluiu-se que:

• O ZnO comercial apresentou estrutura hexagonal do tipo wurtzita; morfologia quase esférica; material de baixa área específica (2-3 m²·g), com isoterma de comportamento inconclusivo; estabilidade térmica observada para temperaturas superiores a 600°C;

• O PIE do ZnO foi em pH 8,6, ficando a carga da superfície positiva quando o pH da solução está abaixo do PIE, e negativa quando está acima deste valor;

• A impregnação do ZnO com íons Nd³⁺ não promoveu alteração relevante nas características texturais do suporte;

• Não houve alteração morfológica do ZnO após a impregnação, observado pelas micrografias nas quais as partículas de Nd/ZnO mantiveram o formato quase esférico do ZnO puro. Apenas observou-se uma maior aglutinação das partículas nas amostras de Nd/ZnO, com a presença do Nd na superfície do suporte;

• A energia de *band gap* dos catalisadores de Nd/ZnO praticamente não sofreu alteração comparada a do ZnO puro, indicando que Nd/ZnO manteve a capacidade de absorver radiação na faixa do UV-Vis, assim como o ZnO.

A seguir, apresentam-se os resultados dos testes de fotocatálise realizados com o corante RhB, em solução aquosa e no efluente sintético, para avaliar o potencial do Nd/ZnO em degradar o corante por fotocatálise quando puro e na presença de aditivos. Também são apresentados os resultados dos testes de fotólise (luz, sem catalisador) e de adsorção (catalisador, sem luz).

4.2. Caracterização da solução aquosa de RhB e do efluente sintético

A Tabela 16 apresenta a caracterização das soluções de RhB de 5 e 10 mg·L⁻¹ e do efluente sintético de composição descrita na Tabela 11 do item 3.3.

Nos ensaios com a solução contendo apenas corante RhB, foi utilizada a concentração de 5 mg·L⁻¹ e, para o efluente sintético, a concentração de 10 mg·L⁻¹. A concentração maior do corante no efluente foi pelo fato da literatura apresentar trabalhos de fotocatálise com RhB em concentrações próximas de 10 mg·L⁻¹, nas quais o corante RhB é encontrado em efluentes têxteis reais (Al-Buriahi *et al.*, 2022).

рН	DQO (mg O ₂ ·L ⁻¹)
6,0	-
5,5	-
5,7	2128
5,5	2171
	pH 6,0 5,5 5,7 5,5

Tabela 16 - Caracterização de solução RhB e do efluente sintético*

Nota: * Dois efluentes sintéticos foram reportados por terem sido preparados em momentos diferentes durante os ensaios, seguindo a composição proposta na Tabela 11 do item 3.3. Fonte: Autor, 2024.

O pH natural das amostras preparadas foi mantido para os ensaios fotocatalíticos. A literatura reporta que o pH é mantido para analisar a performance fotocatalítica no pH característico dos corantes catiônicos (ácidos) ou aniônicos (básicos) (Al-Mamun *et al.*, 2019; Jo; Tayade, 2014; Máynez-Navarro; Sánchez-Salas, 2018).

Os valores de DQO não foram reportados para as soluções de RhB porque ficaram abaixo do limite de quantificação da curva de calibração da faixa alta, conforme explicado no item 3.5.2.

4.3. Ensaio de fotólise com soluções de RhB

Os resultados do ensaio de fotólise, conforme descrito no tópico 3.4, para as soluções do corante RhB de 5 e $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ são encontrados nas Figuras 17A e 17B, respectivamente.



Figura 17 - Resultados dos ensaios de fotólise das soluções aquosas de RhB

Nota: Gráfico referente aos resultados de fotólise para a solução de RhB de concentração: A - 5 mg·L⁻¹; B - 10 mg·L⁻¹. Fonte: Autor, 2024.

Ao observar os gráficos, concluiu-se que o corante RhB não sofreu fotólise em ambas as soluções dispostas sob a radiação UV-Vis durante 150 min. As curvas de cada solução antes da irradiação (t=0) e após (t = 150 min) não apresentaram diferença perceptível na intensidade absorvida ao longo da região do visível, principalmente no pico característico do RhB, mostrando que o corante é fotoestável. Araújo Júnior *et al.* (2017) e Yang *et al.* (2015) reportaram resultados semelhantes nos ensaios de fotólise realizados para as soluções de RhB estudadas pelos autores usando ZnO em suspensão e filme de ZnO, respectivamente, sob radiação UV-Vis.

4.4. Ensaios de adsorção e de fotocatálise com soluções de RhB

Os resultados dos ensaios catalíticos (método no item 3.4) com as soluções de RhB são apresentados nos tópicos a seguir. De modo preliminar, foram realizados testes de adsorção e de fotocatálise empregando o ZnO puro e, para fins comparativos, foi utilizado o catalisador Fe/TiO₂, este último sendo o mesmo material preparado e utilizado por Braga (2018) no tratamento de um efluente real contendo o corante RhB, conforme descrito nos itens 2.4.3 e 3.4. Além disso, o catalisador Fe/TiO₂ é um material de referência para o Grupo de Pesquisa em Fotocatálise do IQ/UERJ, tendo mostrado desempenho fotocatalítico superior ao TiO₂ em diferentes estudos de fotodegradação (Braga, 2018; Silva, 2016). Como o Fe/TiO₂ empregado no presente estudo foi proveniente da síntese realizada no trabalho de Braga (2018), os resultados da caracterização do Fe/TiO₂ obtidos pelo citado autor foram considerados para a discussão dos resultados deste trabalho.

As concentrações finais obtidas após os ensaios de adsorção e fotocatálise foram calculadas com base na curva analítica de RhB apresentada na Figura B (Apêndice C).

4.4.1. Ensaios de adsorção e fotocatálise com ZnO e Fe/TiO2

Na Figura 18 apresentam-se os resultados do ensaio de adsorção dos catalisadores de ZnO e Fe/TiO₂ aplicados à solução de RhB contendo 5 mg·L⁻¹. O tempo de adsorção foi de 30 min, conforme o procedimento explicado no item 3.4.

Figura 18 – Resultados dos ensaios de adsorção do corante RhB em solução aquosa com ZnO e Fe/TiO₂



Fonte: Autor, 2024.

Na Tabela 17 apresenta-se a quantificação do resultado da Figura 18, a partir da curva analítica da solução de RhB (Figura B, Apêndice C).

Amostra Absorbância		Concentração de RhB	Remoção de	
	em 564 nm	(mg ·L ⁻¹)	RhB (%)	
Solução RhB inicial	0,80	4,89	-	
Tratada com ZnO	0,67	4,08	17	
Tratada com Fe/TiO ₂	0,38	2,28	53	

Tabela 17 – Quantificação por espectrofotometria da remoção de cor do corante RhB em solução nos ensaios de adsorção com ZnO e Fe/TiO₂

Fonte: Autor, 2024.

Dessa forma, confirmou-se o bom desempenho do catalisador de referência Fe/TiO₂, com, aproximadamente, 50% de remoção do corante RhB apenas por meio da adsorção com Fe/TiO₂, valor superior ao triplo da porcentagem de remoção promovida pela adsorção com ZnO. O baixo desempenho do ZnO pode ser justificado pelo resultado da análise textural, que apresentou uma área específica do ZnO muito baixa (2-3 m²/g) comparada a do Fe/TiO₂ que era de 43 m²/g, de acordo com Braga (2018).

Apesar destas características pouco promissoras, ainda foi possível obter 17% de remoção de RhB por adsorção com ZnO. Ao analisar esses resultados com o ponto isoelétrico (item 4.1.8), pôde-se concluir que o ZnO possuía afinidade pelas moléculas de RhB, já que estaria na forma de *zwitterion* na solução de pH = 6,0 (Tabela 16) (Chen *et al.*, 2019; Setiawan *et al.*, 2010), ou seja, as moléculas de RhB apresentariam grupos funcionais tanto de carga positiva quanto negativa neste pH. Assim, haveria uma afinidade entre a carga negativa presente nas moléculas de RhB com a superfície do ZnO, uma vez que o pH da solução estaria abaixo do ponto isoelétrico do ZnO (PIE = 8,6), faixa na qual a superfície do catalisador teria carga total mais positiva. Essa condição mostrou-se favorável para a parcial degradação do RhB por adsorção.

Após analisar o efeito isolado da adsorção na remoção de RhB no meio aquoso, os ensaios de fotocatálise foram realizados, em seguida, com ambos os catalisadores. O tempo de reação foi de 150 min, como nos ensaios otimizados por Braga (2018), mostrado na Tabela 12 do item 3.4.

Os resultados dos testes fotocatalíticos são apresentados na Figura 19, com a quantificação da remoção do corante na Tabela 18.

Figura 19 – Resultados dos ensaios de fotocatálise do corante RhB em solução aquosa com ZnO e Fe/TiO₂



Fonte: Autor, 2024.

Tabela 18 – Quantificação por espectrofotometria da remoção do corante RhB em solução aquosa por fotocatálise com ZnO e Fe/TiO₂.

Amostra	Absorbância	Concentração de RhB	Remoção de	
	em 564 nm	(mg·L ⁻¹)	RhB (%)	
Solução RhB inicial	0,80	4,9	-	
Tratada com ZnO	9.10-4	0	100%	
Tratada com Fe/TiO ₂	0,008	0,02	99,6%	

Fonte: Autor, 2024.

Com base nesses resultados, confirma-se a importância do uso concomitante da radiação e do catalisador no processo, obtendo-se a remoção praticamente completa de cor de RhB em meio aquoso, utilizando tanto o ZnO quanto o Fe/TiO₂. Ambas as amostras tratadas ficaram incolor após o tratamento fotocatalítico, como mostrado na Figura 20.

Figura 20 – Amostras de solução aquosa de RhB após tratamento fotocatalítico com ZnO e Fe/TiO₂



Nota: (A) solução aquosa de RhB 5 mg·L⁻¹ não-tratada; (B) após 150 min com ZnO; (C) após 150 min com Fe/TiO₂.

Fonte: Autor, 2024.

Portanto, os resultados preliminares mostraram-se bastante satisfatórios na remoção de RhB em solução aquosa. O tratamento fotocatalítico com ZnO conseguiu remover 100% do corante, enquanto com Fe/TiO₂ conseguiu remover 99,6%. Isso mostra que o ZnO, mesmo sendo um material de menor área específica (2 m².g⁻¹), com 30 nm de diâmetro médio de poros e $E_g = 3,19$ eV, teve o mesmo desempenho do Fe/TiO₂ com 43 m².g⁻¹ de área específica, 26 nm de diâmetro médio de poros e $E_g = 3,10$ eV.

Em Akir *et al.* (2016), os resultados com ZnO no tratamento de uma solução aquosa de RhB foram similares aos observados no presente estudo. Os autores obtiveram 14% de remoção do corante RhB após 30 min de adsorção e 98% de remoção de RhB após 2h de fotocatálise (1 mg de ZnO, 29 nm de diâmetro médio de poros; E_g = 3,21) em 2 mL de solução de RhB (2,5 mg·L⁻¹).

Como o catalisador Fe/TiO₂ já havia sido avaliado por Braga (2018) na remoção do corante RhB de um efluente têxtil real, selecionou-se o ZnO para um estudo complementar. Assim, a primeira etapa foi realizar testes com o efluente sintetizado contendo RhB para verificar o desempenho do ZnO na presença de interferentes. A segunda etapa foi avaliar o

desempenho fotocatalítico dos catalisadores Nd/ZnO sintetizados (0,1% e 0,5%) em degradar o corante nas mesmas condições, para constatar se houve algum efeito ao adicionar o Nd no ZnO pela impregnação úmida.

4.5. Ensaio de fotocatálise com efluente sintético

Nesta etapa, o mesmo procedimento experimental foi realizado como descrito no item 3.4. Os resultados apresentados nos tópicos seguintes são referentes ao efluente sintético com a composição apresentada na Tabela 11 do item 3.3. Inicialmente, são apresentados os resultados obtidos com o catalisador ZnO (itens 4.5.1 e 4.5.2). A partir do item 4.5.3, são apresentados os resultados obtidos com o efluente, empregando os catalisadores de Nd/ZnO sintetizados (0,1% e 0,5%).

4.5.1. Ensaios de fotólise, adsorção e fotocatálise do efluente sintético utilizando ZnO

Os resultados de remoção de cor do corante Rodamina B (RhB) empregando ZnO na degradação do efluente sintético 1 são mostrados na Figura 21, com os respectivos valores quantificados na Tabela 19. Como o corante Amarelo Reactron (4GL) estava presente na composição desse efluente, sua remoção também é avaliada e os resultados também são mostrados na Figura 21 e Tabela 19.



Figura 21 – Resultado dos ensaios de fotólise, adsorção e fotocatálise aplicados ao efluente sintético com ZnO

Fonte: Autor, 2024.

No efluente sintético, além do pico de RhB em 564 nm, foi observado o pico em 425 nm, de intensidade proeminente, referente ao corante Amarelo Reactron 4GL, também presente no efluente sintético, em acordo com o trabalho de Silva (2016). Para efeito comparativo entre a remoção dos corantes 4GL e RhB, os valores da concentração de 4GL da Tabela 19 foram calculados com base na curva analítica deste corante, na Figura D do Apêndice D.

