

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

Nicolý Welter

**DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE UM NOVO
COMPÓSITO VERDE A BASE DE BIOCHAR DE QUITINA E
 $ZnFe_2O_4$ PARA A DEGRADAÇÃO FOTO-FENTON DO
CORANTE RODAMINA B**

Santa Maria, RS

2022

Nicolly Welter

**DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE UM NOVO COMPÓSITO VERDE A
BASE DE BIOCHAR DE QUITINA E $ZnFe_2O_4$ PARA A DEGRADAÇÃO FOTO-
FENTON DO CORANTE RODAMINA B**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Ambiental**.

Orientador: Prof. Dr. Elvis Carissimi
Co-orientadora: Dra. Siara Silvestri

Santa Maria, RS

2022

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001

Welter, Nicolý
DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE UM NOVO COMPÓSITO
VERDE A BASE DE BIOCHAR DE QUITINA E $ZnFe_2O_4$ PARA A
DEGRADAÇÃO FOTO-FENTON DO CORANTE RODAMINA B / Nicolý
Welter.- 2022.
56 p.; 30 cm

Orientador: Elvis Carissimi
Coorientadora: Siara Silvestri
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Ambiental, RS, 2022

1. Foto-Fenton Heterogêneo 2. Poluente Emergente 3.
Ferrita de Zinco 4. Biochar de Quitina I. Carissimi,
Elvis II. Silvestri, Siara III. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

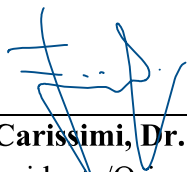
Declaro, NICOLY WELTER, para os devidos fins e sob as penas da lei, que a pesquisa constante neste trabalho de conclusão de curso (Dissertação) foi por mim elaborada e que as informações necessárias objeto de consulta em literatura e outras fontes estão devidamente referenciadas. Declaro, ainda, que este trabalho ou parte dele não foi apresentado anteriormente para obtenção de qualquer outro grau acadêmico, estando ciente de que a inveracidade da presente declaração poderá resultar na anulação da titulação pela Universidade, entre outras consequências legais.

Nicolý Welter


**DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE UM NOVO COMPÓSITO VERDE A
BASE DE BIOCHAR DE QUITINA E $ZnFe_2O_4$ PARA A DEGRADAÇÃO FOTO-
FENTON DO CORANTE RODAMINA B**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Ambiental**.

Aprovado em 15 de fevereiro de 2022:



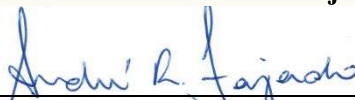
Elvis Carissimi, Dr. (UFSM)
(Presidente/Orientador)



Siara Silvestri, Dra. (UFSM)
(vice-presidente/Co-orientadora)



Prof. Dr. Victor Alcaraz Gonzalez
(Universidad de Guadalajara)



Prof. Dr. André Ricardo Fajardo (UFPEL)

Santa Maria, RS

2022

Dedico a minha mãe Rosemari Maria Utzig Welter, por todo apoio e por me escutar quando necessário. Ao meu pai, Paulo Roberto Welter, por toda a confiança e disposição em ajudar sempre que precisasse. À minha irmã, Paola Daiane Welter e meu cunhado Hazael Soranzo de Almeida por terem me incentivado a me inscrever para esse mestrado.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, professor Dr. Elvis Carissimi, por todo o conhecimento e confiança. E por ser responsável por uma das melhores experiências que já tive quando consegui meu intercâmbio para o México.

Agradeço a minha co-orientadora Dra. Siara Silvestri por todo o auxílio, experiência e saneamento de dúvidas sempre que foi necessário.

Agradeço à minha amiga e eterna companheira Jandira Leichtweis, que esteve comigo durante toda essa jornada de pesquisas, por toda orientação e paciência. E pelas noites de filme de terror com pipoca e mate doce para desestressar depois de um dia longo no lab.

Aos meus outros amigos pelo apoio emocional e incentivos.

À minha família, principalmente meus pais, Paulo Roberto Welter e Rosemari Maria Utzig Welter que sempre me deram muito apoio, força, motivação e consolo quando necessário e minha irmã mais velha Paola Daiane Welter e meu cunhado Hazael Soranzo de Almeida, por todo o apoio, caronas e por me ajudarem com os assuntos da universidade quando eu não podia fazê-los

À todas as pessoas maravilhosas que conheci na Universidade Nacional Autônoma do México e que me auxiliaram grandemente para que esse trabalho se tornasse realidade.

Agradeço à instituição de ensino Universidade Federal de Santa Maria e todos os seus profissionais por fazerem possível que eu chegasse até aqui.

E finalmente, agradeço à banca por ter aceito o convite e dispor de seu tempo e pelas contribuições ao trabalho.

RESUMO

DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE UM NOVO COMPÓSITO VERDE A BASE DE BIOCHAR DE QUITINA E $ZnFe_2O_4$ PARA A DEGRADAÇÃO FOTO-FENTON DO CORANTE RODAMINA B

AUTORA: Nicolý Welter

ORIENTADOR: Prof. Dr. Elvis Carissimi

CO-ORIENTADORA: Dra. Siara Silvestri

Com o desenvolvimento da indústria e o aumento da população mundial, também é crescente a preocupação com os efeitos que esses fatores causam ao meio ambiente. Entre os poluentes oriundos da atividade humana estão os corantes sintéticos, que podem apresentar características tóxicas e cancerígenas. A Rodamina B é um corante vermelho usado principalmente nas indústrias têxtil, alimentícia e de pedras semipreciosas. Uma das principais técnicas estudadas para remoção desses poluentes de águas residuárias são os Processos Oxidativos Avançados (POAs) com ênfase no processo heterogêneo de Foto-Fenton, que consiste na combinação de um fotocatalisador à base de ferro, um agente oxidante e radiação na faixa do UV-Vis. No presente estudo, a ferrita de zinco ($ZnFe_2O_4$) foi sintetizada e suportada em diferentes razões de biochar de quitina ($ZnFO1/B1$, $ZnFO1/B3$ e $ZnFO3/B1$) e então caracterizada por FE-SEM, EDS, HR-TEM, FT-IR, DRX, espectroscopia UV-Vis e potencial Zeta. Estas análises demonstraram que o suporte da ferrita na superfície do biochar foi realizado de maneira adequada. As energias do *band gap* dos compósitos preparados foram mais estreitas do que a da ferrita sozinha, o que aumentou suas atividades fotocatalíticas. As porcentagens de remoção de Rodamina B em meio aquoso foram de 20%, 85%, 100% e 70% para $ZnFe_2O_4$, $ZnFO1/B3$, $ZnFO1/B1$ e $ZnFO3/B1$, respectivamente, durante 60 minutos de testes heterogêneos de foto-Fenton realizados sob luz visível. O composto $ZnFO1/B1$ também se mostrou eficiente durante os testes de reciclagem, mesmo após oito ciclos de reações de foto-Fenton, com redução de ~35% na eficiência final. O compósito $ZnFO1/B1$ também foi capaz de degradar totalmente o corante em soluções com diferentes concentrações do mesmo (10 e 50 mg L⁻¹) sob luz solar em 20 e 40 minutos, respectivamente. Os radicais •OH foram determinados como as principais espécies reativas envolvidas na degradação do corante. O compósito produzido neste trabalho mostrou-se um material promissor para o tratamento por foto-Fenton de águas residuárias contaminadas por corantes orgânicos.

Palavras-chave: Poluente Emergente; Ferrita de Zinco; Biochar de Quitina; Foto-Fenton Heterogêneo.

ABSTRACT

DEVELOPMENT AND APPLICATION OF A NEW GREEN COMPOSITE BASED ON CHITIN BIOCHAR AND $ZnFe_2O_4$ FOR PHOTO-FENTON DEGRADATION OF RHODAMINE B

AUTHOR: Nicolý Welter

ADVISOR: Prof. Dr. Elvis Carissimi

CO-ADVISOR: Dr. Siara Silvestri

With the development of the industry and the increase of the world population, there is also growing concern about the effects that these factors cause to the environment. Among the pollutants from human activity are synthetic dyes, which may have toxic and carcinogenic characteristics. Rhodamine B is a red dye used mainly in the textile, food and semi-precious stone industries. One of the main techniques studied for the removal of these pollutants from wastewater are the Advanced Oxidative Processes (AOPs) with emphasis on the heterogeneous Photo-Fenton process, which consists of the combination of an iron-based photocatalyst, an oxidizing agent and radiation in the range of UV-Vis. In the present study, zinc ferrite ($ZnFe_2O_4$) was synthesized and supported in different chitin biochar ratios ($ZnFO1/B1$, $ZnFO1/B3$ and $ZnFO3/B1$) and then characterized by FE-SEM, EDS, HR-TEM, FT-IR, XRD, UV-Vis spectroscopy and Zeta potential. These analyzes demonstrated that the support of the ferrite on the surface of the biochar was performed properly. The band gap energies of the prepared composites were narrower than that of ferrite alone, which increased their photocatalytic activities. Rhodamine B removal percentages in aqueous media were 20%, 85%, 100% and 70% for $ZnFe_2O_4$, $ZnFO1/B3$, $ZnFO1/B1$ and $ZnFO3/B1$, respectively, during 60 minutes of heterogeneous photo-Fenton tests. performed under visible light. The $ZnFO1/B1$ composite was also efficient during recycling tests, even after eight cycles of photo-Fenton reactions, with ~35% reduction in final efficiency. The $ZnFO1/B1$ composite was also able to fully degrade the dye in solutions with different concentrations of the dye (10 and 50 mg L⁻¹) under sunlight in 20 and 40 minutes, respectively. •OH radicals were determined as the main reactive species involved in dye degradation. The composite produced in this work proved to be a promising material for the photo-Fenton treatment of wastewater contaminated by organic dyes.

Keywords: Emerging pollutant; Chitin Biochar; Zinc Ferrite; Heterogeneous Photo-Fenton.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química do corante Rodamina B ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$).....	19
Figura 2 – Esquema do processo de obtenção do compósito $ZnFe_2O_4$ / biochar usando o método sol-gel.	27
Figura 3 – Fotorreator utilizado para os experimentos de foto-Fenton.	29
Figura 4 – Mapa elementar de Fe, Zn, C, O e espectros EDS para $ZnFO1/B1$	32
Figura 5 - Imagens obtidas por FE-SEM de (a) e (b) $ZnFe_2O_4$, (c) e (d) biochar, (e) e (f) $ZnFO1/B3$, (g) e (h) $ZnFO1/B1$, (i) e (j) $ZnFO3/B1$	33
Figura 6 – Imagens de HR-TEM das amostras (a) e (b) $ZnFe_2O_4$ e (c) e (d) $ZnFO1/B1$	34
Figura 7 – Espectros FT-IR do biochar, $ZnFe_2O_4$, $ZnFO1/B3$, $ZnFO1/B1$ e $ZnFO3/B1$	35
Figura 8 - Espectros de Tauc calculados a partir da reflectância da $ZnFe_2O_4$, $ZnFO1/B3$, $ZnFO1/B1$ e $ZnFO3/B1$	36
Figura 9- Padrões de DRX do biochar, $ZnFe_2O_4$, $ZnFO1/B3$, $ZnFO1/B1$ e $ZnFO3/B1$	37
Figura 10 – Foto-Fenton heterogêneo: pH 3, 50 μ L de H_2O_2 (exceto durante a fotólise) e 0,1 g de fotocatalizador (exceto durante H_2O_2 e fotólise). Em 100 mL de solução de Rodamina B.	38
Figura 11– Experimentos de fotocatalisador realizados utilizando $ZnFO1/B1$ e diferentes (a) valores de pH: 3, 5 e 7 (0,1 g de fotocatalisador e 50 μ L de H_2O_2); (b) dosagem de H_2O_2 : 25 μ L, 50 μ L, e 100 μ L (pH 3 e 0,1 g de fotocatalisador); e (c) massas de fotocatalisador: 0,1 g, 0,2 g, e 0,5 g (pH3 e 50 μ L de H_2O_2). Todos os testes foram realizados em 100 mL e sob luz visível.	40
Figura 12 – Foto-Fenton solar na Cidade do México com 10 $mg L^{-1}$ de Rodamina B (a) e com 50 $mg L^{-1}$ de Rodamina B (b) usando o composto $ZnFO1/B1$, pH 3 e 50 μ L de H_2O_2 em 100 mL.....	43
Figura 13 – Testes de fotoatividade de reciclagem para remoção de Rodamina B (10 $mg L^{-1}$) usando 0,1 g do composto $ZnFO1/B1$, pH 3 e 50 μ L de H_2O_2 em 100 mL. Os testes foram realizados sob luz visível.....	44
Figura 14 – Eficiência de descoloração da Rodamina B durante uma reação de foto-Fenton sob luz visível usando 0,1 g do composto $ZnFO1/B1$, pH 3, e 50 μ L de H_2O_2 em 100 mL adicionados dos capturadores de radicais IA, BQ e EDTA, durante 60 minutos de reação.....	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Eficiência de degradação (E%) de diversos contaminantes em processos foto-Fenton com fotocatalisador puros e suportados em biochar.....	24
Tabela 2 – Análise de EDS de ZnFe ₂ O ₄ , Biochar, ZnFO1/B3, ZnFO1/B1, e ZnFO3/B1.	31
Tabela 3– Variação do potencial Zeta do composto ZnFO1/B1 com diferentes valores de pH.	40

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ácido Clorídrico	HCl
Ácido Etilenodiamina Tetraacético	EDTA
Água	H ₂ O
Álcool Isopropílico	IA
Banda de Condução	BC
Banda de Valência	BV
Benzoquinona	BQ
Compósito com 25 % ferrita e 75 % biochar	ZnFO1/B3
Compósito com 50 % ferrita e 50 % biochar	ZnFO1/B1
Compósito com 75 % ferrita e 25 % biochar	ZnFO3/B1
Difração de Raios-X	DRX
Elétron/lacuna	e^-/h^+
Espécies Reativas de Oxigênio	ROs
Espectroscopia de Energia Dispersiva	EDS
Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	FT-IR
Hidróxido de Sódio	NaOH
Ferrita de Zinco	ZnFe ₂ O ₄
Lacuna	h^+
Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução	HR-TEM
Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo	FE-SEM
Peróxido de Hidrogênio	H ₂ O ₂
Processos Oxidativos Avançados	POAs
Radicais Hidroxila	•OH
Radicais Sulfatos	SO ₄ • ⁻
Radicais Superperóxido	O ₂ • ⁻

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	17
2.1 OBJETIVO GERAL	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3. REFERENCIAL TEÓRICO	18
3.1 CORANTES SINÉTICOS	18
3.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	19
3.2.1 Foto-Fenton Heterogêneo	20
3.2.2 Ferrita de Zinco	22
3.3 BIOCHAR.....	23
3.4 QUITINA	25
4. METODOLOGIA	26
4.1 PREPARO DO BIOCHAR	26
4.2 SÍNTESE DO $ZnFe_2O_4$	26
4.3 SÍNTESE DO COMPÓSITO $ZnFe_2O_4$ /BIOCHAR	26
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	27
4.5 EXPERIMENTOS FOTOCATALÍTICOS	28
4.5.1 Testes de Reciclo	30
4.5.2 Testes de Lixiviação de Ferro e Zinco	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	31
5.1.1 EDS e FE-SEM	31
5.1.2 HR-TEM	34
5.1.3 FT-IR	34
5.1.4 Espectros de UV-Vis	35
5.1.5 DRX	37
5.2 EXPERIMENTOS FOTOCATALÍTICOS	38
5.2.1 Análise de diferentes condições operacionais	39
5.2.2 Foto-Fenton solar	42
5.2.3 Lixiviação de Ferro e Zinco	44
5.2.4 Testes de Reciclo	44
5.3 DETERMINAÇÃO DAS ESPÉCIES DE RADICAIS RESPONSÁVEIS PELA DESCOLORIZAÇÃO DO CORANTE RODAMINA B	45

6. CONCLUSÃO 48
REFERÊNCIAS 50

1. INTRODUÇÃO

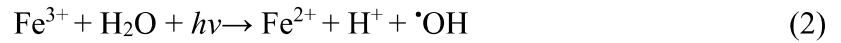
Juntamente com o rápido desenvolvimento da economia, a preocupação com os seus efeitos sobre o meio ambiente vem aumentando, especialmente com relação à poluição dos corpos hídricos ocasionada pelo descarte de efluentes decorrentes das atividades humanas (XU et al., 2015). Nas últimas décadas, milhares de estudos vêm sendo desenvolvidos visando identificar e quantificar substâncias alóctones presentes em corpos d'água, sejam elas naturais ou provindas de atividades humanas, como compostos industriais, pesticidas, fármacos, hormônios, entre outros (JURADO et al., 2012). Essas substâncias, também chamadas de micropoluentes, têm com fonte as águas residuárias domésticas, industriais e hospitalares, escoamento da agricultura, aquicultura, pecuária e lixiviados de aterros sanitários (LUO et al., 2014). Dentre os poluentes mais preocupantes estão os corantes orgânicos oriundos das indústrias têxtil, alimentícia e do tingimento de pedras semipreciosas (BARROS et al., 2006; PIZZOLATO et al., 2002; XU et al., 2015; DA ROSA et al., 2018).

Essa preocupação se dá devido à natureza tóxica e muitas vezes carcinogênica dos corantes sintéticos, além da difícil degradação dos mesmos em razão às suas estruturas complexas (LI; WANG; MAO, 2014), o que faz com que cientistas ao redor do mundo realizem pesquisas para determinar métodos eficientes para a degradação de corantes como alaranjado de metila, azul de metileno, tartrazina e vermelho-congo (BALU et al., 2019; SHEN et al., 2019; VAEZ; JAVANBAKHT, 2020; ARELLANO et al., 2020).

Além destes corantes, a Rodamina B, um corante vermelho da classe xanteno, altamente solúvel em água, é bastante usada na indústria devido ao seu baixo custo. Além do tingimento da pele ao entrar em contato com esse corante, as consequências de seu uso, para a saúde humana, chegam a patamares bem mais graves, podendo até mesmo causar câncer (NATARAJAN et al., 2011).

Técnicas de tratamento biológicas (BALDEV et al., 2013; SUZUKI et al., 2020) e físicas (DA ROSA et al., 2018; SABARISH; UNNIKRIISHNAN, 2018) vêm sendo testadas para remoção e degradação desses contaminantes, porém foram os processos químicos, e mais especificamente os Processos Oxidativos Avançados (POAs) que apresentaram maior eficiência (JU et al., 2008; XU et al., 2015). Dentre os POAs, o processo de foto-Fenton heterogêneo é conhecido por ser uma das melhores opções para degradação de corantes. O processo foto-Fenton é baseado na produção de radicais $\bullet\text{OH}$ pela decomposição de H_2O_2 na presença de íons ferrosos e uma fonte de radiação UV-Vis ou irradiação solar a um pH ácido (em torno de 3), conforme mostrado nas Equações 1 e 2. Os radicais $\bullet\text{OH}$ reagem não

seletivamente com poluentes orgânicos e pode oxidá-los, aumentando a biodegradabilidade das águas residuais (BORBA, 2019; LEICHTWEIS et al., 2021).



A fotocatalise heterogênea apresenta algumas qualidades que a tornam uma opção vantajosa para o tratamento de efluentes quando comparada a outras técnicas, como preço baixo, temperatura e pressão operacionais de fácil obtenção, reciclabilidade do fotocatalisador, degradação total de contaminantes e a não geração de poluentes secundários (HASIJA et al., 2019; KUMAR et al., 2020; PATIAL et al., 2021; RAIZADA et al., 2019b).

A fonte de Fe^{3+} utilizada nas reações de foto-Fenton provém dos chamados fotocatalisadores (ferritas), ou seja, materiais semicondutores que, ao absorverem a energia do fóton, igual ou maior que sua energia de banda larga, fazem com que os elétrons contidos em sua banda de valência (BV) migrem para sua banda de condução (BC), até então vazia, equilibrando o número de orifícios vagos nas duas bandas. Posteriormente, os elétrons e orifícios gerados após a exposição do semicondutor à luz, migram para a superfície do semicondutor e reagem com os aceptores e doadores de elétrons adsorvidos, respectivamente (LI; WANG; MAO, 2014).

Sendo assim, diversos compósitos fotocatalisadores foram desenvolvidos nos últimos anos para adsorção e degradação catalítica de poluentes orgânicos, visando à obtenção de alta eficiência fotocatalítica, o que fará com que os processos de degradação sejam economicamente e ambientalmente viáveis (YE et al., 2019). Porém, além de eficientes, os fotocatalisadores também precisam apresentar baixo consumo de energia, boa estabilidade físico-química, operação simples e fácil reciclagem, como é o caso da ferrita ZnFe_2O_4 (CHANG et al., 2021; PENG et al., 2021; SABZEHMEIDANI et al., 2021). Esse fotocatalisador é uma ótima opção de semicondutor sensível à luz visível devido à sua estrutura estável e sua pequena energia de *band gap* de 1,9 eV, que o faz converter a máxima luz solar em fotocorrente e, portanto, ser útil na degradação fotocatalítica de compostos orgânicos tóxicos (KUMBHAR et al., 2015). Além disso, suas propriedades magnéticas podem ser usadas para facilitar a reciclagem (XU et al., 2015).

Contudo, alguns estudos mostram que a ZnFe_2O_4 sozinha pode se tornar fotocataliticamente inativa sob irradiação de luz visível devido à recombinação rápida de pares

de elétrons/lacuna formados após a ativação e agregações metálicas (LU et al., 2013; SHEN et al., 2015). Tal limitação pode ser resolvida ao se acoplar o fotocatalisador a outro semiconductor (DANG et al., 2016), como o biochar, um material carbonáceo produzido pelo tratamento termoquímico de uma biomassa vegetal ou animal, que devido à sua excelente condutividade demonstra um ótimo desempenho ao diminuir a recombinação dos pares e^-/h^+ . Este semiconductor também possui grande área superficial específica e uma grande quantidade de ligações duplas conjugadas de carbono (C=C) $\pi-\pi^*$ em suas cadeias, evitando a recombinação e^-/h^+ e diminuindo a energia de *band gap*, o que por sua vez prolonga o tempo de vida do composto e aumenta as taxas de degradação fotocatalítica. Ademais, o biochar possui excelente desempenho de recuperação magnética e baixo custo quando comparado com outros tipos de suporte, visto que o mesmo pode ser preparado através de rejeitos de indústria, como a quitina, por exemplo (CHEN et al., 2019b; ZHAI et al., 2020).