Notou-se, pela Figura 21 e pela Tabela 19, que a adsorção e a fotocatálise, com ZnO, tiveram uma drástica redução na capacidade de remoção do corante RhB na presença de outros componentes do efluente sintético. A degradação por fotólise não foi observada para RhB, como visto anteriormente no item 4.3, e nem para o 4GL, como reportado também em Silva (2016).

Tabela 19 - Quantificação por espectrofotometria UV-Vis da remoção dos corantes RhB e 4GL no efluente sintético por fotólise, adsorção e fotocatálise com ZnO

Amostra	Absorbância em 425 nm	Absorbância em 564 nm	Concentração 4GL (mg·L ⁻¹) ¹	Concentração RhB (mg·L ⁻¹) ²	Remoção de 4GL (%)	Remoção de RhB (%)
Efluente sintético 1	1,1	1,6	72	9,9	-	-
Fotólise	1,1	1,6	72	9,9	0	0
Adsorção com ZnO	1,0	1,6	66	9,9	8	0
Fotocatálise com ZnO	0,7	1,3	46	8,0	36	19

Nota:

¹ Valores obtidos a partir do gráfico da Figura 21, calculados pelas curvas analíticas de 4GL (Figura D, Apêndice D). ² Valores obtidos a partir do gráfico da Figura 21, calculados pelas curvas analíticas de RhB (Figura B, Apêndice C). Fonte: Autor, 2024.

O ZnO havia promovido a remoção de RhB em solução aquosa (17% por adsorção e 100% por fotocatálise (item 4.4.1)). Porém, em uma solução de matriz mais complexa, como a do efluente sintético, houve uma queda considerável na capacidade de remoção do corante RhB. O ZnO não conseguiu remover o corante por adsorção, e degradou somente 19% de RhB por fotocatálise. A remoção do corante amarelo 4GL pelo ZnO foi mais efetiva comparada a do RhB. O ZnO conseguiu remover 8% do corante amarelo por adsorção e 36% por fotocatálise, quase que o dobro da remoção total de RhB.

Com base no que se discutiu, pode-se inferir que a aplicação desses catalisadores no tratamento do corante RhB em uma matriz complexa, ou seja, na presença de outros componentes, sofre impacto significativo, com redução nas suas atividades fotocatalíticas comparado ao tratamento do RhB nas mesmas condições experimentais, mas em solução contendo apenas o corante. Provavelmente, a presença de outro corante (4GL) e/ou outros aditivos interfira na interação entre RhB e o catalisador, uma vez que o ZnO removeu mais do corante amarelo.

Para averiguar quais componentes presentes no efluente sintético estudado poderiam ser os interferentes mais prejudiciais na capacidade de adsorção e na atividade fotocatalítica do ZnO, foram realizados testes avaliando cada componente individualmente. Esses resultados são apresentados e discutidos no próximo tópico.

4.5.2. Componentes do efluente sintético interferentes na atividade fotocatalítica de ZnO

Para todos os testes, a seguir, a concentração inicial dos componentes e as condições fotocatalíticas foram mantidas de acordo com as Tabelas 11 e 12, respectivamente. Ou seja, os testes foram realizados sob as mesmas condições utilizadas anteriormente com o efluente sintético.

4.5.2.1. Efeito da presença do corante amarelo 4GL

O primeiro teste realizado foi com a solução aquosa contendo somente os corantes RhB e 4GL em contato com o ZnO. Os resultados encontram-se na Figura 22 e a quantificação dos componentes, antes e após o tratamento, estão na Tabela 20.

Figura 22 – Resultados do teste de adsorção e fotocatálise com a solução aquosa contendo os corantes RhB e 4GL



Fonte: Autor, 2024.

Observou-se, pelos resultados apresentados, que a presença do corante amarelo 4GL interferiu na remoção de RhB por adsorção. Quando puro em solução, houve 17% de descoloração do RhB por adsorção com ZnO, mas não se observou remoção de cor do corante RhB por adsorção na presença do 4GL.

Para confirmar a capacidade do ZnO de adsorver o 4GL, foi realizado o ensaio de adsorção com a solução aquosa de 66 mg·L⁻¹ contendo apenas o corante amarelo, seguindo o mesmo procedimento realizado para a solução de RhB. Os resultados deste ensaio encontramse no Apêndice E. Constatou-se que o ZnO foi capaz de remover 9% do 4GL por adsorção após 30 min de ensaio, sendo um resultado próximo dos 6,3% de remoção por adsorção obtido por Silva (2016) com uma solução de 51 mg·L⁻¹ do mesmo corante e no mesmo tempo de ensaio.

Isso seria um indício das moléculas do corante 4GL terem uma interação mais forte com a superfície do ZnO do que as moléculas de RhB, uma vez que a adsorção do 4GL ocorreu tanto na ausência quanto na presença de RhB em solução, algo não observado com o RhB.

Mesmo com a interferência do 4GL na adsorção, foi possível obter a completa descoloração de RhB na solução contendo ambos os corantes pela fotocatálise sob radiação UV-Vis.

Esse teste mostrou que o ZnO é capaz de descolorir ambos os corantes presentes na mesma solução, de modo satisfatório, obtendo-se um produto visivelmente incolor.

Portanto, a baixa performance fotocatalítica do ZnO observada nos resultados apresentados no item 4.5.1 com o efluente sintético não teria o corante 4GL como sendo um dos interferentes.

Tabela 20 - Quantificação por espectrofotometria UV-Vis da remoção dos corantes RhB e 4GL em solução aquosa por adsorção e fotocatálise com

ZnO

Amostra	Absorbância em 425 nm	Absorbância em 564 nm	Concentração 4GL (mg·L ⁻¹) ¹	Concentração RhB (mg·L ⁻¹) ²	Remoção de 4GL (%)	Remoção de RhB (%)
Solução com corantes RhB e 4GL	1,0	1,6	66	9,8	-	-
Adsorção com ZnO	0,9	1,6	59	9,8	11	0
Fotocatálise com ZnO	0,003	0,005	0	0	100	100

Nota: ¹ Valores obtidos a partir do gráfico da Figura 22, calculados pelas curvas analíticas de 4GL (Figura D, Apêndice D).

² Valores obtidos a partir do gráfico da Figura 22, calculados pelas curvas analíticas de RhB (Figura B, Apêndice C). Fonte: Autor, 2024.
4.5.2.2. Efeito da presença de NaCl

Novos testes de adsorção e fotocatálise foram realizados, desta vez com o efluente sintético sem a adição de NaCl como um dos componentes. Esse teste tinha como objetivo observar se o NaCl interferiria na performance do ZnO em remover, principalmente, o RhB. Estes resultados são mostrados no gráfico de espectrofotometria (Figura 23) e pelos valores quantificados de remoção de RhB e 4GL (Tabela 21).

Figura 23 - Resultados do teste de adsorção e fotocatálise com efluente sintético sem NaCl



Fonte: Autor, 2024.

Tabela 21 – Quantificação por espectrofotometria UV-Vis da remoção dos corantes RhB e 4GL por adsorção e fotocatálise com ZnO no efluente sintético sem NaCl

Amostra	Absorbância em 425 nm	Absorbância em 564 nm	Concentração 4GL (mg·L ⁻¹) ¹	Concentração RhB (mg·L ⁻¹) ²	Remoção de 4GL (%)	Remoção de RhB (%)
Efluente sintético sem NaCl	1,3	2,4	86	15	-	-
Adsorção com ZnO	1,3	2,4	86	15	0	0
Fotocatálise com ZnO	0,7	1,7	46	10	47	33

Nota: ¹ Valores obtidos a partir do gráfico da Figura 23, calculados pelas curvas analíticas de 4GL (Figura D, Apêndice D).

² Valores obtidos a partir do gráfico da Figura 23, calculados pelas curvas analíticas de RhB (Figura B, Apêndice C). Fonte: Autor, 2024. Não houve descoloração de RhB e 4GL por adsorção. A remoção de ambos os corantes ocorreu apenas por meio da fotocatálise, quando o efluente sintético não continha NaCl em sua composição, sendo a porcentagem de 47% para 4GL e 33% para RhB (Tabela 21). Diferentemente, os resultados provenientes do tratamento empregado ao efluente sintético 1 (Tabela 19) mostram que o ZnO conseguiu remover os corantes por adsorção (8% de 4GL e 0% RhB) e por fotocatálise (36% 4GL e 19% RhB).

Em relação ao corante RhB, o ZnO mostrou melhor desempenho fotocatalítico na ausência de NaCl no efluente, sendo 19% e 33% de remoção de cor, com e sem NaCl, respectivamente.

Ao se comparar com a remoção de 4GL, percebeu-se que a presença de NaCl teve um menor impacto na remoção total do corante por fotocatálise, sendo 36% e 47%, com e sem NaCl, respectivamente.

Al Hamedi, Rauf e Ashraf (2009), estudando a remoção de Rodamina B, partindo de uma solução de 4,8 mg·L⁻¹ de RhB contendo 0,5 g·L⁻¹ de cloreto, observaram que os íons Cl⁻ sequestravam os radicais OH· do meio reacional nos ensaios de descoloração, usando UV/H₂O₂. A porcentagem de remoção obtida caía de 73% (solução contendo apenas o corante) para 59% na presença do ânion. Os autores também reportaram uma queda significativa na remoção de RhB na presença dos ânions NO_3^- (49%), SO_4^{2-} (28%), e PO_4^{3-} (44%).

Isso explicaria a redução observada no desempenho fotocatalítico do ZnO ao degradar RhB em uma solução contendo NaCl, uma vez que a fotocatálise também é uma classe dos processos oxidativos avançados (POA), como o sistema UV/H₂O₂, com o objetivo de produzir radicais OH· necessários para reagirem com as moléculas do poluente-alvo.

Sendo assim, o NaCl é um componente interferente na descoloração de RhB pelo ZnO no efluente sintético ao empregar o tratamento fotocatalítico e, em menor grau, interfere também na remoção de cor do corante 4GL em solução

4.5.2.3. Efeito da presença de amido

O próximo teste teve como objetivo avaliar o impacto do amido, como componente do efluente sintético, na fotocatálise do corante RhB com o ZnO. Os resultados referentes a este teste estão na Figura 24 e os valores estão quantificados na Tabela 22.



Figura 24 - Resultados do teste de adsorção e fotocatálise com efluente sintético sem amido

Fonte: Autor, 2024.

Comparando os resultados dos testes usando o efluente sintético com e sem amido, não foi notada influência deste componente no processo de remoção de RhB por adsorção. No entanto, a presença do amido afetou significativamente o desempenho fotocatalítico do ZnO na remoção de ambos os corantes. O ZnO conseguiu remover 70% do 4GL e 57% do RhB por fotocatálise na ausência do amido (Tabela 22), enquanto o mesmo catalisador havia conseguido remover 36% e 19% do 4GL e RhB, respectivamente, no efluente sintético com amido em sua composição (Tabela 19).

Silva (2016) teve o mesmo problema ao aplicar o ZnO/UV para degradar os corantes 4GL e Vermelho Intracon na presença de amido, no efluente sintético estudado. O autor considerou a área total da curva de espectrofotometria do efluente sintético antes e após o tratamento, na região de 400 a 700 nm. Assim, o ZnO não apresentou capacidade de reduzir a coloração do efluente sintético após a fotocatálise, constatado pela área da curva não ter sido alterada. Para efeito de comparação, o autor mostrou que o TiO₂/UV havia reduzido a intensidade da coloração do mesmo efluente sintético em 83%.

Isso revela que o amido interferiu no processo fotocatalítico do ZnO de remoção de cor tanto do RhB quanto do 4GL. Assim como nos resultados do efluente sintético sem NaCl, foi observado que apenas a fotocatálise era o mecanismo de descoloração do RhB durante os ensaios, não havendo a influência da adsorção na remoção do corante. Tabela 22 – Quantificação por espectrofotometria UV-Vis da remoção dos corantes RhB e 4GL por adsorção e fotocatálise com ZnO no efluente sintético sem amido

Amostra	Absorbância em 425 nm	Absorbância em 564 nm	Concentração 4GL (mg·L ⁻¹) ¹	Concentração RhB (mg·L ⁻¹) ²	Remoção de 4GL (%)	Remoção de RhB (%)
Efluente sintético sem amido	1,3	2,2	86	14	-	-
Adsorção com ZnO	1,2	2,2	80	14	7	0
Fotocatálise com ZnO	0,4	1,0	26	6	70	57

Nota: ¹ Valores obtidos a partir do gráfico da Figura 24, calculados pelas curvas analíticas de 4GL (Figura D, Apêndice D).

² Valores obtidos a partir do gráfico da Figura 24, calculados pelas curvas analíticas de RhB (Figura B, Apêndice C). Fonte: Autor, 2024. Por fim, os testes fotocatalíticos com o efluente sem o surfactante lauril sulfato de sódio foram realizados para verificar se esse componente causava também interferência no tratamento de remoção de cor do RhB e do 4GL. Os resultados referentes a estes testes são apresentados, a seguir, na Figura 25 e na Tabela 23.