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal dessa Dissertação de mestrado consistiu em sintetizar um novo compósito fotocatalisador usando biochar de quitina para suportar $ZnFe_2O_4$ e aplicá-lo em reações foto-Fenton para degradação de corantes.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos foram:

- a) Caracterizar o novo compósito por: Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FE-SEM), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HR-TEM), Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia de Infravermelhos (FT-IR), Energia de *band gap* (E_g), e Potencial Zeta;
- b) Avaliar a atividade fotocatalítica do compósito em reações de foto-Fenton sob luz visível artificial e solar;
- c) Avaliar a atividade fotocatalítica do compósito por foto-Fenton sob diferentes valores de pH, dosagem de agente oxidante e massa do catalizador;
- d) Avaliar a estabilidade do compósito após reciclo;
- e) Determinar as espécies de radicais responsáveis pela descolorização do corante Rodamina B.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 CORANTES SINÉTICOS

Juntamente com o crescimento populacional mundial, eleva-se também a preocupação com a poluição ambiental causada pelos despejos e rejeitos provindos das atividades antrópicas, sejam essas industriais ou domésticas, como higiene pessoal, medicina, agricultura, fontes de energia e indústrias diversas (BALDEV et al., 2013). No topo dessa pirâmide encontram-se as águas residuais (PURKAIT; KUMAR; MAITY, 2009).

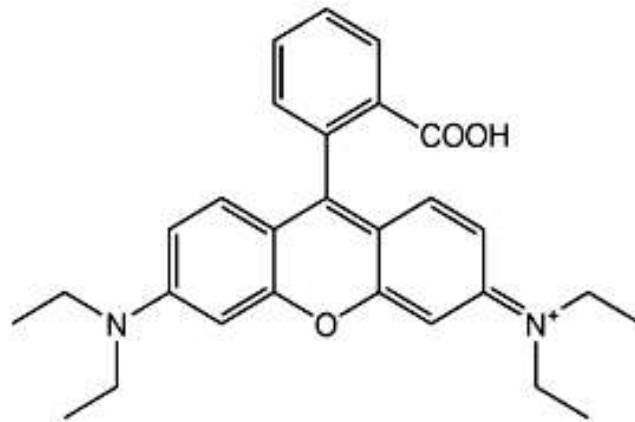
Uma fonte importante de contaminação da água é o descarte de corantes utilizados na indústria têxtil, de papel, de impressão, de tinturaria e de alimentos, em seus efluentes, por onde se estima que cerca de 1 a 20% da produção mundial total de corantes seja descartada (LACHHEB et al., 2002; WANG et al., 2008).

A partir do final do século XIX, diversos corante sintéticos foram desenvolvidos, o que resultou na substituição da maioria dos corantes naturais. Para que sua utilização seja propícia, os corantes devem ser seguros, e não apresentar características tóxicas, carcinogênicas, metanogênicas ou alergênicas, porém, isso nem sempre foi uma realidade. Alguns corantes usados anteriormente para alimentos, como amarelo manteiga, por exemplo, hoje são conhecidos por serem cancerígenos (NIKFAR; JABERIDOOST, 2014). Dentre os corantes que ainda são largamente na indústria, está a Rodamina B.

A Rodamina B (Figura 1) é um corante orgânico catiônico fluorescente vermelho brilhante da categoria xanteno. Sua alta solubilidade em água (15 g L^{-1}) e baixo custo de aquisição o tornam uma opção atraente para várias indústrias, principalmente na têxtil como tingidor de seda, lã, couro e algodão (BALDEV et al., 2013), além de também ser utilizada para tingir pedras semipreciosas (BARROS et al., 2006; DA ROSA et al., 2018; PIZZOLATO et al., 2002). A Rodamina B também é largamente utilizada como marcador biológico no campo da biotecnologia (SABARISH; UNNIKRISHNAN, 2018).

No entanto, quando encontrado em concentrações superiores a 10 mg L^{-1} , esse corante se torna extremamente tóxico para os organismos aquáticos, podendo vir a causar tumores cancerígenos e mutações nos animais que tiveram contato com o mesmo (NATARAJAN et al., 2011; VIJAYAKUMAR; TAMILARASAN; DHARMENDIRAKUMAR, 2012). Nos seres humanos, pode causar irritação na pele, trato respiratório, hemólise de hemácias, alterações degenerativas no fígado e rim, entre outros (SABARISH; UNNIKRISHNAN, 2018).

Figura 1 – Estrutura química do corante Rodamina B ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$).



A presença de corantes sintéticos no ecossistema causa poluição estética, eutrofização e perturbações na vida aquática, pois diminui a taxa de penetração de luz no corpo d'água, além de ser tóxica para alguns seres aquáticos devido à presença de compostos aromáticos, metais, cloretos, entre outros (NATARAJAN et al., 2011). Ainda, esses efluentes podem causar sérios problemas na atividade biológica humana, como náusea, hemorragia, ulceração da pele e mucosas, dermatite, irritação grave do trato respiratório, e nos casos mais graves, câncer (BALDEV et al., 2013; NIKFAR; JABERIDOOST, 2014).

Esses poluentes são de origem sintética e possuem estruturas moleculares aromáticas complexas, tornando-os mais estáveis e difíceis de degradar. Devido a isso, a remoção dos mesmos das águas residuárias tem sido amplamente estudada nas últimas décadas, visando um tratamento que apresente uma boa eficiência de remoção (NATARAJAN et al., 2011). Esses estudos compreendem tratamentos físicos, químicos e biológicos, como ultrafiltração, osmose reversa, troca iônica, adsorção e degradação fotocatalítica (VAEZ; JAVANBAKHT, 2020). Dentre estes, a degradação fotocatalítica vem chamando cada vez mais atenção por seu baixo custo, simplicidade e alta eficiência, como também pelo fato de não acarretar uma elevada poluição secundária, se comparados com outros tipos de tratamentos (LU et al., 2013).

3.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) compreendem uma ampla gama de tecnologias utilizadas para degradar contaminantes em água, com base na geração de espécies

oxidantes reativas, com alta capacidade oxidante, como radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) ou sulfatos ($\text{SO}_4\bullet^-$). Durante o processo de tratamento, esses radicais são gerados em quantidade suficiente para remover matérias orgânicas resistentes ou certos poluentes inorgânicos (BELVER et al., 2020).

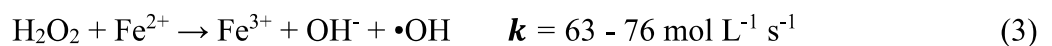
Os POAs apresentam diversas vantagens quanto comparados com outros tratamentos, como, por exemplo, a possibilidade de tratamento *in situ* e o menor gasto de energia, que por si leva à um menor custo total; a mineralização total do poluente; a sua capacidade de tratamento de compostos refratários e muitas vezes a transformação do mesmo em compostos biodegradáveis; a sua capacidade de tratamento de águas residuárias com cargas orgânicas muito baixas; o melhoramento das qualidades organolépticas da água tratada; e seu alto poder oxidante, com cinética de reação elevada (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017).

Ainda, esses processos podem ser usados como pré-tratamento para águas residuárias, pois aumentam a biodegradabilidade das mesmas, facilitando para um possível tratamento biológico subsequente. Os POAs se tornam uma ótima opção para tratamento de efluentes, pois possuem uma grande gama de aplicabilidade e alta velocidade, além de converter os poluentes em produtos finais inofensivos quase completamente (DENG; ZHAO, 2015). De modo geral, os POAs podem ser divididos em três grandes grupos (KHAN et al., 2020):

- I. Processos Oxidativos Avançados Químicos: Fenton, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$, Ultrassom (sonólise) e Irradiação de Raios Gama;
- II. Processos Oxidativos Avançados Fotoquímicos: Fotólise direta, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{UV}/\text{Persulfato}$ e $\text{UV}/\text{Peroximonossulfato}$, UV/O_3 e Foto-Fenton;
- III. Processos Oxidativos Avançados Fotocatalíticos: Processo UV/TiO_2 e fotoeletrocatalise.

3.2.1 Foto-Fenton Heterogêneo

O termo "reagente de Fenton" é utilizado para representar a combinação entre moléculas de H_2O_2 e Fe^{2+} , o qual foi descoberto em 1934 como um agente eficaz na degradação de uma variedade de compostos orgânicos da água, pois a reação entre os mesmos resultava na formação de $\bullet\text{OH}$ altamente reativos, como representado na Equação 3 (HABER; WEISS, 1934):



Posteriormente, em 1992, ZEPP et al. atestaram que, quando adicionado de fótons/luz ($h\nu$), o desempenho de remoção do processo clássico de Fenton poderia ser melhorado, devido ao aumento da taxa de regeneração de Fe^{2+} , e conseqüentemente, uma maior formação de $\bullet\text{OH}$ (Equação 4). Esse processo com adição de luz passou a ser chamado de processo foto-Fenton.



Na maioria das vezes, os radicais $\bullet\text{OH}$ são a principal espécie responsável pela degradação dos poluentes, visto que são altamente oxidantes, reativos e não seletivos, reagindo com uma ampla gama de compostos orgânicos e os transformando em compostos mais simples. Quando encontrados em quantidade suficiente, os mesmos podem mineralizar completamente a matéria orgânica e transformá-la em dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) e sais inorgânicos em tempos relativamente curtos, que podem ser de 106 a 1012 vezes mais rápido que oxidantes como o ozônio (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017).

Porém, além dos radicais $\bullet\text{OH}$, existem diversos estudos que demonstram a geração de outros radicais durante o processo foto-Fenton, como o radical superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$) e a lacuna (h^+). Esses, assim como o radical $\bullet\text{OH}$, podem ser muito importantes no mecanismo de fotodegradação de poluentes (LEICHTWEIS et al., 2021; XU et al., 2022).

Para esse tipo de reação, constatou-se que quando o valor de pH da solução encontra-se entre 2,8 e 3,5, o íon $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ se torna a forma dominante de Fe^{3+} , aumentando a eficiência do processo foto-Fenton. Ainda, outra abordagem alternativa foi desenvolvida onde a fonte de fótons é dada pelo uso de luz solar ($\lambda > 300 \text{ nm}$), sendo denominada então, de foto-Fenton solar (KHAN et al., 2020).

A fonte de Fe^{3+} utilizada nas reações foto-Fenton provém dos chamados fotocatalisadores, ou seja, materiais semicondutores que ao absorver a energia do fóton igual ou superior à sua energia de *band gap*, faz com que os elétrons contidos em sua banda de valência migrem até sua banda de condução, até então vazia, balanceando o número de orifícios vagos nas duas bandas. Posteriormente, os elétrons e orifícios gerados após a exposição do semicondutor à luz, migram até a superfície do mesmo e reagem com os aceptores e os doadores de elétrons adsorvidos, respectivamente (LI; WANG; MAO, 2014).

Nos últimos anos, diversos pesquisadores vêm realizando estudos e pesquisas visando desenvolver fotocatalisadores sensíveis à luz visível que apresentem alta eficiência e baixo custo para serem utilizados na remediação ambiental. Devido a esse grande interesse científico, ferritas com base de diversos metais já foram desenvolvidas como, por exemplo, as ferritas de

zinco, cobre, estanho, níquel, cobalto, entre outras (ZHOU et al., 2017; ZHAO et al., 2017; GUO; WANG, 2019; ESKANDARI et al., 2019; WANG et al., 2020a).

3.2.2 Ferrita de Zinco

Nanopartículas de ferrita de espinélio são óxidos de ferro com a fórmula química genérica de MFe_2O_4 , onde M é um metal divalente como Co, Cu, Ni, Zn, etc. Recentemente, entre vários MFe_2O_4 , a ferrita de espinélio de zinco ($ZnFe_2O_4$) com suas características salientes de excelente estabilidade química e alto desempenho eletromagnético vem atraindo muita atenção por suas aplicações potenciais, como tratamento de águas residuárias contendo corantes e fármacos (CHANG et al., 2021).

A ferrita de zinco ($ZnFe_2O_4$) é uma ótima opção de fotocatalisador pra processos foto-Fenton devido sua atividade intrínseca do tipo peroxidase, boa estabilidade fotoquímica e baixo custo (LU et al., 2013). Ainda, pelo fato de apresentar uma energia *band gap* relativamente pequena (1,9 eV), a ferrita de zinco não é apenas destaque na degradação fotocatalítica de corantes orgânicos (VALENZUELA et al., 2002; CAO et al., 2007; LI et al., 2011), mas também na produção fotoquímica de hidrogênio da água (LV et al., 2010).

No entanto, alguns fatores podem limitar a aplicação desses materiais fotocatalisadores semicondutores. Quando os mesmos são utilizados em sua forma pura, muitas vezes podem apresentar uma condutividade elétrica reduzida, além de recombinação rápida de pares elétrons/lacunas, foto-corrosão, absorção ineficiente da luz visível e aglomeração das partículas (BALU et al., 2019; VAEZ; JAVANBAKHT, 2020).

Devido a isso, métodos que possam contornar esses problemas vêm sendo analisados. Uma das mais promissoras alternativas encontradas foi o suporte dos fotocatalisadores em outros materiais que pudessem aumentar a capacidade de transferência de elétrons, prevenir as aglomerações de partículas e aumentar a área superficial do material, que por sua vez aumenta também sua taxa de absorção de luz visível (CHEN et al., 2019b; HASIJA et al., 2019; ZHAI et al., 2020).

Pesquisas recentes sobre $ZnFe_2O_4$ focaram principalmente no desenvolvimento de novos tipos de nanocompósitos com variação nos métodos de síntese, estrutura e composição. CHANG et al. (2021) avaliaram o efeito das condições de síntese na estrutura e propriedades de nanocompósitos de $LiFeO_2/ZnFe_2O_4$ preparados por um método sol-gel. Sabzehmeidani et al. (2021) investigaram compósitos fotocatalisadores de nanofibra de $ZnFe_2O_4$ em para a degradação fotocatalítica de Rodamina B sob irradiação de diodo emissor de luz azul visível

(LED). PENG et al. (2021) utilizaram biochar co-dopado por átomos de B e N e modificado com $ZnFe_2O_4$ (ZnFe/BN-biochar) através da pirólise assistida por microondas para aumentar a remoção fotocatalítica e adsorção de cloridrato de tetraciclina de águas residuárias. Dentre os materiais-suporte testados, o biochar vem apresentando resultados promissores (CHEN et al., 2019b; VAEZ; JAVANBAKHT, 2020).

3.3 BIOCHAR

Biochar é um produto sólido carbonáceo produzido a partir da conversão termoquímica da biomassa. A biomassa pode ser obtida das mais diversas fontes orgânicas, destacando os resíduos agrícolas, industriais, pesqueiros e florestais. Os processos termoquímicos utilizados para sua produção incluem pirólise, torrefação, gaseificação e processamento hidrotérmico. Cada um dos processos anteriores possui condições operacionais apropriadas, como temperatura, vapor e tempo de permanência do sólido, taxa de aquecimento e ambiente de reação, os quais devem ser escolhidos cuidadosamente para que o biochar produzido seja eficiente em sua finalidade desejada (LEE; SARMAH; KWON, 2019).

As principais características do biochar que fazem com que o mesmo seja considerado uma ótima opção para o suporte de fotocatalisadores são sua capacidade de transferência de elétrons, sua matriz porosa que facilita o suporte do fotocatalisador em sua estrutura e sua alta área superficial que se assemelha à do carvão ativado (TAREQ; AKTER; AZAM, 2019) (CHEN et al., 2019b).

Ainda, esse semicondutor possui uma grande quantidade de ligações duplas conjugadas de carbono ($C=C$) $\pi-\pi^*$ em estrutura, o que evita a recombinação elétron/lacuna e diminui sua energia de *band gap*, prolongando o tempo de vida do composto e aumentando as taxas de degradação fotocatalítica. O biochar também não interfere na recuperação magnética da ferrita e apresenta natureza mais barata do que os demais suportes (CHEN et al., 2019b; ZHAI et al., 2020).

Na Tabela 1 está apresentada uma comparação entre as eficiências de processos foto-Fenton realizados com fotocatalisadores puros e fotocatalisadores suportados em biochar para a degradação de diversos contaminantes em água.

Tabela 1 – Eficiência de degradação (E%) de diversos contaminantes em processos foto-Fenton com fotocatalisador puros e suportados em biochar.

Catalisadores	Contaminante	E% _{opuro}	E% _{suportado}	Tempo de reação (min)	Referências
nZVI; biochar@nZVI	Sulfametazina	5	74,0	700	(DENG et al., 2018)
CoFe ₂ O ₄ ; CoFe ₂ O ₄ /CCNF	Dimetil ftalato	62	99,9	60	(GAN et al., 2019)
MnFe ₂ O ₄ ; MnFe ₂ O ₄ /biochar	Tetraciclina	70	90,0	150	(LAI et al., 2019)
ZnFe ₂ O ₄ /BiOBr; biochar@ZnFe ₂ O ₄ / BiOBr	Ciprofloxacina	48	67,0	60	(CHEN et al., 2019b)
Óxido binário Fe-Mn; FeMn/biochar	Naftaleno	45	75,0	90	(LI et al., 2019b)
CoFe ₂ O ₄ ; biochar@CoFe ₂ O ₄	Bisfenol	3	43,0	60	(ZHAI et al., 2020)
Ni _{0,1} Co _{0,9} Fe ₂ O ₄ ; g- C ₃ N ₄ /Ni _{0,1} Co _{0,9} Fe ₂ O ₄ / biochar	Azul de Metileno	19	96,7	120	(SUN et al., 2020)
CoFe ₂ O ₄ ; CoFe ₂ O ₄ /Biochar	Rodamina B	39	88,0	60	(LEICHTWEIS et al., 2021)

De acordo com os dados dispostos nessa tabela é possível ressaltar a importância do suporte de fotocatalisadores em outros materiais semicondutores. Dentre eles, o biochar é um semicondutor barato, que não adiciona grandes custos no processo, e como demonstrado acima pode aumentar consideravelmente a eficiência de tratamento de contaminantes de difícil degradação, como fármacos e pesticidas, validando a proposta de investigação de fotocatalisadores suportados em biochar para degradação de corantes sintéticos orgânicos.

Para o presente trabalho, um novo compósito foi que não possui relatos na literatura, foi produzido. Esse compósito consiste no suporte da ferrita de zinco em biochar produzido utilizando quitina, ou seja, resíduos da indústria pesqueira.

3.4 QUITINA

Segundo CARUSO (2016), a cada ano, na indústria pesqueira, mais de 50% da quantidade pescada é descartada por ser considerada "resíduos", incluindo barbatanas, cabeças, pele e vísceras, o que resulta em cerca de 20 milhões de toneladas de resíduos descartados do mundo. E uma das opções mais promissoras que vem sendo estudadas para um descarte adequado de parte desses resíduos, é a transformação dos mesmos em quitina.

A quitina é um polímero natural e o segundo biopolímero mais disponível no mundo, ficando atrás apenas da celulose. É considerado o constituinte central em uma ampla variedade de organismos vivos, como invertebrados, conchas de crustáceos, cutículas de insetos, paredes celulares de fungos, algas verdes, leveduras, entre outros (KHAJAVIAN et al., 2022).

As características estruturais desses biopolímeros fazem com que os mesmos apresentem propriedades químicas, mecânicas, ópticas e físicas distintas, podendo até ser possível ajustá-las conforme a necessidade, sendo possível adquirir alta porosidade e baixa densidade. Ainda, esse material possui grande potencial para aplicações ambientais devido à sua biodegradabilidade, ausência de toxicidade e propriedades antibacterianas inerentes (ÖZEL; ELIBOL, 2021; PETER et al., 2021; ZHANG et al., 2021).

Ademais, a flexibilidade estendida oferecida pela quitina em fazer ligações com vários compostos orgânicos e inorgânicos devido à presença de grupos funcionais ativos em sua superfície permitiu seu uso em vários processos químicos e termoquímicos, como processos de adsorção ou a transformação da mesma em biochar (SIRAJUDHEEN et al., 2021).

4. METODOLOGIA

4.1 PREPARO DO BIOCHAR

O biochar foi produzido por pirólise usando resíduos de quitina da indústria pesqueira. A biomassa foi seca a 100 °C para remoção do excesso de umidade e então moída em um moinho de facas. Em seguida, o pó obtido foi pirolisado a 350 °C sob atmosfera de N₂ por 1 h, com taxa de aquecimento de 5 °C/min.