Figura 25 – Resultados do teste de adsorção e fotocatálise com efluente sintético sem o surfactante lauril sulfato de sódio



Fonte: Autor, 2024.

Pelos resultados obtidos, o surfactante lauril sulfato de sódio também provocou interferência significativa na atividade fotocatalítica do ZnO, na remoção de RhB. Notou-se que em sua ausência, houve 77% de remoção de RhB no efluente sintético por fotocatálise, e somente 19% de descoloração foi observada no efluente sintético completo (Tabela 19). A mesma interferência do surfactante foi notada na descoloração do 4GL (76% e 36% de remoção de cor, sem e com surfactante, respectivamente).

O efeito do lauril sulfato de sódio sobre o desempenho do ZnO também foi estudado no efluente sintético no trabalho de Silva (2016), que continha os corantes Vermelho Intracon CD-3SR, Amarelo Reactron 4GL e Azul Marinho Intracon US-B. O autor apontou que o ZnO foi mais susceptível à interferência do surfactante em comparação ao TiO₂. Na ausência de surfactante e amido, obteve-se uma remoção de cor de 82% e 88% nos tratamentos com ZnO/UV e TiO₂/UV, respectivamente. No efluente sintético com todos os componentes, foi reportado que o ZnO havia removido somente 9,2% da coloração, contra 83,7% pelo TiO₂, sob as mesmas condições reacionais. O autor supôs que a explicação plausível seria o surfactante permanecer adsorvido no ZnO, de área específica bem inferior à do TiO₂, prejudicando o processo fotocatalítico do ZnO.

Vale ressaltar que não houve estudo complementar de como seria o mecanismo de interferência desses componentes na fotocatálise por não ser o objetivo do presente trabalho. E não foi encontrado, até o presente momento da elaboração desta dissertação, algo similar na literatura que possibilitasse uma melhor discussão destas interferências.

Portanto, este estudo serviu como um ponto inicial para futuros trabalhos da área de catálise e meio ambiente. E pôde-se concluir que, dos componentes presentes no efluente sintético, o amido, o NaCl e o surfactante são interferentes na atividade fotocatalítica do ZnO.

No próximo item, são apresentados os resultados dos testes empregando os catalisadores sintetizados de Nd/ZnO, com as características documentadas no item 4.1, para avaliar o efeito da impregnação de íons Nd³⁺ no ZnO na fotodegradação de RhB no efluente sintético.

4.5.3. Ensaios de adsorção e fotocatálise com Nd/ZnO utilizando efluente sintético

Neste item, encontram-se os resultados referentes aos catalisadores de Nd/ZnO aplicados no tratamento fotocatalítico do corante RhB no efluente sintético 2 (Tabela 24 e nota da Tabela 16), seguindo o procedimento experimental do item 3.4. Foi também avaliada a remoção de cor do corante amarelo 4GL presente neste efluente.

A Figura 26 mostra as curvas obtidas por espectrofotometria durante o ensaio de adsorção, enquanto a quantificação da remoção dos corantes RhB e 4GL estão na Tabela 24. Para fins de comparação, os resultados anteriormente obtidos com o efluente 1 na adsorção com ZnO também são mostrados na Tabela 24.

Tabela 23 – Quantificação por espectrofotometria UV-Vis da remoção dos corantes RhB e 4GL por adsorção e fotocatálise com ZnO no efluente sintético sem o surfactante lauril sulfato de sódio

Amostra	Absorbância em 425 nm	Absorbância em 564 nm	Concentração 4GL (mg·L ⁻¹) ¹	Concentração RhB (mg·L ⁻¹) ²	Remoção de 4GL (%)	Remoção de RhB (%)
Efluente sintético sem surfactante	1,2	2,2	80	13	-	-
Adsorção com ZnO	1,1	2,2	73	13	9	0
Fotocatálise com ZnO	0,3	0,5	19	3	76	77

Nota: ¹ Valores obtidos a partir do gráfico da Figura 25, calculados pelas curvas analíticas de 4GL (Figura D, Apêndice D).

² Valores obtidos a partir do gráfico da Figura 25, calculados pelas curvas analíticas de RhB (Figura B, Apêndice C). Fonte: Autor, 2024. Figura 26 – Resultados dos ensaios de adsorção dos corantes RhB e 4GL em efluente sintético com Nd/ZnO



Fonte: Autor, 2024.

Pelos resultados, observou-se que a absorbância de RhB (564 nm) não foi alterada por nenhum dos catalisadores de Nd/ZnO empregados durante o ensaio de adsorção, mantendo a concentração inicial de RhB em cerca de 10 mg·L⁻¹. No caso do corante amarelo 4GL, os dois catalisadores de Nd/ZnO adsorveram 19% da concentração inicial (Tabela 24) do corante no efluente 2, um resultado superior ao do ZnO (8%) com o efluente 1.

Isso corrobora com resultados anteriores (item 4.5.2.1), nos quais se observou uma remoção mais efetiva do corante 4GL em comparação ao corante RhB, durante o ensaio de adsorção com ZnO, possivelmente devido a uma maior afinidade de 4GL com a superfície do ZnO.

Assim, a dispersão de Nd na superfície do ZnO pelo método de impregnação conferiu uma melhora na capacidade de adsorção do catalisador em relação ao 4GL, porém não ultrapassou 19% de remoção deste corante. Por ser um corante de natureza aniônica (Kousar *et al.*, 2022), a afinidade do 4GL com o ZnO puro é naturalmente favorável, uma vez que o pH natural do efluente sintético (pH = 5,5; Tabela 16) encontra-se abaixo do ponto isoelétrico do ZnO (PIE = 8,6; item 4.1.8). Em outras palavras, a superfície do ZnO puro neste pH indica uma carga superficial positiva, tornando a adsorção de 4GL mais efetiva (Nascimento *et al.*, 2020).

Amostra	Absorbância em 425 nm	Absorbância em 564 nm	Concentração 4GL (mg·L ⁻¹)	Concentração RhB (mg·L ⁻¹)	Remoção de 4GL (%)	Remoção de RhB (%)
Efluente sintético 1 (Tabela 19)	1,1	1,6	72	9,9	-	-
Adsorção com ZnO	1,0	1,6	66	9,9	8	0
Efluente sintético 2	1,1	1,6	73 ¹	9,9 ²	-	-
Nd(0,1%)/ZnO	0,9	1,6	59 ¹	9,9 ²	19	0
Nd(0,5%)/ZnO	0,9	1,6	59 ¹	9,9 ²	19	0

Tabela 24 - Quantificação por espectrofotometria UV-Vis da remoção dos corantes RhB e 4GL no efluente sintético por adsorção com Nd/ZnO

Nota: ¹ Valores obtidos a partir do gráfico da Figura 26, calculados pelas curvas analíticas de 4GL (Figura D, Apêndice D). ² Valores obtidos a partir do gráfico da Figura 26, calculados pelas curvas analíticas de RhB (Figura B, Apêndice C).

² Valores obtidos a partir do gráfico da Figura 26, calculados pelas curvas analíticas de RhB (Figura B, Apêndice C) Fonte: Autor, 2024. A etapa do tratamento do efluente sintético por fotocatálise, utilizando os catalisadores Nd/ZnO, é discutida a seguir. Os gráficos espectrofotométricos estão apresentados na Figura 27. Na Tabela 25 encontram-se as porcentagens de remoção dos corantes RhB e 4GL por fotocatálise. Assim como no caso anterior, para avaliar o efeito da impregnação do Nd sobre ZnO, os resultados obtidos por tratamento fotocatalítico do efluente 1 com o ZnO também aparecem na Tabela 25.

Figura 27 – Resultados dos ensaios de fotocatálise do corante RhB e 4GL em efluente sintético com Nd/ZnO



Fonte: Autor, 2024.

As amostras de efluente tratadas pelos dois catalisadores de Nd/ZnO não apresentaram uma porcentagem de remoção de RhB satisfatória, sendo somente 7% do corante removido após 150 min do ensaio fotocatalítico, menos da metade da porcentagem removida de RhB, pelo ZnO (19%) aplicado no efluente sintético 1.

No caso do 4GL, sua remoção foi mais efetiva durante a etapa de fotocatálise com o catalisador Nd(0,1%)/ZnO (47%) quando se compara aos resultados obtidos com o Nd(0,5%) (37%), e com o ZnO que removeu 36% deste corante no efluente 1.

Desse modo, a impregnação de neodímio no ZnO teve efeito aquém do desejável na descoloração de RhB por fotocatálise, e conferiu uma pequena melhora fotocatalítica na remoção de 4GL usando o Nd(0,1%)/ZnO no efluente sintético nas condições experimentais estudadas.

Tabela 25 - Quantificação por espectrofotometria UV-Vis da remoção dos corantes RhB e 4GL do efluente sintético tratado por fotocatálise com Nd/ZnO

Amostra	Absorbância em 425 nm	Absorbância em 564 nm	Concentração 4GL (mg·L ⁻¹)	Concentração RhB (mg·L ⁻¹)	Remoção de 4GL (%)	Remoção de RhB (%)
Efluente sintético 1 (Tabela 19)	1,1	1,6	72	9,9	-	-
Fotocatálise com ZnO	0,7	1,3	46	8,0	36	19
Efluente sintético 2	1,1	1,6	73 ¹	9,9 ²	-	-
Nd(0,1%)/ZnO	0,6	1,5	39 ¹	9,2 ²	47	7
Nd(0,5%)/ZnO	0,7	1,5	46 ¹	9,2 ²	37	7

Nota:

 ¹ Valores obtidos a partir do gráfico da Figura 27, calculados pelas curvas analíticas de 4GL (Figura D, Apêndice D).
² Valores obtidos a partir do gráfico da Figura 27, calculados pelas curvas analíticas de RhB (Figura B, Apêndice C). Fonte: Autor, 2024.

Com relação à carga orgânica, os valores de DQO são apresentados na Tabela 26 para os catalisadores ZnO, Nd(0,1%)/ZnO e Nd(0,5%)/ZnO (45 min de adsorção e 150 min de fotocatálise).

Tabela 26 – Quantificação da redução de DQO das amostras de efluente sintético após tratamento por fotocatálise com ZnO e Nd/ZnO

Amostra	$DQO (mg O_2 \cdot L^{-1})$	Redução de DQO (%)
Efluente sintético 1	2128	-
(Tabela 19)	1401	20
ZnO	1481	30
Efluente sintético 2	2171	-
Nd(0,1%)/ZnO	1086	50
Nd(0,5%)/ZnO	1224	44

Fonte: Autor, 2024.

A análise de DQO mostrou que Nd(0,1%)/ZnO e Nd(0,5%)/ZnO conseguiram uma redução de carga orgânica presente no efluente sintético maior, comparada à obtida pelo ZnO, uma vez que este conseguiu reduzir em 30% a DQO, enquanto Nd(0,1%)/ZnO e Nd(0,5%)/ZnO reduziram-na em 50% e 44%, respectivamente.

Esses resultados levam a crer que o ZnO e os catalisadores de Nd/ZnO, principalmente o de 0,1% Nd, conseguiram remover parcialmente os outros componentes orgânicos sintéticos (amido, surfactante), que constituíam os efluentes, além dos corantes 4GL e RhB.

Com relação à degradação dos corantes, Silva (2016) teve problemas em fotodegradar os corantes Vermelho Intracon CD-3SR, Amarelo Reactron 4GL e Marinho Intracon US-B Ultra no efluente sintético proposto usando ZnO. O autor relatou que o ZnO (0,6 mg·L^{-1,} em 250 mL de amostra) apresentava performance catalítica muito baixa no tratamento fotocatalítico do efluente sintético, conseguindo reduzir a cor da amostra em torno de 9% e o COT em 1,3%. Nos efluentes sintéticos sem surfactante e amido, o autor obteve melhor desempenho na degradação dos corantes estudados e redução da carga orgânica em 82,3% e 31,8%, respectivamente. No tratamento fotocatalítico de um efluente real, o autor obteve uma baixa remoção de cor (0,5%), e a redução de COT foi de 9,7%, ao empregar o ZnO após 2h de reação sob UV.

Comparando esses resultados com os obtidos no presente estudo, onde se usou 0,9 mg·L⁻ ¹ de catalisador em 250 mL de amostra, pode-se concluir que as condições experimentais para o tratamento fotocatalítico do efluente sintético com ZnO e Nd(0,1%)/ZnO foram mais favoráveis na degradação da carga orgânica presente no efluente sintético pela considerável porcentagem de redução da DQO e de remoção de cor dos corantes 4GL e RhB.

Nos estudos de Braga (2018), a aplicação do Fe/TiO₂ sob UV-Vis no tratamento de dois efluentes reais oriundos de diferentes indústrias têxteis, nas condições experimentais otimizadas (Tabela 12, item 3.4), resultou na remoção de cor de 37% e 45% para cada uma das amostras de efluente real. O autor reportou também a remoção de matéria orgânica para a amostra que teve 45% de remoção de cor, sendo 24% de redução de COT e 25% de redução na DQO.