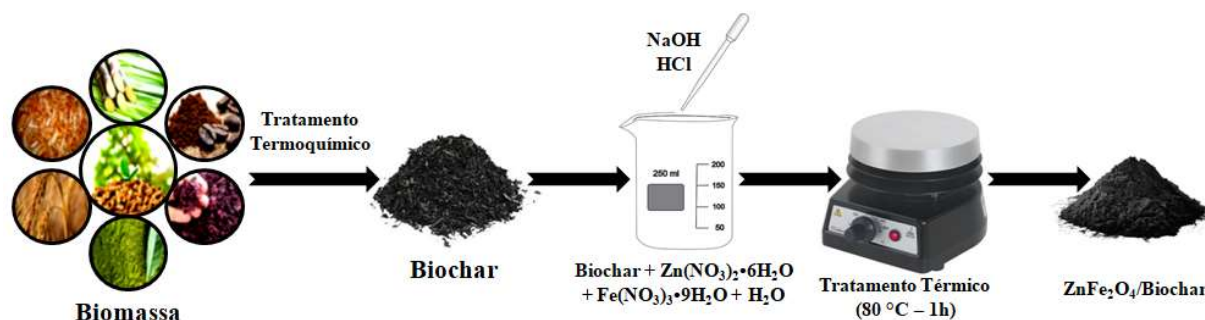
4.2 SÍNTESE DO ZnFe₂O₄

A síntese de ZnFe₂O₄ foi realizada pela técnica de co-precipitação (VINOSHA et al., 2017). Na síntese, 25 mL de solução de nitrato de ferro (0,4 M- Zn(NO₃)₂ • 6H₂O NEON, CAS 10031-43-3) e 25 mL de solução de nitrato de zinco (0,2 M- NEON, CAS 7782-61-8) foram misturadas e uma solução de hidróxido de sódio (6 M- Dynamic, CAS 1310-73-2) foi adicionada para ajustar o pH. Monitorou-se constantemente a solução final sob agitação magnética até que a mesma atingisse o nível de pH de 11-12. A solução foi então elevada a uma temperatura de reação de 80 °C por uma hora e o produto, resfriado à temperatura ambiente. Com o objetivo de remover qualquer impureza presente nos compostos de sódio e cloro, o precipitado preparado foi lavado com água destilada três vezes. Depois, o precipitado foi seco a 100 °C e moído manualmente com a ajuda de um moedor e um cadinho para romper os aglomerados.

4.3 SÍNTESE DO COMPÓSITO ZnFe₂O₄/BIOCHAR

Entre os métodos existentes para suportar fotocatalisadores em biochar, a técnica Sol-gel é a mais usada pela eficiência, praticidade e simplicidade (MIAN; LIU, 2018). As massas usadas de biochar e ZnFe₂O₄ foram mensuradas de modo que três compósitos com diferentes razões mássicas (dadas em porcentagens) fossem obtido ao final da síntese, 75%-25%: ZnFe₂O₄/Biochar (3:1), 50%-50%: ZnFe₂O₄/Biochar (1:1) e 25%-75%: ZnFe₂O₄/Biochar (1:3). O esquema do processo sintético do suporte de ZnFe₂O₄ no biochar usando o método sol-gel está ilustrado na Figura 2. Durante a síntese da ferrita de zinco foi adicionado o biochar, seguindo o processo de síntese até a obtenção do compósito.

Figura 2 – Esquema do processo de obtenção do composto ZnFe_2O_4 / biochar usando o método sol-gel.



4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FE-SEM) foram realizados para análise morfológica dos fotocatalisadores, usando um JEOL JSM 7600F com uma resolução máxima de 5 nm e operando com uma faixa de tensão de aceleração entre 1 - 30 kV. Ainda, realizou-se uma análise semi-quantitativa por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) em diferentes regiões das amostras. Os espectros foram obtidos sob condições de vácuo com uma resolução de 137 eV pelo método SAFT usando um sensor OXFORD INCAX-ACT acoplado ao FE-SEM.

Além disso, utilizou-se a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HR-TEM) para determinar a estrutura cristalográfica dos fotocatalisadores. Para isso, as amostras foram diluídas em água ultrapura (resistividade de $18,2\text{ M}\Omega\text{ cm}$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{TOC} \leq 5\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$) até obter uma solução de baixa turbidez. Ainda, essas amostras foram sonicadas à temperatura ambiente ($20\text{-}25\text{ }^\circ\text{C}$) por 5 min, utilizando um sonicador CSCIENTIFIC CS-UB100 a 240 W e 40 KHz. Em seguida, $10\text{ }\mu\text{L}$ de cada amostra foram depositados em um filme de carbono suportado em uma malha Cu-TEM 300 e deixados secar em temperatura ambiente por 24 h. Finalmente, as amostras foram analisadas com um microscópio JEOL JEM-ARM200F com uma resolução máxima de 72 picômetros, acoplada a um detector OXFORD-ACT EDS.

A estrutura cristalina das amostras foi caracterizada por Difração de Raios-X (DRX) (difratômetro Rigaku Miniflex 300) usando radiação Cu- $K\alpha$ a 30 kV e 10 mA, com um passo (2θ) de $0,03^\circ$ e um tempo de contagem por passo de 0,3 s. A medida do cristalito de

ZnFe₂O₄/Biochar foi determinada pela equação de Debye-Scherrer (Eq. 5) (CIOCARLAN et al., 2020):

$$D = K \lambda / (\beta_{1/2} \cos \theta) \quad (5)$$

em que, D é o tamanho médio do cristalito, K é a constante de Scherrer (0,9), λ é o comprimento de onda dos raios-X incidentes (0,15405 nm), $\beta_{1/2}$ é a largura do pico na meia altura e θ corresponde ao pico posição (neste trabalho, $2\theta = 34,9^\circ$).

Os espectros de FT-IR foram obtidos na faixa de 4500 a 500 cm⁻¹, com uma resolução de 4 cm⁻¹ e 128 exames, utilizando o equipamento Vertex 70, onde 1 mg de cada amostra foi misturado com 100 mg de KBr seco e, em seguida, moído em uma grade plana de ágata e pressionado em um molde circular.

Os espectros de absorvância das amostras foram determinados usando um espectrofotômetro 5000 UV-Vis-NIR (Varian). A energia do *band gap* (E_g) das amostras foi então calculada pela razão de Tauc apresentada na Equação 6 (SHOKRI; SHAYESTEH; BOUSTANI, 2018).

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (6)$$

onde h é a constante de Planck, ν é a frequência da vibração, α é o coeficiente de absorção e A é uma constante que depende da probabilidade de transição. O expoente n depende do tipo de transição, é igual a 1/2 ou 2 para as transições indiretas ou diretas permitidas, respectivamente.

Por fim, o Potencial Zeta foi medido por um equipamento ZETA-METER 4.0 em soluções com valores de pH de 3,0, 5,0 e 7,0.

4.5 EXPERIMENTOS FOTOCATALÍTICOS

O fotorreator em que os experimentos foram realizados, era composto por uma caixa fechada, responsável pelo isolamento de qualquer iluminação externa, e uma lâmpada fluorescente (FLC-E40, 135 W, faixa espectral 395-580 nm, 60 lm W⁻¹) instalada na parte superior da mesma, a 10 cm do reator, responsável por simular a radiação solar (UV-Vis). Os experimentos foram conduzidos em reatores de vidro com capacidade de 250 mL, alocados

acima de um agitador magnético, visando uma boa homogeneização, como demonstrado a Figura 3.

Figura 3 – Fotorreator utilizado para os experimentos de foto-Fenton.



Para os experimentos fotocatalíticos, soluções com 10 e 50 mg L⁻¹ de Rodamina B (Meyer, CAS Número 81-88-9) foram produzidas pela adição de 1 mg ou 5 mg do pó corante em 100 mL de água destilada, e estas soluções tiveram o pH ajustado para 3, 5 ou 7 com soluções de NaOH ou HCl (2 M). Posteriormente, as concentrações de 0,5, 1,0 ou 2,0 g L⁻¹ do catalisador (ZnFe₂O₄ ou ZnFe₂O₄/biochar) foram adicionadas a 100 mL de solução de Rodamina B. Todas estas soluções foram agitadas magneticamente por 30 minutos na ausência de luz, visando o equilíbrio de adsorção entre o corante e o fotocatalisador. A absorbância da solução foi medida periodicamente a cada dez minutos (BEL photonics-1105) e o equilíbrio de adsorção foi obtido quando três leituras consecutivas permaneceram constantes. Este valor de absorbância foi usado como ponto de partida para a reação. Por último, a reação foi finalmente iniciada com a adição de 2.5, 5.0, ou 10.0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ de H₂O₂ (Alphatec, 30% vol) e a solução foi colocada sob a irradiação de uma lâmpada previamente acesa, para estabilizar sua intensidade, ou luz solar natural. A intensidade da lâmpada foi medida no início e ao final de cada experimento com luxímetro digital portátil (Minipa - LM 1011), permanecendo entre 118

e 121 W m^{-2} . O foto-Fenton heterogêneo solar foi realizado em outubro de 2019, na Cidade do México (México) ($19^{\circ}19'44''\text{N}$ e $99^{\circ}11'14''\text{O}$), com uma intensidade de radiação média durante os experimentos de 800 W m^{-2} .

O processo foto-Fenton foi realizado três vezes por 60 minutos cada e as alíquotas foram coletadas a cada 10 minutos e depois centrifugadas. Um espectrômetro UV-Vis (HACH DR 5000) no comprimento de onda de absorção máximo ($\lambda_{\text{RHB}} = 554 \text{ nm}$) foi usado para medir a redução na cor da solução corante. A eficiência de descoloração do corante foi medida pela razão entre o valor de absorbância medido em determinado tempo e a absorbância inicial do corante no começo do processo.

4.5.1 Testes de Reciclo

Para determinar se o fotocatalisador produzido apresenta a mesma eficiência inicial após já ter sido utilizado em outros ensaios de foto-Fenton, foi realizado o reciclo do material, ou seja, o compósito fotocatalisador foi separado da solução após cada experimento por meio de filtração por bomba a vácuo, e então o mesmo foi seco, pesado e utilizado novamente na mesma proporção (1 g L^{-1} de fotocatalisador) em um novo ensaio. Esse procedimento foi repetido por 8 ciclos.

4.5.2 Testes de Lixiviação de Ferro e Zinco

A lixiviação de Zn e Fe do fotocatalisador foi verificada, e a concentração de lixiviação das soluções estudadas foi monitorada por meio de espectrometria de absorção atômica de chama, com espectrômetro Agilent Technologies 240 FS AA.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

5.1.1 EDS e FE-SEM

A Tabela 2 mostra os resultados de peso e porcentagem atômica dos compósitos obtidos durante a análise semiquantitativa de EDS. Como esperado, tanto o peso quanto a porcentagem atômica de Fe e Zn são maiores no compósito $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Biochar}$ (3:1) (ZnFO3/B1), seguido pelo compósito $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Biochar}$ (1:1) (ZnFO1/B1), e em último lugar, $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Biochar}$ (1:3) (ZnFO1/B3). O contrário acontece com os percentuais de oxigênio e carbono, onde o compósito com maior valor é ZnFO1/B3, seguido de ZnFO1/B1, e em seguida ZnFO3/B1. Além disso, nenhum valor significativo de porcentagem de carbono foi encontrado na ferrita de zinco pura, assim como nenhum valor significativo de porcentagem de ferro e zinco foi encontrado no biochar.