Neste estudo, o autor ainda avaliou o tratamento do efluente real por fotocatálise com o biológico empregando lodo ativado. Observou-se que o tratamento fotocatalítico (150 min) combinado com o processo biológico aeróbio (72 h) teve redução expressiva de 72% na remoção de cor, 78% na remoção de COT e 84% na redução de DQO. Apesar do tratamento combinado ter apresentado bons resultados, reportou-se que a amostra final mostrava coloração levemente rosada, sendo atribuída à presença persistente da Rodamina B. Em contrapartida, no presente estudo, as amostras de efluente sintético, após o tratamento por fotocatálise no UV-Vis com ZnO, Nd(0,1%)/ZnO e Nd(0,5%)/ZnO, ainda apresentavam coloração intensa pela presença dos corantes RhB e 4GL

Isso mostra que os interferentes presentes, tanto nos efluentes sintéticos do presente estudo, quanto no efluente real estudado por Braga (2018), tiveram influência negativa na capacidade de degradação do RhB pelos catalisadores utilizados, corroborando com os resultados apresentados nos itens 4.4. e 4.5.

Portanto, os ensaios com os efluentes sintéticos do presente estudo mostraram que a impregnação de Nd na superfície do ZnO aparentemente não foi capaz de melhorar a atividade fotocatalítica do ZnO em degradar o corante RhB, em uma matriz aquosa com os interferentes propostos. Porém, percebeu-se uma redução favorável do 4GL ao empregar o ZnO com teor de 0,1% de Nd, assim como na redução de DQO, nas condições experimentais estudadas.

No próximo item, são apresentados os resultados dos testes empregando os catalisadores de Nd/ZnO, para avaliar o efeito da impregnação de íons Nd³⁺ no ZnO na fotodegradação da solução aquosa contendo somente o RhB, em virtude da baixa remoção deste no efluente sintético.

4.6. Ensaio de adsorção e fotocatálise em soluções de RhB com Nd/ZnO

Os catalisadores de Nd/ZnO foram testados em uma solução aquosa contendo 5 mg·L⁻¹ do corante RhB, em condições idênticas às utilizadas nos ensaios com ZnO (item 4.4.1.).

Os resultados dos testes de adsorção de RhB na presença dos catalisadores de Nd/ZnO são mostrados na Figura 28.

Figura 28 – Resultados dos ensaios de adsorção do corante RhB em solução aquosa com Nd/ZnO



Fonte: Autor, 2024.

Observou-se que os catalisadores de Nd/ZnO não conseguiram remover o corante RhB da solução aquosa após 30 min de adsorção, resultado distinto do observado no ensaio com ZnO (Figura 18 e Tabela 17) que havia removido 17% do RhB da solução aquosa de mesma concentração. Portanto, a impregnação do ZnO com Nd foi prejudicial na sua capacidade de adsorção do RhB.

Pela caracterização textural, pôde-se observar que a característica de baixa área específica se manteve praticamente constante $(2-3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ comparado ao ZnO puro (Tabela 15).

Um catalisador de alta área específica pode facilitar a adsorção das moléculas de poluente presentes na matriz de uma amostra aquosa, melhorando o desempenho de fotodegradação do componente, como observado por Alam *et al.*(2018). O autor reportou que o Nd(1,0%)/ZnO, sintetizado pela rota sol-gel, apresentou características texturais (140 m²·g⁻¹ e 4,1 nm) favoráveis à adsorção de RhB em solução aquosa após 15 min, comparando com

outros catalisadores de X(1,0%)/ZnO (X = La, Dy, Sm), partindo do ZnO puro com 30 m²·g⁻¹ e 3,6 nm. Durante o ensaio, o Nd(1,0%)/ZnO havia removido 20% de RhB por adsorção, utilizando 2g L⁻¹ de catalisador para tratar 180 mL da solução aquosa de 10 mg·L⁻¹ RhB, enquanto o ZnO puro havia removido 10% sob as mesmas condições.

Existe uma relação entre capacidade de adsorção de uma molécula de corante que depende da estrutura química desta molécula (carga iônica, capacidade de ser hidrolisada) e as características do material adsorvente (cristalinidade, propriedades texturais) (Rápó; Tonk, 2021). Conclui-se que o diâmetro dos poros e a área específica do ZnO e dos catalisadores de Nd/ZnO estudados (Tabela 15, item 4.1.3) não foram favoráveis ao processo de adsorção das moléculas de RhB sobre os sítios ativos na superfície (Zhang *et al.*, 2016).

Quanto à carga da molécula do corante RhB em solução, Rao *et al.* (2020) e Setiawan *et al.* (2010) explicam que as conformações de RhB em solventes polares seriam: RhBH⁺ em pH 1,0 - 3,0; RhBH₂²⁺ em pH< 1,0; e *zwitterion* RhB[±] em pH > 4,0. Por isso, como o pH da solução de RhB era igual a 6,0 (Tabela 16), supõe-se que RhB estaria presente na sua forma *zwitterion*, que geralmente causa agregamento de suas moléculas, formando moléculas maiores de difícil adsorção, principalmente nos poros do ZnO por difusão (Abebe; Murthy; Amare, 2018; Chen *et al.*, 2019; Morais *et al.*, 2022), reforçando a discussão anterior.

Os resultados dos testes fotocatalíticos com a solução aquosa 5 mg·L⁻¹ de RhB, utilizando os mesmos catalisadores, são apresentados na Figura 29, com as quantificações da remoção de cor na Tabela 27. Os resultados do ZnO (do ensaio apresentado no item 4.4.1.) também foram colocados nestas tabelas para auxiliar na discussão.

Vale ressaltar que os resultados de DQO destas amostras, antes e após o tratamento por fotocatálise, ficaram abaixo do limite de quantificação da faixa da curva de calibração utilizada (mínimo de 90 mg·L⁻¹), conforme o procedimento experimental explicado no item 3.5.3.

Foi observado que o catalisador Nd(0,1%)/ZnO teve o mesmo desempenho favorável do ZnO na descoloração do RhB na solução isenta de outros interferentes, diferente dos resultados obtidos nos ensaios com o efluente sintético (item 4.5.3.). Ambos conseguiram reduzir em 100% a cor (Tabela 27) sob as mesmas condições experimentais aplicadas (Tabela 12, item 3.4). Por sua vez, o catalisador Nd(0,5%)/ZnO apresentou uma pequena queda no desempenho em degradar o RhB, conseguindo remover 90% da cor.

É comum encontrar estudos mostrando a mesma tendência observada no presente trabalho de que uma alta concentração de íon adicionado ao catalisador não necessariamente é sinônimo de melhor desempenho fotocatalítico.

Figura 29 – Resultados dos ensaios de fotocatálise do corante RhB e 4GL em solução aquosa com Nd/ZnO



Fonte: Autor, 2024.

Tabela 27 – Quantificação por espectrofotometria UV-Vis da remoção do corante RhB em solução aquosa por fotocatálise com Nd/ZnO

Amostra	Absorbância em	Concentração de RhB	Remoção de	
	564 nm	(mg ·L ⁻¹)	RhB (%)	
Solução RhB inicial	0,8	4,9	-	
ZnO	9.10-4	0	100	
Nd(0,1%)/ZnO	0,006	0	100	
Nd(0,5%)/ZnO	0,09	0,5	90	

Fonte: Autor, 2024.

Zhang *et al.* (2014) conseguiram, com Nd(4%)/ZnO, sintetizado por sol-gel, uma remoção de 93% do corante em 50 mL da solução de 25 mg·L⁻¹ do corante Vermelho Congo sob UV-Vis por 30 min. O catalisador com maior teor de Nd (5%) apresentou uma leve queda na sua eficiência, conseguindo degradar cerca de 89% do corante nestas condições experimentais. Gnanaprakasam, Sivakumar e Thirumarimurugan (2018) reportaram que Nd(2%)/ZnO, sintetizado por coprecipitação, promoveu 98% de degradação do corante Verde Brilhante (k=0,02 min⁻¹), após 180 min de tratamento fotocatalítico sob UV-Vis, em 100 mL

da solução de 10 mg·L⁻¹ de Verde Brilhante. Os teores de 3%, 4% e 5% de Nd apresentaram um desempenho pior, com 80 - 90 % de degradação do corante, apresentando constantes de velocidade menores (0,013 min⁻¹; 0,013 min⁻¹; 0,011 min⁻¹).

Zhang *et al.* (2014) e Gnanaprakasam, Sivakumar e Thirumarimurugan (2018) atribuíram essa queda de desempenho fotocatalítico à criação de uma barreira física na superfície do ZnO devido ao Nd, limitando o espaço físico necessário para a interação com as moléculas de corante; e também ao aumento da recombinação dos pares elétron-lacunas por fotoindução. Os autores explicam que o teor adequado de Nd, introduzido na rede do cristalito do ZnO, gera defeitos, como vacâncias de oxigênio (V_0^+), os quais promovem a absorção dos íons OH⁻ na superfície do ZnO com mais facilidade, causando o aprisionamento de buracos fotoinduzidos. Isso reduziria a recombinação dos pares elétron-lacuna, aumentando a eficiência fotocatalítica. Além disso, esses defeitos também promoveriam a interação entre os elétrons presentes nestas vacâncias com o O₂ dissolvido na solução, gerando os agentes oxidantes O₂⁻, HO₂· e OH⁻ que degradam as moléculas dos corantes orgânicos. No entanto, o teor de Nd acima do ideal reduziria o espaço de transferência de cargas entre as bandas de valência e de condução, favorecendo a recombinação das cargas fotogeradas devido à profundidade de penetração da luz exceder este espaço.

No estudo de Goodall *et al.* (2015), o catalisador de Nd(1,0%)/ZnO, sintetizado pela rota hidrotérmica, teve o melhor desempenho fotocatalítico em degradar 50 mL da solução de 12,8 mg·L⁻¹ do corante azul de metileno, obtendo uma constante de velocidade em torno de $15,5\cdot10^{-4}$ s⁻¹, enquanto o catalisador com 1,5% de teor de Nd apresentou uma constante de velocidade um pouco menor de $15\cdot10^{-4}$ s⁻¹. O autor usou a mesma explicação anterior para os efeitos do Nd,introduzido no cristalito do ZnO, sobre o desempenho fotocatalítico deste catalisador.

No presente trabalho, como a síntese de Nd/ZnO por impregnação não alterou a energia de *band gap*, conforme constatado pela análise de DRS/UV-Vis (item 4.1.6.), essa explicação não seria plausível uma vez que essa síntese não promoveu a inserção do Nd na rede do ZnO.

Assim, comparando o catalisador Nd(0,5%)/ZnO com Nd(0,1%)/ZnO conclui-se que o teor de Nd de 0,1% se mostrou mais favorável à fotodegradação do corante RhB em solução aquosa, sob radiação UV-Vis, apresentando o mesmo desempenho do ZnO dentro das condições experimentais estudadas.

As características texturais do ZnO, Nd(0,1%)/ZnO e Nd(0,5%)/ZnO mostraram que não houve modificações, uma vez que as áreas específicas estiveram abaixo do limite de precisão do equipamento de 10 m²/g. Além disso, a adição de Nd teve resultados desfavoráveis

à capacidade de adsorção das moléculas de RhB, que possivelmente estariam aglomeradas pela atração das suas moléculas na forma *zweitterion* no pH da solução aquosa estudada, causando uma barreira física das moléculas de RhB interagirem com a superfície do ZnO.

Diante do exposto, entende-se que a impregnação do Nd não beneficiou a atividade fotocatalítica do ZnO na degradação do corante RhB em solução aquosa.

CONCLUSÕES

A análise de adsorção/dessorção de N₂ indicou que não houve alteração significativa nas propriedades texturais com a impregnação do ZnO com Nd sendo materiais de baixa área específica (< 10 m²/g). A classificação das isotermas segundo critério BET foi do Tipo II, característico de material mesoporoso. Os valores exatos do diâmetro de poros, por mais que corroborem de que o material seja mesoporoso, foram comprometidos uma vez que o material tem a área específica abaixo da precisão do equipamento, tornando-os questionáveis.

A análise de DRX revelou que ambos os catalisadores Nd/ZnO mantiveram a estrutura hexagonal de wurtzita do ZnO, não se observando fases cristalinas extras.

Os resultados de DRS/UV-Vis mostraram que os catalisadores de Nd/ZnO praticamente mantiveram a energia de *band gap* do ZnO puro ($E_g = 3,19$), indicando que os catalisadores com Nd foram capazes de absorver energia e serem excitados na faixa de radiação UV, e confirmou que não houve a inserção do Nd na rede do ZnO.

O ZnO puro aplicado à fotocatálise do RhB em solução aquosa promoveu a remoção de cor em 100%, após 150 min de tratamento sob luz UV-Vis. Porém, a ação do catalisador sobre o RhB no efluente sintético foi reduzida drasticamente, tendo a intensidade de cor referente ao RhB diminuído em apenas 19% e a DQO em 30%.