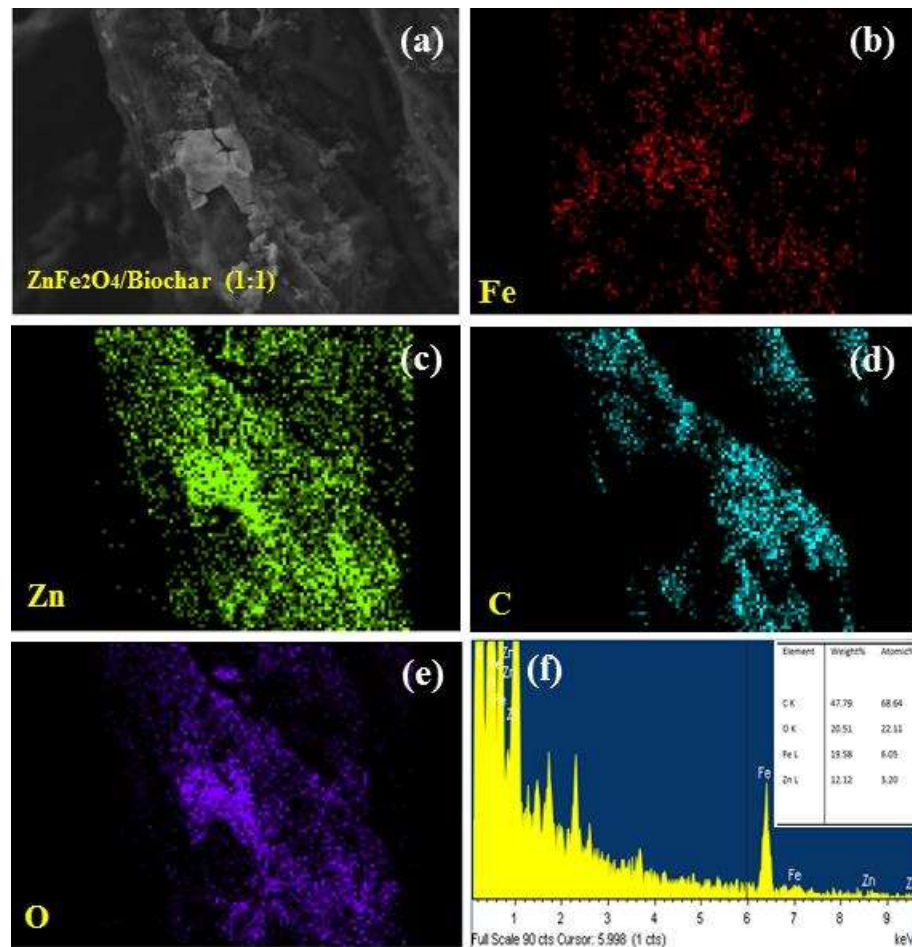
Tabela 2 – Análise de EDS de ZnFe_2O_4 , Biochar, ZnFO1/B3, ZnFO1/B1, e ZnFO3/B1.

Amostra	Peso (%) – Atômico (%)			
	C	O	Fe	Zn
ZnFe_2O_4	-	23.49 – 52.99	50.78 – 32.81	25.72 – 14.20
Biochar	83.58 – 87.14	16.42 – 12.86	-	-
ZnFO1/B3	54.01 – 71.95	21.37 – 21.37	15.67 – 4.49	8.95 – 2.19
ZnFO1/B1	47.79 – 68.64	20.51 – 22.11	19.58 – 6.05	12.12 – 3.20
ZnFO3/B1	15.92 – 40.27	10.93 – 20.76	62.64 – 34.08	10.50 – 4.88

Além disso, o mapeamento elementar do composto que teve a maior porcentagem de descoloração do corante durante os testes preliminares (ZnFO1/B1) apresentado posteriormente é mostrado na Figura 4 (a). Nas imagens (b) e (c) são apresentados os elementos ferro e zinco, respectivamente, ambos elementos pertencentes a ZnFe_2O_4 , na imagem (d) está o carbono

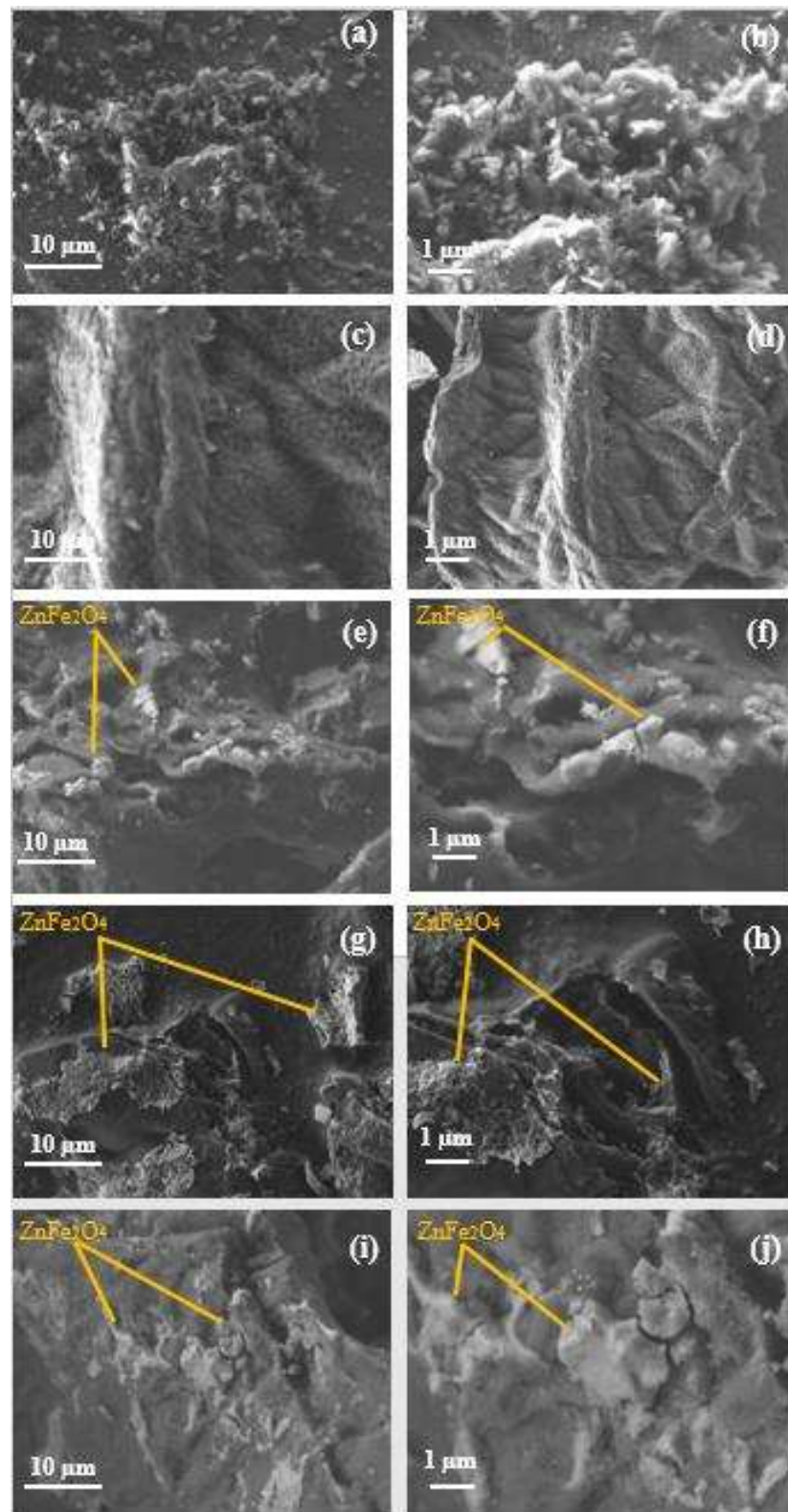
presente no biochar, e o oxigênio, que se encontra em ambas as amostras, é representado na imagem (e), o que conclui que todos os elementos de $ZnFe_2O_4$ e do biochar foram encontrados na superfície do composto ZnFO1/B1, sugerindo uma síntese bem-sucedida (SHEN et al., 2015).

Figura 4 – Mapa elemental de Fe, Zn, C, O e espectros EDS para ZnFO1/B1.



Ainda, as imagens obtidas por FE-SEM são mostrados na Figura 5. As imagens (a) e (b) demonstram que a ferrita pura tem uma superfície rugosa, enquanto as imagens (c) e (d) mostram que o biochar tem uma aparência mais lisa e superfície mais plana. Nas demais imagens pode-se notar que o biochar possui alguns pontos mais rugosos e claros em sua superfície plana, o que sugere que a ferrita foi suportada com sucesso. Além disso, o número de pontos rugosos na superfície do biochar aumenta junto com a proporção da massa de ferrita, o que implica que os compostos foram produzidos corretamente.

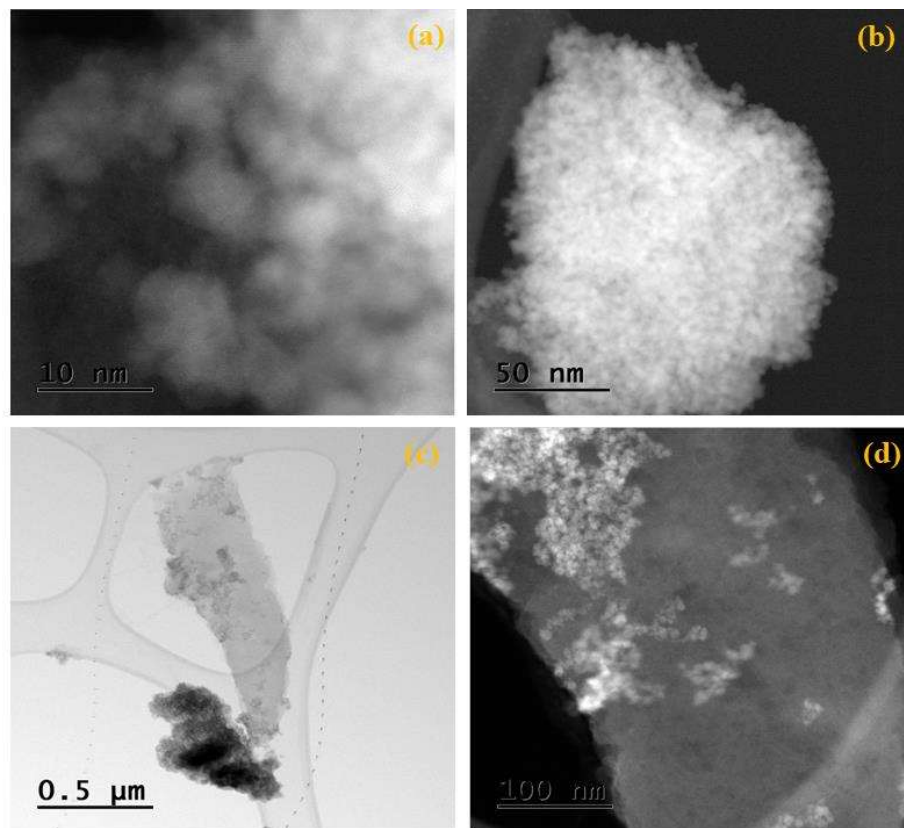
Figura 5 - Imagens obtidas por FE-SEM de (a) e (b) ZnFe_2O_4 , (c) e (d) biochar, (e) e (f) ZnFO1/B3 , (g) e (h) ZnFO1/B1 , (i) e (j) ZnFO3/B1 .