No estudo de interferentes no efluente sintético, constatou-se que o NaCl, o lauril sulfato de sódio e o amido interferiam de forma negativa no desempenho do ZnO em fotodegradar as moléculas de RhB.

O emprego dos catalisadores Nd/ZnO em efluente sintético apresentou resultados de remoção de cor insignificantes para o RhB, comparado aos ensaios no qual havia apenas a Rodamina B, sem a presença de outro corante e aditivos. Nessa última situação, o Nd(0,1%)/ZnO conseguiu degradar o RhB de modo satisfatório, assim como o ZnO puro, reduzindo a cor em 100%, nas mesmas condições experimentais.

Concluiu-se, portanto, que a adição por impregnação úmida de 0,1% e 0,5%, em massa, de Nd ao ZnO não promoveu melhorias no desempenho fotocatalítico do ZnO em relação ao tratamento do efluente sintético proposto por fotocatálise no UV-Vis.

SUGESTÕES

Com base na revisão bibliográfica, nos resultados e conclusões deste estudo, sugere-se para trabalhos futuros no tratamento de efluente com corantes RhB, usando ZnO dopado com Nd ou outra terra rara:

- O uso de outro método de síntese para Nd/ZnO como coprecipitação, sol-gel ou síntese hidrotérmica;
- Realizar os ensaios de fotocatálise variando o pH da solução aquosa de RhB e do efluente sintético para observar a sua influência na degradação do corante;
- Realizar o teste de fotocatálise com Nd/ZnO utilizando efluente têxtil real;
- Realizar o teste de ecotoxicidade após o tratamento fotocatalítico;
- Estudar os mecanismos de interferência do amido, surfactante e NaCl sobre a fotocatálise de RhB pelo catalisador Nd/ZnO;
- Realizar estudo cinético da degradação fotocatalítica do corante RhB em solução aquosa e no efluente têxtil sintético.

REFERÊNCIAS

ABDULLAHI, S. S. *et al.* Simple Method For The Determination of Band Gap of a Nanopowdered Sample Using Kubelka Munk Theory. **Journal of the Nigerian Association of Mathematical Physics**, v. 35, n. August, p. 241–246, 2016. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/305810656. Acesso em: 12 ago. 2022.

ABEBE, B.; MURTHY, H. C. A.; AMARE, E. Summary on Adsorption and Photocatalysis for Pollutant Remediation: Mini Review. **Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences**, v. 08, n. 04, p. 225–255, 2018. Disponível em: http://www.scirp.org/journal/doi.aspx?DOI=10.4236/jeas.2018.84012. Acesso em: 01 ago. 2022.

ADAIR, J. H.; SUVACI, E.; SINDEL, J. Surface and Colloid Chemistry. *In*: Encyclopedia of materials: science and technology. [*s. l.*]: Elsevier, 2001. v. 3, p. 1–10. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B0080431526016223. Acesso em: 05 set. 2023.

AFTAB, S. *et al.* Highly Efficient Visible Light Active Doped ZnO Photocatalysts for the Treatment of Wastewater Contaminated with Dyes and Pathogens of Emerging Concern. **Nanomaterials**, v. 12, n. 3, p. 486, 2022. Disponível em: https://www.mdpi.com/2079-4991/12/3/486. Acesso em: 14 nov. 2022.

AHMAD, M. *et al.* Preparation of highly efficient Al-doped ZnO photocatalyst by combustion synthesis. **Current Applied Physics**, v. 13, n. 4, p. 697–704, 2013. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.cap.2012.11.008. Acesso em: 05 nov. 2022.

AHMED, T. *et al.* Evaluation of sizing parameters on cotton using the modified sizing agent. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 5, p. 100320, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100320. Acesso em: 20 nov. 2023.

AKIR, S. *et al.* Eco-friendly synthesis of ZnO nanoparticles with different morphologies and their visible light photocatalytic performance for the degradation of Rhodamine B. **Ceramics International**, v. 42, n. 8, p. 10259–10265, 2016. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.153. Acesso em: 10 dez. 2019.

AKPOMIE, K. G. *et al.* One-pot synthesis of zinc oxide nanoparticles via chemical precipitation for bromophenol blue adsorption and the antifungal activity against filamentous fungi. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, p. 1–17, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1038/s41598-021-87819-2. Acesso em: 7 ago. 2023.

ALAM, U. *et al.* Comparative photocatalytic activity of sol–gel derived rare earth metal (La, Nd, Sm and Dy)-doped ZnO photocatalysts for degradation of dyes. **RSC Advances**, v. 8, n. 31, p. 17582–17594, 2018. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1039/C8RA01638K. Acesso em: 18 set. 2021.

ALBITER, E. *et al.* Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Performance of ZnO–Graphene Nanocomposites: A Review. **Journal of Composites Science**, v. 5, n. 1, p. 4, 2020. Disponível em: https://www.mdpi.com/2504-477X/5/1/4. Acesso em: 24 jul. 2022.

AL-BURIAHI, A. K. *et al.* Elimination of rhodamine B from textile wastewater using nanoparticle photocatalysts: A review for sustainable approaches. **Chemosphere**, v. 287, n. P2, p. 132162, 2022. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132162. Acesso em: 21 nov. 2023.

ALHAMEDI, F. H.; RAUF, M. A.; ASHRAF, S. Salman. Degradation studies of Rhodamine B in the presence of UV/H2O2. **Desalination**, v. 239, n. 1–3, p. 159–166, 2009. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916409000319. Acesso em: 10 dez. 2019.

AL-MAMUN, M. R. *et al.* Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO2 photocatalysis in textile wastewater treatment: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 5, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103248. Acesso em: 21 jan. 2021.

AMBAYE, T. G.; HAGOS, K. Photocatalytic and biological oxidation treatment of real textile wastewater. **Nanotechnology for Environmental Engineering**, v. 5, n. 3, p. 1–11, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s41204-020-00094-w. Acesso em: 18 jul. 2022.

AMBIGADEVI, J. *et al.* Recent developments in photocatalytic remediation of textile effluent using semiconductor based nanostructured catalyst: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, p. 104881, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104881. Acesso em: 05 nov.2022.

APHA. **Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater**. 23rd ed. Washington: APHA, 2017.

ARAÚJO JÚNIOR, E. A. *et al.* Synthesis, growth mechanism, optical properties and catalytic activity of ZnO microcrystals obtained via hydrothermal processing. **RSC Advances**, v. 7, n. 39, p. 24263–24281, 2017. Disponível em: http://xlink.rsc.org/?DOI=C7RA03277C. Acesso em: 25 jan. 2023.

ARSHAD, M. *et al.* Influence of different solvents on portrayal and photocatalytic activity of tin-doped zinc oxide nanoparticles. **Journal of Molecular Liquids**, v. 260, p. 272–278, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.03.074. Acesso em: 14 nov. 2022.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO. **Perfil do Setor:** dados gerais do setor. [s. l.], 2020. Disponível em: https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor. Acesso em: 1 jun. 2020.

ATALAY, S.; ERSÖZ, G. Novel Catalysts in Advanced Oxidation of Organic Pollutants. Cham: Springer International Publishing, 2016. (SpringerBriefs in Molecular Science). Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-28950-2. Acesso em: 01 jun. 2020.

BABAJANI, N.; JAMSHIDI, S. Investigation of photocatalytic malachite green degradation by iridium doped zinc oxide nanoparticles: Application of response surface methodology. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 782, p. 533–544, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.164. Acesso em: 14 nov. 2022.

BALBOUL, B. A. A.; MYHOUB, A. Y. Z. The characterization of the formation course of neodymium oxide from different precursors: A study of thermal decomposition and combustion processes. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 89, n. 1, p. 95–101, 2010. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2010.06.003. Acesso em: 27 jul. 2023.

BANCO MUNDIAL. **How much do our wardrobes cost to the Environment?**. 2019. Disponível em: https://www.worldbank.org/en/news/feature/2019/09/23/costo-moda-medio-ambiente. Acesso em: 10 out. 2022.

BARUAH, S.; DUTTA, J. Hydrothermal growth of ZnO nanostructures. Science and Technology of Advanced Materials, v. 10, n. 1, p. 013001, 2009. Disponível em: http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1088/1468-6996/10/1/013001. Acesso em: 22 jun. 2020.

BASAVARAJAPPA, P. S. *et al.* Recent progress in metal-doped TiO2, non-metal doped/codoped TiO2 and TiO2 nanostructured hybrids for enhanced photocatalysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 13, p. 7764–7778, 2020. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319919328848. Acesso em: 10 dez. 2019.

BELTRAME, L. T. C. Sistemas microemulsionados aplicados à remoção da cor de efluentes têxteis. 2006. 184 f. - Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. **Química Nova**, [s. l.], v. 25, n. 3, p. 470–476, 2002. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010040422002000300022&lng=pt & nrm=iso&tlng=pt. Acesso em: 08 jun. 2020.

BOER, S. *et al.* Benchmarking tertiary water treatments for the removal of micropollutants and pathogens based on operational and sustainability criteria. **Journal of Water Process Engineering**, v. 46, n. October 2021, p. 102587, 2022. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214714422000307. Acesso em: 01 nov. 2022.

BÖER, K. W.; POHL, U. W. Deep-Level Centers. In: Semiconductor Physics. Cham: SpringerInternationalPublishing,2018.p.731–779.Disponívelem:http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-69150-3_19.Acesso em:17 dez. 2022.

BRAGA, K. L. **Tratamento de efluente têxtil empregando o processo fotocatalítico combinado com o biológico**. 2018. 100 f. - Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

BRUNO, F. S. A quarta revolução industrial do setor têxtil e de confecção: a visão de futuro para 2030. 1. ed. São Paulo: Estação das Letras e Cores, 2017.

CAROFIGLIO, M. *et al.* Doped Zinc Oxide Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Potential Use in Nanomedicine. **Applied Sciences**, v. 10, n. 15, p. 5194, 2020. Disponível em: https://www.mdpi.com/2076-3417/10/15/5194. Acesso em: 13 nov. 2022.

CARREIRA, M. F. Sistemas de tratamento de efluentes têxteis - Análise Comparativa entre as tecnologias usadas no Brasil e na península ibérica. 2006. 675 f. - Tese (Doutorado em Engenharia de Produção) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

CERETTA, M. B. *et al.* Biological degradation coupled to photocatalysis by ZnO/polypyrrole composite for the treatment of real textile wastewater. **Journal of Water Process Engineering**, v. 35, n. February, p. 101230, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101230. Acesso em: 19 jun. 2020.

CHEN, X. *et al.* Effective removal of methyl orange and rhodamine B from aqueous solution using furfural industrial processing waste: Furfural residue as an eco-friendly biosorbent. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 583, n. September, p. 123976, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123976. Acesso em: 18 abril. 2023.

CHENG, Y.; TSAI, T. Pharmacokinetics and Biodistribution of the Illegal Food Colorant Rhodamine B in Rats. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 65, n. 5, p. 1078–1085, 2017. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jafc.6b04975. Acesso em: 26 ago. 2020.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA. **O setor têxtil e de confecção e os desafios da sustentabilidade**. Brasília, 2017. 102 p. Relatório técnico. Disponível em: https://bucket-gw-cni-static-cms-si.s3.amazonaws.com/media/filer_public/bb/6f/bb6fdd8d-8201-41ca-981d-deef4f58461f/abit.pdf. Acesso em: 10 dez. 2019.

CORONADO, J. M. A Historical Introduction to Photocatalysis. *In*: **Green Energy and Technology**. Londres: Springer, London, 2013. v. 71, p. 1–4. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/978-1-4471-5061-9_1. Acesso em: 17 jul. 2022.

COSTA, S. I. G. *et al.* Synthesis and characterization of Nd(OH)3-ZnO composites for application in photocatalysis and disinfection. **Chemical Engineering Journal**, v. 392, n. August, p. 123737, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123737. Acesso em: 10 ago. 2020.

DAKSH, D.; AGRAWAL, Y. K. Rare Earth-Doped Zinc Oxide Nanostructures: A Review. **Reviews in Nanoscience and Nanotechnology**, v. 5, n. 1, p. 1–27, 2016. Disponível em: http://openurl.ingenta.com/content/xref?genre=article&issn=2157-9369&volume=5&issue=1&spage=1. Acesso em: 21 nov. 2021.

DAVIS, M. L.; CORNWELL, D. A. Introduction to Environmental Engineering. 4th. ed. Nova York: Mc Graw-Hill, 2008.

DENG, D. *et al.* Textiles Wastewater Treatment. **Water Environment Research**, v. 90, n. 10, p. 1648–1662, 2018. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.2175/106143018X15289915807353. Acesso em: 21 nov. 2022.

DENG, Y.; ZHAO, R. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. **Current Pollution Reports**, v. 1, n. 3, p. 167–176, 2015. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/s40726-015-0015-z. Acesso em: 01/06/2020.

DUARTE, E. T. F. M. *et al.* Construção e estudos de performance de um reator fotoquímico tipo CPC. **Química Nova**, [s. l.], v. 28, n. 5, p. 921–926, 2005. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422005000500033&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt. Acesso em: 06 nov. 2022.

EBRAHIMI, R. *et al.* Effects of doping zinc oxide nanoparticles with transition metals (Ag, Cu, Mn) on photocatalytic degradation of Direct Blue 15 dye under UV and visible light irradiation. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 17, n. 1, p. 479–492, 2019. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/s40201-019-00366-x. Acesso em: 14 nov. 2022.

ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA. Mineral commodity summaries 2022, U.S Geological Survey. [S. l.: s. n.], 2022, p 2. **Relatório técnico**. Disponível em: https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2021/mcs2021-rare-earths.pdf. Acesso em: 15 jul. 2022.

ETSHINDO, L. A. **Síntese de filmes compósitos de TiO2 e quitosana para aplicação em processos de fotodegradação Rio de Janeiro**. 2019. 137 f. - Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2019.

EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY. Industrial wastewater treatment - pressures on Europe's environment. Copenhagen: [s. n.], n. 23, p. 70, 2018. Disponível em: https://www.eea.europa.eu/publications/industrial-waste-water-treatment-pressures%0Ahttp://files/558/Rapport EEA Industrial wastewater treatment – pressures on Europe's environment.pdf. Acesso em: 21 nov. 2021.

FARAGO, A. **The Textile Industry During the Industrial Revolution**, 2017. Disponível em: https://globaledge.msu.edu/blog/post/54483/the-textile-industry-during-the-industrialrevolution. Acesso em: 30 abr. 2020. Acesso em: 01 maio 2020.

GAO, W. *et al.* Occurrence of rhodamine B contamination in capsicum caused by agricultural materials during the vegetation process. **Food Chemistry**, v. 205, p. 106–111, 2016. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.03.009. Acesso em: 24 jul. 2022.

GENG, J.; GU, F.; CHANG, J. Fabrication of magnetic lignosulfonate using ultrasonic-assisted in situ synthesis for efficient removal of Cr(VI) and Rhodamine B from wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 375, n. March, p. 174–181, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.04.086. Acesso em: 06 jun. 2020.

GESSNER, T.; MAYER, U. Triarylmethane and Diarylmethane Dyes. *In*: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. [*s. l.*]: Wiley, 2000. v. 37, p. 54. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a27_179. Acesso em: 24 jul. 2022.

GIRISH KUMAR, S.; KAVITHA, R. Lanthanide ions doped ZnO based photocatalysts. **Separation and Purification Technology**, v. 274, n. April, p. 118853, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118853. Acesso em: 21 nov. 2022.

GLAZE, W. H.; KANG, J.; CHAPIN, D. H. The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. **Ozone**: Science & Engineering, v. 9, n. 4, p. 335–352, 1987. Disponível em: http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01919518708552148. Acesso em: 17 jul. 2022.

GNANAPRAKASAM, A. J.; SIVAKUMAR, V. M.; THIRUMARIMURUGAN, M. Investigation of Photocatalytic Activity of Nd-Doped ZnO Nanoparticles Using Brilliant Green Dye: Synthesis and Characterization. **Iran. J. Chem. Chem. Eng.**, v. 37, n. 2, p. 61–71, 2018. Acesso em: 01 jun. 2020.

GOODALL, J. B. M. *et al.* Structure–Property–Composition Relationships in Doped Zinc Oxides: Enhanced Photocatalytic Activity with Rare Earth Dopants. **ACS Combinatorial Science**, v. 17, n. 2, p. 100–112, 2015. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/co500109f. Acesso em: 05 jun. 2020.

GOSWAMI, M. Enhancement of photocatalytic activity of synthesized Cobalt doped Zinc Oxide nanoparticles under visible light irradiation. **Optical Materials**, v. 109, n. September, p. 110400, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110400. Acesso em: 14 nov. 2022.

GUERRA, W. N. A. Descoloração e Mineralização de Corantes Reativos por Processo Fotocatalítico Utilizando ZnO e Radiação UV. 2009. 105 f. - Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2009.

GUSENBAUER, M.; HADDAWAY, N. R. Which academic search systems are suitable for systematic reviews or meta-analyses? Evaluating retrieval qualities of Google Scholar, PubMed, and 26 other resources. **Research Synthesis Methods**, v. 11, n. 2, p. 181–217, 2020. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jrsm.1378. Acesso em: 14 mar. 2022.

HABEEB ALSHAMSI, H. A.; HUSSEIN, B. S. Hydrothermal Preparation of Silver Doping Zinc Oxide Nanoparticles: Studys, Characterization and Photocatalytic Activity. **Oriental Journal of Chemistry**, v. 34, n. 4, p. 1898–1907, 2018. Disponível em: http://www.orientjchem.org/vol34no4/hydrothermal-preparation-of-silver-doping-zinc-oxide-nanoparticles-study-the-characterization-and-photocatalytic-activity/. Acesso em: 14 nov. 2022.

HAIDER, A. J.; JABBAR, A. A.; ALI, G. A. A review of Pure and Doped ZnO Nanostructure Production and its Optical Properties Using Pulsed Laser Deposition Technique. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1795, n. 1, p. 012015, 2021. Disponível em: https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1795/1/012015. Acesso em: 21 fev. 2023.

HERRMANN, J.-M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 115–129, 1999. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586199001078. Acesso em: 19 ago. 2020.

HOLKAR, C. R. *et al.* A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 351–366, 2016. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.090. Acesso em: 01 jun. 2020.

HUANG, F.; YAN, A.; ZHAO, H. Influences of Doping on Photocatalytic Properties of TiO2 Photocatalyst. *In*: **Semiconductor photocatalysis - materials, mechanisms and applications**. [*s. l.*]: InTech, 2016. Disponível em: http://www.intechopen.com/books/semiconductor-photocatalysis-materials-mechanisms-and-applications/influences-of-doping-on-photocatalytic-properties-of-tio2-photocatalyst. Acesso em: 13 jun. 2020.

ISARI, A. A. *et al.* Photocatalytic degradation of rhodamine B and real textile wastewater using Fe-doped TiO 2 anchored on reduced graphene oxide (Fe-TiO 2 /rGO): Characterization and feasibility, mechanism and pathway studies. **Applied Surface Science**, v. 462, p. 549–564, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.133. Acesso em: 05 jun. 2020.

ISMAIL, M. A. *et al.* ZnO nanoparticles: Surface and X-ray profile analysis. **Journal of Ovonic Research**, v. 14, n. 5, p. 381–393, 2018. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/328026905. Acesso em: 17 set. 2022.

JAIN, R. *et al.* Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments. **Journal of Environmental Management**, v. 85, n. 4, p. 956–964, 2007. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301479706003483. Acesso em: 06 jun. 2020.

JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C. G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. **Reports on Progress in Physics**, v. 72, n. 12, p. 126501, 2009. Disponível em: https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0034-4885/72/12/126501. Acesso em: 12 ago. 2022.

JAYARAMBABU, N. *et al.* Germination and growth characteristics of mungbean seeds (Vigna radiata L.) affected by synthesized zinc oxide nanoparticles. **International Journal of Current Engineering and Technology**, v. 4, n. 5, p. 2347–5161, 2014. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/301541664%0AGermination. Acesso em: 06 ago. 2022.

JO, W.-K.; TAYADE, R. J. Recent developments in photocatalytic dye degradation upon irradiation with energy-efficient light emitting diodes. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 35, n.

11, p. 1781–1792, 2014. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60205-9. Acesso em: 16 jun. 2020.

JONES, F. *et al.* Thermal Stability of Zinc Compounds. **Energy & Fuels**, v. 27, n. 10, p. 5663–5669, 2013. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef400505u. Acesso em: 25 jan. 2023.

JUDD, S.; JEFFERSON, B. The textile industry. *In*: **Membranes for industrial wastewater recovery and re-use**. [*s*. *l*.]: Elsevier Science, 2003. p. 132–158. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781856173896500060. Acesso em: 15 jul. 2022.

KALIKERI, S.; SHETTY KODIALBAIL, V. Solar light-driven photocatalysis using mixedphase bismuth ferrite (BiFeO3/Bi25FeO40) nanoparticles for remediation of dye-contaminated water: kinetics and comparison with artificial UV and visible light-mediated photocatalysis. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 14, p. 13881–13893, 2018. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/s11356-018-1291-0. Acesso em: 02 jun. 2020.

KANT, R. Textile dyeing industry an environmental hazard.Natural Science, v. 04, n. 01, p.22-26,2012.Disponívelem:http://www.scirp.org/journal/doi.aspx?DOI=10.4236/ns.2012.41004.Acesso em: 22 jun. 2020.

KHAN, U. *et al.* Comparative photocatalytic performance and therapeutic applications of zinc oxide (ZnO) and neodymium-doped zinc oxide (Nd–ZnO) nanocatalysts against Acid Yellow-3 dye: kinetic and thermodynamic study of the reaction and effect of various parameters. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 33, n. 5, p. 2781–2800, 2022. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s10854-021-07483-0. Acesso em: 06 ago. 2022.

KHEZAMI, L. *et al.* Adsorption and photocatalytic degradation of malachite green by vanadium doped zinc oxide nanoparticles. **Water Science and Technology**, v. 73, n. 4, p. 881–889, 2016. Disponível em: https://iwaponline.com/wst/article/73/4/881/20365/Adsorption-and-photocatalytic-degradation-of. Acesso em: 14 nov. 2022.

KLINGSHIRN, C. ZnO: From basics towards applications.Physica status solidi (b), v. 244,n.9,p.3027–3073,2007.Disponívelem:https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pssb.200743072.Acesso em: 22 jun. 2020.

KOTHANDAM, R. K.; JAYAVEL, R.; GUPTA, S. Zinc oxide (ZnO) nanoparticles for enhancement of fastness properties in cationic finishing. **Journal of the American Leather Chemists Association**, v. 112, n. 5, p. 162–167, 2017. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/317100635_Zinc_Oxide_ZnO_Nanoparticles_for_E nhancement_of_Fastness_Properties_in_Cationic_Finishing. Acesso em: 15 jul. 2022.

KOUSAR, T. *et al.* SnO2/UV/H2O2 and TiO2/UV/H2O2 Efficiency for the Degradation of Reactive Yellow 160A: By-Product Distribution, Cytotoxicity and Mutagenicity Evaluation. **Catalysts**, v. 12, n. 5, p. 553, 2022. Disponível em: https://www.mdpi.com/2073-4344/12/5/553. Acesso em: 16 jun. 2023.

KUDO, A.; MISEKI, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. **Chem. Soc. Rev.**, v. 38, n. 1, p. 253–278, 2009. Disponível em: http://xlink.rsc.org/?DOI=B800489G. Acesso em: 06 jun. 2020.

KUMAR, T. K. M. P.; KUMAR, S. K. Ashok. Visible-light-induced degradation of rhodamine B by nanosized Ag2S-ZnS loaded on cellulose. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 18, n. 1, p. 148–154, 2019. Disponível em: https://link.springer.com/10.1039/c8pp00330k. Acesso em: 21 nov. 2023.

KUMAR, S.; SAHARE, P. D. Nd-doped ZnO as a multifunctional nanomaterial. **Journal of Rare Earths**, v. 30, n. 8, p. 761–768, 2012. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60126-4. Acesso em: 24 jul. 2022.

LEOFANTI, G. *et al.* Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, v. 41, n. 1– 3, p. 207–219, 1998. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586198000509. Acesso em: 04 ago. 2023.

LEWIS, Richard J. **Hawley's Condensed Chemical Dictionary**. New Jersey: Wiley, 2007. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9780470114735.

LI, J. *et al.* ZnO Meso-Mechano-Thermo Physical Chemistry. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 5, p. 2833–2852, 2012. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr200428m. Acesso em: 22 jun. 2020.

LI, Y. L. *et al.* Synthesis and Characterization of Rhodamine B-ethylenediamine-hyaluronan Acid as Potential Biological Functional Materials. **IOP Conference Series**: Materials Science and Engineering, v. 359, n. 1, p. 012040, 2018. Disponível em: https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/359/1/012040. Acesso em: 21 maio 2023.

LONG, Z. *et al.* Historical development and prospects of photocatalysts for pollutant removal in water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 395, n. April, p. 122599, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122599. Acesso em: 24 jul. 2022.

LÓPEZ, M. J. *et al.* Decolorization of industrial dyes by ligninolytic microorganisms isolated from composting environment. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 40, n. 1, p. 42–45, 2006. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141022906002262. Acesso em: 01 jun. 2020.

MARONEZE, M. M. *et al.* A tecnologia de remoção de fósforo: Gerenciamento do elemento em resíduos industriais. **Revista Ambiente e Água**, v. 9, n. 3, p. 445–458, 2014. Acesso em: 01 jun. 2020.

MARSALEK, R. Particle Size and Zeta Potential of ZnO. **APCBEE Procedia**, v. 9, p. 13–17, 2014. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.apcbee.2014.01.003. Acesso em: 4 jul. 2023.

MÁYNEZ-NAVARRO, O. D.; SÁNCHEZ-SALAS, J. L. Focus on Zinc Oxide as a Photocatalytic Material for Water Treatment. **Int J Biodegrad**, v. 106, n. January, 2018. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/329160918. Acesso em: 21 fev. 2020.