5.1.2 HR-TEM

Para um melhor entendimento da microestrutura do ZnFe_2O_4 e do compósito ZnFO1/B1, imagens de HR-TEM foram obtidas. Nas imagens é possível perceber que, devido às suas propriedades magnéticas, ZnFe_2O_4 é exposto em uma forma aglomerada (Figura 6 (a) e (b)). Além disso, para o compósito ZnFO1/B1, as imagens HR-TEM reforçam o que já foi mostrado nas imagens FE-SEM, apoiando a ideia de que as partículas de ZnFe_2O_4 foram fixadas com sucesso na superfície do biochar (Figura 6 (c) e (d)). A formação do compósito ZnFO1/B1 é facilitada pela estrutura porosa do biochar, devido à maior área superficial que a mesma proporciona (KHATAEE et al., 2019).

Figura 6 – Imagens de HR-TEM das amostras (a) e (b) ZnFe_2O_4 e (c) e (d) ZnFO1/B1.



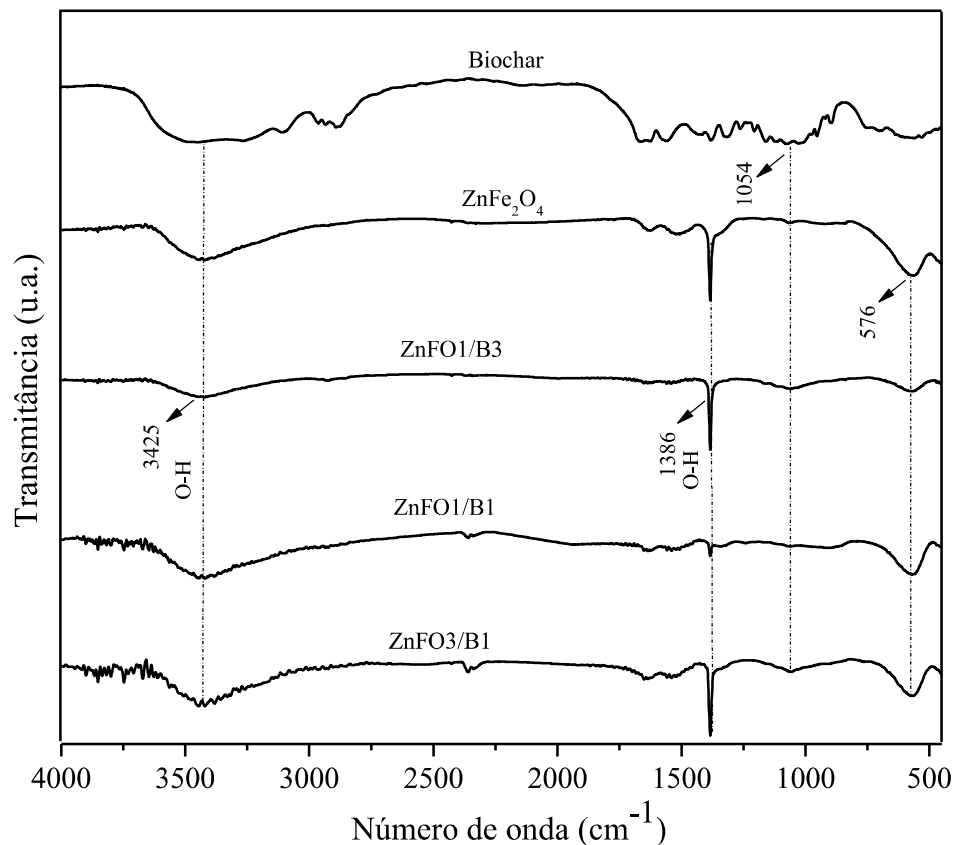
5.1.3 FT-IR

A Figura 7 mostra os espectros FT-IR das amostras que foram analisados na faixa de 4000 a 500 cm^{-1} . Os picos de 1386 e 3425 cm^{-1} representam as vibrações de estiramento da

ligação O-H, enquanto o pico de 1054 cm^{-1} observado no biochar, e com menor intensidade nos compósitos, é atribuído à vibração de alongamento de C-O (LI et al., 2019c).

Uma vibração da banda Zn-O (576 cm^{-1}) é apresentada na região de baixo número de ondas dos espectros ($700\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$), podendo ser observada na ZnFe_2O_4 e menos intensamente nos compósitos, o que confirma a formação da fase Zn-O (CHEN et al., 2012).

Figura 7 – Espectros FT-IR do biochar, ZnFe_2O_4 , ZnFO1/B3, ZnFO1/B1 e ZnFO3/B1.



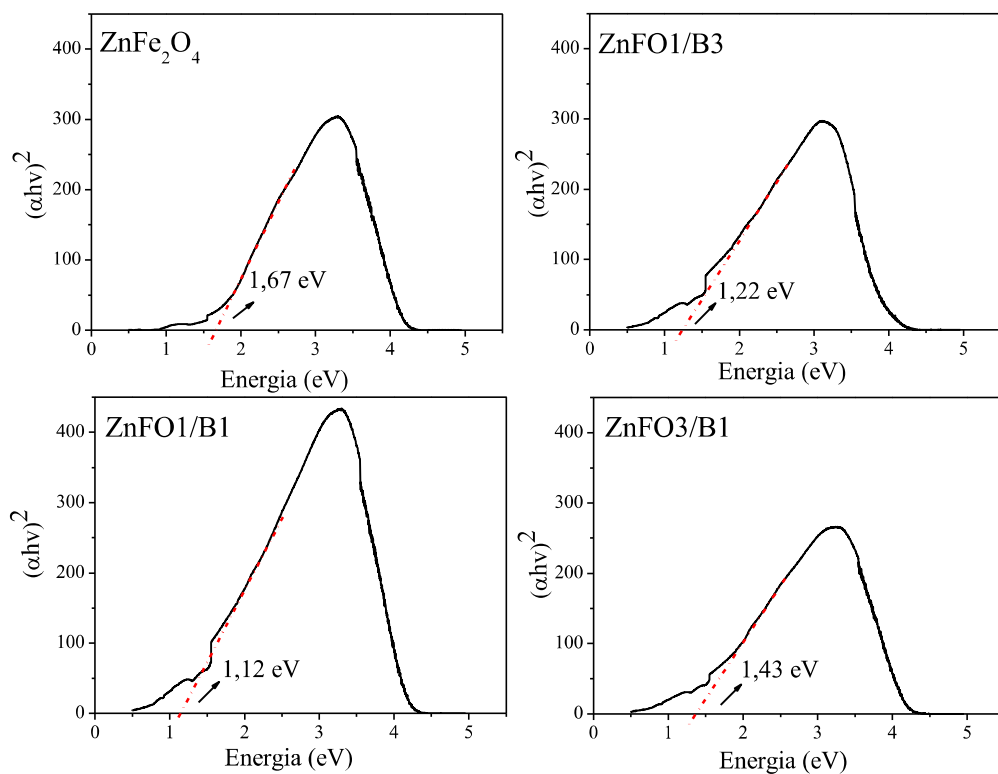
5.1.4 Espectros de UV-Vis

As energias de *band gap* dos fotocatalisadores foram calculadas usando o espectro de absorvância e a Equação 6 (Figura 8). A energia do *band gap* encontrada para ZnFe_2O_4 foi 1.67 eV, estando próxima da que foi relatada por CHEN et al. (2019a).

Além disso, é possível notar que a energia do *band gap* da ferrita de zinco diminuiu após ser suportada em biochar nos outros três compósitos, apresentando os seguintes valores: 1,22 eV para ZnFO1/B3, 1.12 eV para ZnFO1/B1, e 1.43 eV para ZnFO3/B1, resultando em

uma diminuição de 0,45 eV, 0,55 eV e 0,24 eV, respectivamente, quando comparado a amostra de ZnFe_2O_4 pura. Essa redução pode ser atribuída à facilidade de transferência de carga entre os níveis de energia (banda de valência e banda de condução) do biochar e da ZnFe_2O_4 - (ARSHADNIA; MOVAHEDI; RASOULI, 2017; DENG et al., 2012; GAO et al., 2016). Essa facilidade de transferência de carga contribui positivamente para a geração de pares elétron/lacuna, que sequencialmente levarão à formação de espécies reativas de oxigênio (ROSs). Esta redução da energia do *band gap*, sugere que a formação do compósito $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Biochar}$ foi bem sucedida.

Figura 8 - Espectros de Tauc calculados a partir da reflectância da ZnFe_2O_4 , ZnFO1/B3, ZnFO1/B1 e ZnFO3/B1.



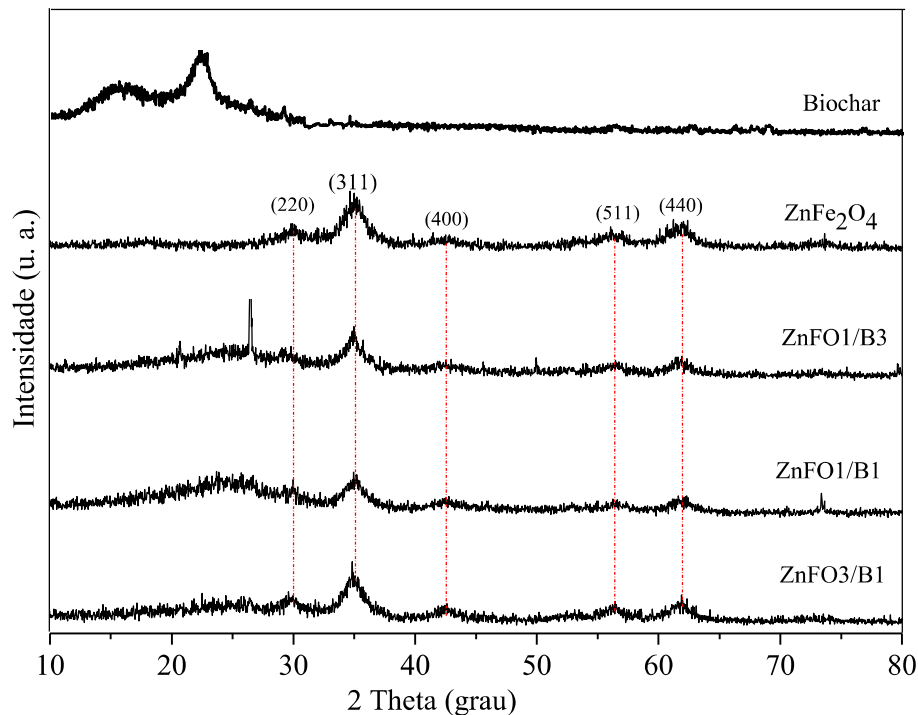
É importante notar que uma energia de *band gap* menor, também significa uma menor quantidade de energia necessária para ativar o fotocatalisador, fazendo com que os elétrons migrem mais rápido para a banda de condução e absorvam uma grande quantidade de fótons na luz visível (OHTANI, 2010). Portanto, esses resultados complementam os resultados

apresentados na Figura 10, onde o compósito ZnFO1/B1 apresentou maior porcentagem de descoloração do corante, seguido por ZnFO1/B3, ZnFO3/B1 e, finalmente, ZnFe₂O₄ pura.