MENDES JUNIOR, B. O. A indústria têxtil no Nordeste, norte de Minas e norte do Espírito santo – contextualização e perspectivas. n. 4. Nordeste: Caderno Setorial ETENE – Banco do Nordeste, 2019, p. 1–17, v. 101. **Relatório técnico.**

MENKE, A. **Working Conditions in the Textile Industry**. 2017. globalEDGE. Disponível em: https://globaledge.msu.edu/blog/post/54484/working-conditions-in-the-textile-indust. Acesso em: 30 abr. 2020.

METCALF & EDDY INC. **Wastewater Engineering**: Treatment and Reuse. 4th. ed. [s. l.]: McGraw Hill Higher Education, 2002.

MIRZA, N. R. *et al.* A review of the textile wastewater treatment technologies with special focus on advanced oxidation processes (AOPs), membrane separation and integrated AOP-membrane processes. **Desalination and water treatment**, v. 206, p. 83–107, 2020. Disponível em: http://www.deswater.com/DWT_abstracts/vol_206/206_2020_83.pdf. Acesso em: 21 out. 2022.

MOGHADDAM, A. *et al.* Synthesis of ZnO nanoparticles and their optical properties. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 4, p. 247–257, 2009. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/242595994_Synthesis_of_ZnO_Nanoparticles_and_Electrodeposition_of_PolypyrroleZnO_Nanocomposite_Film. Acesso em: 30 jan. 2023.

MORAIS, E. B. de *et al.* Biossorção do corante Rodamina B por mesocarpo do coco do babaçu: estudo em batelada e em coluna. **Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais**, v. 13, n. 2, p. 90–103, 2022. Disponível em: https://www.sustenere.co/index.php/rica/article/view/7033. Acesso em: 18 abril 2023.

MORKOÇ, H.; ÖZGÜR, Ü. General Properties of ZnO. *In*: **Zinc oxide**. [*s*. *l*.]: Wiley, 2009. p. 1–76. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9783527623945.ch1. Acesso em: 15 out. 2019.

MUDD, G. *et al.* A general synthetic route to isomerically pure functionalized rhodamine dyes. **Methods and Applications in Fluorescence**, v. 3, n. 4, p. 045002, 2015. Disponível em: https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2050-6120/3/4/045002. Acesso: 05 jun. 2020.

MUTHUKUMARAN, S.; GOPALAKRISHNAN, R. Structural, FTIR and photoluminescence studies of Cu doped ZnO nanopowders by co-precipitation method. **Optical Materials**, v. 34, n. 11, p. 1946–1953, 2012. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2012.06.004. Acesso em: 13 out. 2022.

NACIRI, Y. *et al.* Facile synthesis, characterization and photocatalytic performance of Zn3(PO4)2 platelets toward photodegradation of Rhodamine B dye. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 2, p. 1840–1847, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.02.009. Acesso em: 21 nov. 2023.

NAIK, E. I. *et al.* Bright red luminescence emission of macroporous honeycomb-like Eu3+ iondoped ZnO nanoparticles developed by gel-combustion technique. **SN Applied Sciences**, v. 2, n. 5, p. 1–13, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s42452-020-2639-x. Acesso em: 15 jul. 2022.

NASCIMENTO, R. do *et al.* Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais. 2.ed. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2020.

NATARAJAN, T. S. *et al.* Study on UV-LED/TiO2 process for degradation of Rhodamine B dye. **Chemical Engineering Journal**, v. 169, n. 1–3, p. 126–134, 2011. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894711002750. Acesso em: 26 jan. 2023.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. **PubChem Compound Summary for CID 6694, Rhodamine B**. [s. l.], [s. d.]. Disponível em: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Rhodamine-B#section=Names-and-Identifiers. Acesso em: 21 jan. 2024. Acesso em: 21 jan. 2024. NGUYEN, L. T. T. *et al.* Preparation, Characterization and Photocatalytic Activity of La-Doped Zinc Oxide Nanoparticles. **Materials**, v. 12, n. 8, p. 1195, 2019. Disponível em: https://www.mdpi.com/1996-1944/12/8/1195. Acesso em: 14 nov. 2022.

NIDHEESH, P. V.; RAJAN, R. Removal of rhodamine B from a water medium using hydroxyl and sulphate radicals generated by iron loaded activated carbon. **RSC Advances**, v. 6, n. 7, p. 5330–5340, 2016. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1039/C5RA19987E. Acesso em: 04 jun. 2020.

OLIVEIRA, J. A. *et al.* Photoactivity of N-doped ZnO nanoparticles in oxidative and reductive reactions. **Applied Surface Science**, v. 433, p. 879–886, 2018. Acesso em: 10 dez. 2019.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J.A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. **Science of The Total Environment**, v. 409, n. 20, p. 4141–4166, 2011. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.08.061. 01 jun. 2020

ONG, C. B.; NG, L. Y; MOHAMMAD, A. W. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, n. August 2017, p. 536–551, 2018. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.020. Acesso em: 24 jul. 2022.

OPLATOWSKA-STACHOWIAK, M.; ELLIOTT, C. T. Food colors: Existing and emerging food safety concerns. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 57, n. 3, p. 524–548, 2017. Disponível em: https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10408398.2014.889652. Acesso em: 06 jun. 2020.

OUACHTAK, H. *et al.* Experimental and molecular dynamics simulation study on the adsorption of Rhodamine B dye on magnetic montmorillonite composite γ -Fe2O3@Mt. **Journal of Molecular Liquids**, v. 309, p. 113142, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113142. Acesso em: 27 jul. 2023.

PAGANINI, M. C. *et al.* New insight into zinc oxide doped with iron and its exploitation to pollutants abatement. **Catalysis Today**, v. 328, n. June 2018, p. 230–234, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.054. Acesso em: 10 fev. 2020.

PATEL, H.; VASHI, R. T. Characterization of Textile Wastewater. *In*: **Characterization and treatment of textile wastewater**. [*s*. *l*.]: Elsevier, 2015. v. 20, p. 21–71. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128023266000022. Acesso em: 04 jun. 2020.

PAŹDZIOR, K.; BILIŃSKA, L.; LEDAKOWICZ, S. A review of the existing and emerging technologies in the combination of AOPs and biological processes in industrial textile wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 376, p. 120597, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.12.057. 21 nov 2023.

PEARTON, S. J. *et al.* Recent progress in processing and properties of ZnO. **Superlattices and Microstructures**, v. 34, n. 1–2, p. 3–32, 2003. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0749603603000934. Acesso em: 22 jun. 2020.

PEIXOTO, F.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. Corantes têxteis: Uma revisão. **Holos**, Natal, v. 5, p. 98–106, 2013. Disponível em: https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=481548607009. Acesso em: 01 jun. 2020.

PRIMO, J. O. *et al.* Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles by Ecofriendly Routes: Adsorbent for Copper Removal From Wastewater. **Frontiers in Chemistry**, v. 8, n. November, p. 1–13, 2020. Disponível em: https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fchem.2020.571790/full. Acesso em: 05 set. 2023.

PRIYANKA; SRIVASTAVA, V. C. Photocatalytic Oxidation of Dye Bearing Wastewater by Iron Doped Zinc Oxide. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 50, p. 17790–17799, 2013. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie401973r. Acesso em: 22 set. 2023.

PUNNOOSE, A. *et al.* Cytotoxicity of ZnO Nanoparticles Can Be Tailored by Modifying Their Surface Structure: A Green Chemistry Approach for Safer Nanomaterials. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, n. 7, p. 1666–1673, 2014. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/sc500140x. Acesso em: 07 set. 2023.

QI, P. *et al.* Development of a rapid, simple and sensitive HPLC-FLD method for determination of rhodamine B in chili-containing products. **Food Chemistry**, v. 164, p. 98–103, 2014. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.05.036. Acesso em: 06 jun. 2020.

QUARTON, M.; SVORONOS, D. Crystallographic study of neodymium nitrate hexahydrate. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 42, n. 3, p. 325–327, 1982. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/002245968290010X. Acesso em: 12 ago. 2023.

QUEIROZ, M. T. A. *et al.* Reestruturação na forma do tratamento de efluentes têxteis: uma proposta embasada em fundamentos teóricos. **Gestão & Produção**, v. 26, n. 1, 2019. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-530X2019000100215&tlng=pt. Acesso em: 01 jun. 2020.

RAHMANI, A. R. *et al.* Application of the eco-friendly bio-anode for ammonium removal and power generation from wastewater in bio-electrochemical systems. **Journal of Cleaner Production**, v. 243, p. 118589, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118589. Acesso em: 04 nov. 2022.

RAJA, A. S. M. *et al.* Water requirement and sustainability of textile processing industries. Water in Textiles and Fashion, p. 155–173, 2019. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-102633-5.00009-9. Acesso em: 21 maio. 2023.

RAMELAN, A. H. *et al.* ZnO wide bandgap semiconductors preparation for optoelectronic devices. **IOP Conference Series**: Materials Science and Engineering, v. 176, n. 1, p. 012008, 2017. Disponível em: https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/176/1/012008. Acesso em: 12 ago. 2022.

RAO, W. *et al.* Zwitterionic dye rhodamine B (RhB) uptake on different types of clay minerals. **Applied Clay Science**, v. 197, n. March, p. 105790, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105790. Acesso em: 27 jul. 2023.

RÁPÓ, E.; TONK, S. Factors Affecting Synthetic Dye Adsorption; Desorption Studies: A Review of Results from the Last Five Years (2017–2021). **Molecules**, v. 26, n. 17, p. 5419, 2021. Disponível em: https://www.mdpi.com/1420-3049/26/17/5419. Acesso em: 19 set. 2023.

REZENDE, C. P.; SILVA, J. B. da; MOHALLEM, N. D. S. Influence of drying on the characteristics of zinc oxide nanoparticles. **Brazilian Journal of Physics**, v. 39, n. 1a, p. 248–251, 2009. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-97332009000200022&lng=en&nrm=iso&tlng=en. Acesso em: 13 set. 2023.

RODRIK, D. The Past, Present, and Future of Economic Growth. **Challenge**, v. 57, n. 3, p. 5–39, 2014. Disponível em: https://www.tandfonline.com/doi/full/10.2753/0577-5132570301. Acesso em: 01 jun. 2020.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. Adsorption by Powders and Porous Solids - Principles, Methodology and Applications. Marseille: Academic Press, 1999. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780125989206X50003. Acesso em: 25 jan. 2023.

ROY, B. *et al.* Effect of neodymium doping on structure, electrical and optical properties of nanocrystalline ZnO. **Materials Characterization**, v. 70, p. 1–7, 2012. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2012.04.015. Acesso em: 28 jul. 2022.
ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY. Sir William Perkin and the 150th anniversary of the Discovery of mauveine. [s. l.], 2006. Disponível em: https://www.rsc.org/Chemsoc/Activities/Perkin/2006/index_non_flash.html. Acesso em: 18 out. 2022.

RUEDA-MARQUEZ, J. J. *et al.* A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters. **Journal of Cleaner Production**, v. 258, p. 120694, 2020. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652620307411. Acesso em: 16 mar. 2022.

SABER, O.; EL-BROLOSSY, T. A.; AL JAAFARI, A. A. Improvement of Photocatalytic Degradation of Naphthol Green B Under Solar Light Using Aluminum Doping of Zinc Oxide Nanoparticles. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 223, n. 7, p. 4615–4626, 2012. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/s11270-012-1222-5. Acesso em: 14 nov 2022.

SÁENZ-TREVIZO, A. *et al.* Optical Band Gap Estimation of ZnO Nanorods. **Materials Research**, v. 19, n. suppl 1, p. 33–38, 2016. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392016000700033&lng=en&tlng=en. Acesso em: 12 ago. 2022.

SAGADEVAN, S. *et al.* Tailoring the structural, morphological, optical, thermal and dielectric characteristics of ZnO nanoparticles using starch as a capping agent. **Results in Physics**, v. 15, n. July, p. 102543, 2019. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2211379719319928. Acesso em: 25 jan. 2023.

SAGGIORO, E. M.; OLIVEIRA, A. S.; MOREIRA, J. C. Heterogeneous Photocatalysis Remediation of Wastewater Polluted by Indigoid Dyes. *In*: **Textile wastewater treatment**. [*s. l.*]: InTech, 2016. Disponível em: http://www.intechopen.com/books/textile-wastewater-treatment/heterogeneous-photocatalysis-remediation-of-wastewater-polluted-by-indigoid-dyes. Acesso em: 06 nov. 2022.

SAHOO, C.; GUPTA, A. K.; PILLAI, I. M. S. Heterogeneous photocatalysis of real textile wastewater: Evaluation of reaction kinetics and characterization. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 47, n. 13, p. 2109–2119, 2012. Disponível em: http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10934529.2012.695996. Acesso em: 05 nov. 2022.

SAHOO, C.; GUPTA, A. K.; PILLAI, I. M. S. Photocatalytic degradation of Crystal Violet (C.I. Basic Violet 3) on silver ion doped TiO. **Dyes and Pigments**, v. 66, n. 3, p. 189–196, 2005. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S014372080400227X. Acesso em: 06 nov. 2022.

SAMADI, M. *et al.* Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis. **Thin Solid Films**, v. 605, p. 2–19, 2016. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2015.12.064. Acesso em: 03 mar. 2021.

SAMANTA, A.; GOSWAMI, M N; MAHAPATRA, P K. Influence of Nd 3+ doping in ZnO nanoparticles to enhance the optical and photocatalytic activity. **Materials Research Express**, v. 6, n. 6, p. 065031, 2019. Disponível em: https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1591/ab0c25. Acesso em: 24 out. 2020.

SAMSAMI, S. *et al.* Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives. **Process Safety and Environmental Protection**, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.05.034. Acesso em: 04 jun. 2020.

SA-NGUANPRANG, Surisa *et al.* Characterization and photocatalysis of visible-light-driven Dy-doped ZnO nanoparticles synthesized by tartaric acid-assisted combustion method. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 117, n. 2, p. 107944, 2020. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387700320303531. Acesso em: 22 nov. 2020.

SATPAL, S. B; ATHAWALE, A. A. Synthesis of ZnO and Nd doped ZnO polyscales for removal of rhodamine 6G dye under UV light irradiation. **Materials Research Express**, v. 5, n. 8, p. 085501, 2018. Disponível em: https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1591/aad26c. Acesso em: 06 ago. 2022.

SCIENCE HISTORY INSTITUTE. **William Henry Perkin**. [s. l.], 2017. Disponível em: https://www.sciencehistory.org/historical-profile/william-henry-perkin. Acesso em: 16 jun. 2020.

SETIAWAN, D. *et al.* A first principles study of fluorescence quenching in rhodamine B dimers: how can quenching occur in dimeric species?. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 37, p. 11238, 2010. Disponível em: http://xlink.rsc.org/?DOI=c004573j. Acesso em: 18 abril 2023.

SHINDHAL, T. *et al.* A critical review on advances in the practices and perspectives for the treatment of dye industry wastewater. **Bioengineered**, v. 12, n. 1, p. 70–87, 2021. Disponível em: https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/21655979.2020.1863034. Acesso em: 19 jul. 2022.

SIDDIQUE, K. *et al.* Textile Wastewater Treatment Options: A Critical Review. *In*: ANJUM, Naser A.; GILL, Sarvajeet Singh; TUTEJA, Narendra (org.). Enhancing Cleanup of

Environmental Pollutants. Cham: Springer International Publishing, 2017. v. 2, p. 183–207. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-55423-5. Acesso em: 15 jul. 2022.

SIETSMA, J. R. A. *et al.* Application of ordered mesoporous materials as model supports to study catalyst preparation by impregnation and drying. *In*: **Studies in surface science and catalysis**. [*s. l.*]: Elsevier Masson SAS, 2006. v. 162, p. 95–102. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2991(06)80895-5. Acesso em: 13 nov. 2022.

SILVA, L. S. da. Avaliação do processo combinado fotocatalítico e biológico para descoloração e remoção de matéria orgânica de efluentes têxteis. 2016. 124 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

SILVA, J. B.; RODRIGUES, J. A. J.; ANDRADE NONO, M. C. de. **Caracterização de materiais catalíticos**. 2008. 71 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2008.

SINGH, J. *et al.* Fabrication of ZnO–TiO2 nanohybrids for rapid sunlight driven photodegradation of textile dyes and antibiotic residue molecules. **Optical Materials**, v. 107, n. May, p. 110138, 2020. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092534672030481X. Acesso em: 20 jul. 2021.

SINGH, S.; KUMAR, A.; GUPTA, H. Activated banana peel carbon: a potential adsorbent for Rhodamine B decontamination from aqueous system. **Applied Water Science**, v. 10, n. 8, p. 1–8, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s13201-020-01274-4. Acesso em: 18 out. 2022.

SONG, S. *et al.* Immunoaffinity removal and immunoassay for rhodamine B in chilli powder. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 45, n. 12, p. 2589–2595, 2010. Disponível em: https://ifst.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1365-2621.2010.02445.x. Acesso em: 06 jun. 2020.

SONI, H. *et al.* Photo catalytic efficiency and kinetic studies of ZnO nanoparticles for the removal of basic dye Rhodamine B. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 42, p. 19857–19864, 2016. Disponível em: https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/19443994.2015.1102091. Acesso em: 26 jan. 2023.

SOUSA FILHO, P. C. de; SERRA, O. A. Rare earths in brazil: historical aspects, production, and perspectives. **Química Nova**, v. 37, n. 4, p. 1–4, 2014. Disponível em: http://www.gnresearch.org/doi/10.5935/0100-4042.20140121. Acesso em: 15 jul. 2022.

SOUZA, B. M. de. Avaliação de processos oxidativos avançados acoplados com carvão ativado granulado com biofilme para reúso de efluentes de refinaria de petróleo. 2010. 179 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - COPPE - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

SOUZA, R. P. *et al.* Photocatalytic activity of TiO2, ZnO and Nb2O5 applied to degradation of textile wastewater. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**: Chemistry, v. 329, p. 9–17, 2016. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.06.013. Acesso em: 10 dez. 2019.

SU, C. X. H. *et al.* Combination and hybridisation of treatments in dye wastewater treatment: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, p. 3618–3631, 2016. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.07.026. Acesso em: 10 dez. 2019.

TEXTILE SCHOOL. **History of Textiles**. [*s. l.*], 2018. Disponível em: https://www.textileschool.com/182/history-of-textiles-ancient-to-modern-fashion-history/. Acesso em: 11 dez. 2020.

VESILAND, P. A.; MORGAN, S. M. Introdução à Engenharia. 2. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2011.

VIEIRA, G. B. *et al.* Tuning the photoactivity of TiO2 nanoarchitectures doped with cerium or neodymium and application to colour removal from wastewaters. **Environmental Technology** (**United Kingdom**), v. 42, n. 7, p. 1038–1052, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1651402. Acesso em: 15 jul. 2022.

WANG, K. *et al.* The removal of Rhodamine B by H2O2 or ClO2 combined with hydrodynamic cavitation. **Water Science and Technology**, v. 80, n. 8, p. 1571–1580, 2019. Disponível em: https://iwaponline.com/wst/article/80/8/1571/71203/The-removal-of-Rhodamine-B-by-H2O2-or-ClO2. Acesso em: 01 jun. 2020.

WANG, M. *et al.* Rhodamine B in spices determined by a sensitive UPLC-MS/MS method. **Food Additives and Contaminants**: Part B Surveillance, v. 12, n. 1, p. 59–64, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1080/19393210.2018.1548504. Acesso em: 18 abril 2021.

WOODARD & CURRAN INC. Methods for Treating Wastewaters from Industry. *In*: Industrial waste treatment handbook. 2nd ed. [s. l.]: Elsevier, 2006. p. 149–334. Disponível

em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780750679633500096. Acesso em: 08 jun. 2020.

WORLD DYE VARIETY. Disponível em: https://www.worlddyevariety.com/reactive-dyes/reactive-yellow-160.html. Acesso em: 10 jun 2024.

YANG, J. *et al.* Synthesis of ZnO films in different solvents and their photocatalytic activities. **Crystal Research and Technology**, v. 50, n. 11, p. 840–845, 2015. Disponível em: http://doi.wiley.com/10.1002/crat.201500038. Acesso em: 03 ago. 2020.

YASEEN, D. A.; SCHOLZ, M. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 16, n. 2, p. 1193–1226, 2019. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/s13762-018-2130-z. Acesso em: 04 jun. 2020.

YOUSEFI, R. *et al.* Enhanced visible-light photocatalytic activity of strontium-doped zinc oxide nanoparticles. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 32, p. 152–159, 2015. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369800115000232. Acesso em: Acesso em: 10 ago. 2020.

ZENG, Y.; ZHANG, T.; QIAO, L. Preparation and gas sensing properties of the nutlike ZnO microcrystals via a simple hydrothermal route. **Materials Letters**, v. 63, n. 11, p. 843–846, 2009. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2009.01.012. Acesso em: 25 jan. 2023.

ZHANG, F. *et al.* High adsorption capability and selectivity of ZnO nanoparticles for dye removal. **Colloids and Surfaces A**: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 509, p. 474–483, 2016. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.09.059. Acesso: 24 set. 2023.

ZHANG, J. *et al.* Preparation and photocatalytic activity of Nd doped ZnO nanoparticles. **Materials Technology**, v. 29, n. 5, p. 262–268, 2014. Disponível em: http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/1753555713Y.0000000122. Acesso em: 01 jun. 2020.

ZHANG, L. *et al.* Improving the efficiency of ZnO-based dye-sensitized solar cells by Pr and N co-doping. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 39, p. 12066, 2013. Disponível em: http://xlink.rsc.org/?DOI=c3ta11570d. Acesso em: 20 fev. 2023.

ZHANG, Y. Preparation of heterogeneous catalysts based on CWAO technology. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1549, n. 3, p. 032052, 2020. Disponível em: https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1549/3/032052. Acesso em: 13 nov.

2022.

ZHAO, Z. *et al.* Optical properties and photocatalytic activity of Nd-doped ZnO powders. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 24, n. 5, p. 1434–1439, 2014. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63209-X. Acesso em: 01 jun. 2020.

ZHENG, T. *et al.* Progress and Prospects of Bioelectrochemical Systems: Electron Transfer and Its Applications in the Microbial Metabolism. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 8, n. January, p. 1–10, 2020. Disponível em: https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fbioe.2020.00010/full. Acesso em: 04 nov. 2022.

ZHU, X. *et al.* Charge-Enhanced Dry Impregnation: A Simple Way to Improve the Preparation of Supported Metal Catalysts. **ACS Catalysis**, v. 3, n. 4, p. 625–630, 2013. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cs3008347. Acesso em: 11 dez. 2022.

ZHU, Y.; ZHAI, X.; WANG, L. Hydrothermal Synthesis of Ln(OH) 3 Nanorods and the Conversion to Ln 2 O 3 (Ln = Eu, Nd, Dy) Nanorods via Annealing Process. **Journal of Nanomaterials**, v. 2013, n. 3, p. 1–7, 2013. Disponível em: http://www.hindawi.com/journals/jnm/2013/130514/. Acesso em: 15 jul. 2022.





Nota: O difratograma, as constantes de rede e o volume do cristalito foram obtidos pelo *software* MDI Jade 5. O sólido apresentou dados característicos de um material com sistema cristalino do tipo triclínico, do grupo espacial P-1, corroborando com os dados da literatura (Quarton; Svoronos, 1982).

APÊNDICE B – Fórmula química do corante amarelo Reactron 4GL



Fonte: World dye variety, 2024.

APÊNDICE C – Curva analítica do corante RhB

A curva analítica do corante RhB foi obtida a partir da varredura espectrofotométrica de soluções preparadas com diferentes concentrações conhecidas do corante (0,1 a 10 mg·L⁻¹), sendo identificado o pico de absorção característico de RhB em 564 nm (pico de maior intensidade). As curvas espectrofotométricas de cada solução de corante são encontradas na Figura A e a curva analítica, na Figura B.

Observou-se que a curva analítica (Figura A) apresentou comportamento linear satisfatório ($R^2 = 0.99986$) com base nos picos de maior intensidade para cada concentração de RhB. É importante mencionar que a análise espectrofotométrica com soluções de concentrações maiores que 10 mg·L⁻¹ havia sido realizada, porém as absorbâncias apresentavam-se muito altas (absorbância > 2), desviando da linearidade esperada entre absorbância e concentração segundo a lei de Lambert-Beer.



Figura A- Curvas de espectrofotometria de diferentes soluções do corante RhB

Fonte: Autor, 2024.

Figura B – Curva analítica do corante RhB



Fonte: Autor, 2024.

APÊNDICE D – Curva analítica do corante 4GL

A curva analítica do corante 4GL foi obtida a partir da varredura espectrofotométrica de soluções preparadas com diferentes concentrações conhecidas do corante (3,0 a 100 mg·L¹), sendo identificado o pico de absorção característico de RhB em 425 nm (pico de maior intensidade). As curvas espectrofotométricas de cada solução de corante são encontradas na Figura C e a curva analítica, na Figura D.

Observou-se que a curva analítica (Figura D) apresentou comportamento linear satisfatório ($R^2 = 0,99964$) com base nos picos de maior intensidade para cada concentração de 4GL.



Figura C- Curvas de espectrofotometria de diferentes soluções do corante 4GL

Fonte: Autor, 2024.

Figura D – Curva analítica do corante 4GL



APÊNDICE E – Gráfico e tabela do ensaio de adsorção pelo ZnO do corante amarelo 4GL em solução aquosa



Fonte: Autor, 2024.

Amostra	Absorbância	Concentração de 4GL	Remoção de
	em 425 nm	(mg·L ⁻¹)	4GL (%)
Solução 4GL inicial	1,1	72,4	-
Adsorção com ZnO	1,0	65,7	9

Fonte: Autor, 2024.