5.1.5 DRX

A Figura 9 mostra a análise de DRX, a qual foi realizada para identificar as estruturas cristalinas dos materiais sintetizados. O pico de difração em 23,00° foi atribuído ao biochar. A ZnFe₂O₄ pura exibe uma estrutura cristalina bem definida, com picos de 29,88°, 35,01°, 42,62°, 56,36° e 61,02° que foram atribuídos aos planos cristalinos (220), (311), (400), (511) e (440) da ZnFe₂O₄ cúbica (JCPDS, N^o.22e1012), respectivamente (CHEN et al., 2019a). Os principais picos de difração de ZnFe₂O₄ podem ser confirmados nos compósitos ZnFe₂O₄/Biochar. A intensidade dos picos da ZnFe₂O₄ diminuiu gradualmente junto com a diminuição da massa de sal de zinco e ferro, indicando que ZnFe₂O₄ foi depositado com sucesso no biochar, e que é possível controlar a razão ZnFe₂O₄/biochar ajustando a concentração dos reagentes (WANG et al., 2020b).

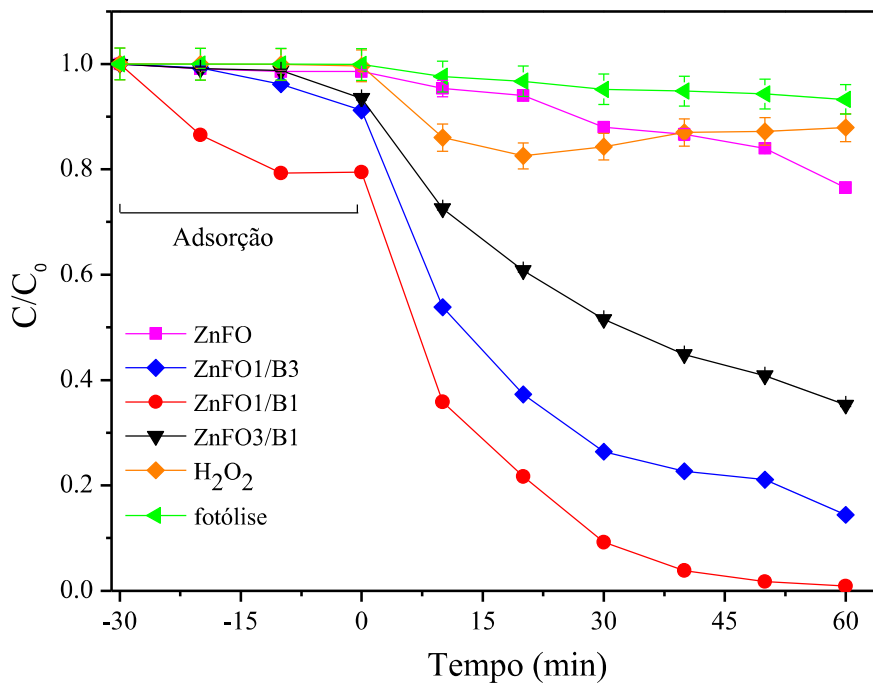
Figura 9- Padrões de DRX do biochar, ZnFe₂O₄, ZnFO1/B3, ZnFO1/B1 e ZnFO3/B1.



5.2 EXPERIMENTOS FOTOCATALÍTICOS

A Figura 10 mostra os resultados para as diferentes razões de massa entre ZnFe_2O_4 e biochar na atividade do fotocatalisador. A eficiência da adsorção do fotocatalisador (tempos -30 a 0 min) para a remoção da cor não foi satisfatória. O catalisador não suportado ZnFe_2O_4 removeu cerca de 20 % da cor da Rodamina B após 60 minutos da reação de foto-Fenton. Esta baixa eficiência pode estar relacionada à rápida recombinação entre e^-/h^+ (CHEN et al., 2012).

Figura 10 – Foto-Fenton heterogêneo: pH 3, 50 μL de H_2O_2 (exceto durante a fotólise) e 0,1 g de fotocatalisador (exceto durante H_2O_2 e fotólise). Em 100 mL de solução de Rodamina B.



Ainda, os compósitos ZnFe_2O_4 /biochar nas proporções de (1:3), (1:1), e (3:1) apresentaram uma remoção de cor de aproximadamente 85%, 100% e 70% da cor do corante, respectivamente, após os mesmos 60 min de reação de foto-Fenton. Os resultados mostram que a melhor proporção de massa para o desempenho de descoloração do corante é aquela com a mesma proporção de ZnFe_2O_4 e biochar no compósito (ZnFO1/B1). Em uma razão de massa de biochar mais alta (ZnFO1/B3), é possível que não haja fotocatalisador suficiente para ativar o peróxido de hidrogênio. Com uma maior razão de massa de ZnFe_2O_4 (ZnFO3/B1), as partículas do fotocatalisador podem estar mal distribuídas sobre o biochar ou ocupar muitos

locais da superfície do mesmo. Ambas as situações podem causar a diminuição da atividade do fotocatalisador (DENG et al., 2018).

Por fim, testes de fotólise e testes usando apenas H_2O_2 , sem a presença do fotocatalisador, foram realizados para comprovar que a descoloração estava ocorrendo devido à combinação de todos os fatores usados nos testes de foto-Fenton. Como esperado, os resultados não apresentaram descoloração satisfatória do corante, permanecendo com $\sim 5\%$ e $\sim 10\%$ para a fotólise e o teste usando apenas H_2O_2 , respectivamente. Resultados semelhantes também foram encontrados por LEICHTWEIS et al. (2021).

5.2.1 Análise de diferentes condições operacionais

Diferentes valores de pH, dosagem de H_2O_2 e massas do fotocatalisador foram testados com o objetivo de determinar as alterações que essas condições operacionais podem causar no processo de descoloração utilizando o fotocatalisador que apresentou os melhores resultados durante os testes preliminares (ZnFO1/B1). Os resultados desses experimentos são mostrados na Figura 11. A descoloração completa da Rodamina B só ocorreu quando o pH da solução foi ajustado para 3, após 60 min de reação, ao passo que cerca de 65% do corante foi descolorido em pH 5 e apenas 30% em pH 7 (Figura 11 (a)). Este resultado pode ser explicado pela predominância dos íons $Fe(OH)^{2+}$ em pH mais ácido (KHAN et al., 2020). Além disso, o ponto isoelétrico por potencial Zeta em diferentes valores de pH foi determinado para o mesmo fotocatalisador (Tabela 3). O compósito ZnFO1/B1 apresentou superfície de carga negativa para todos os valores de pH testados (3, 5 e 7), sendo menos intenso em condições mais ácidas, o que facilita a adsorção das moléculas catiônicas do corante na superfície do compósito, resultando em uma maior decomposição das mesmas. Portanto, como também mostrado na Figura 11 (a), o pH 3 acaba sendo a melhor condição para este processo foto-Fenton. (ALMEIDA et al., 2020).

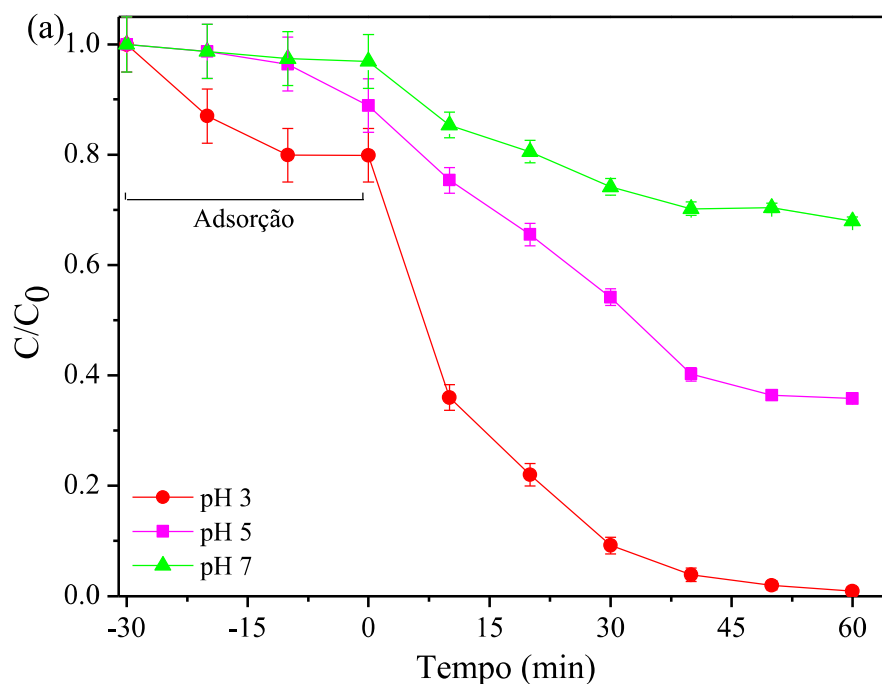
Ainda, em valores de pH superiores a 5,0 a Rodamina B se transforma de uma forma catiônica para uma forma zwitteriônica devido à desprotonação dos grupos COOH de ligação simples em sua estrutura, o que leva a uma repulsão eletrostática entre a Rodamina B e os compósitos carregados negativamente, diminuindo assim a eficiência fotocatalítica de todos neste pH (YU et al., 2013). Outro fator que também deve ser levado em consideração é que em valores de $pH \geq 4$ o H_2O_2 pode ser decomposto em água (H_2O) e oxigênio (O_2) (QUADRADO; FAJARDO, 2017).

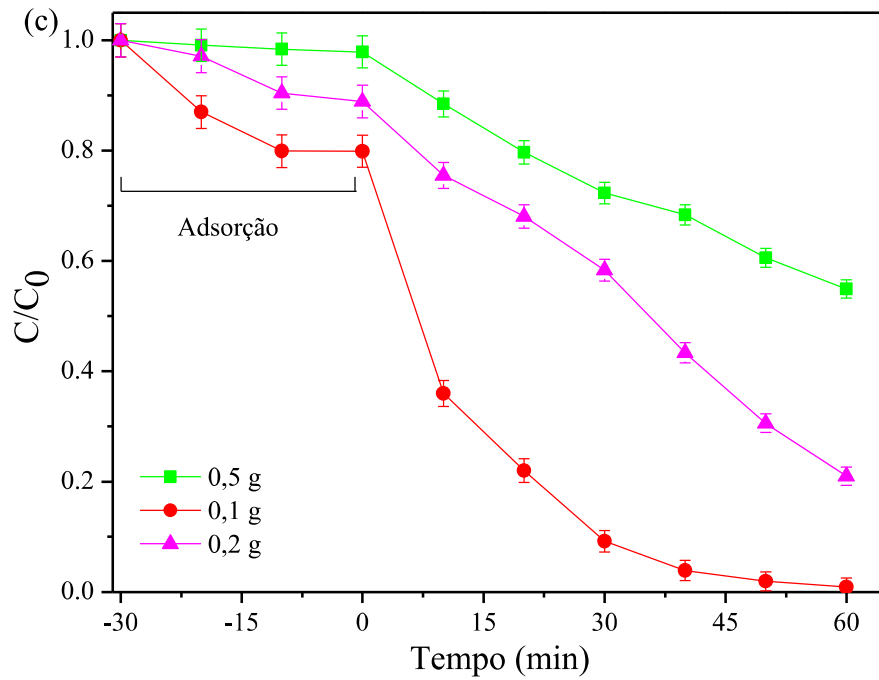
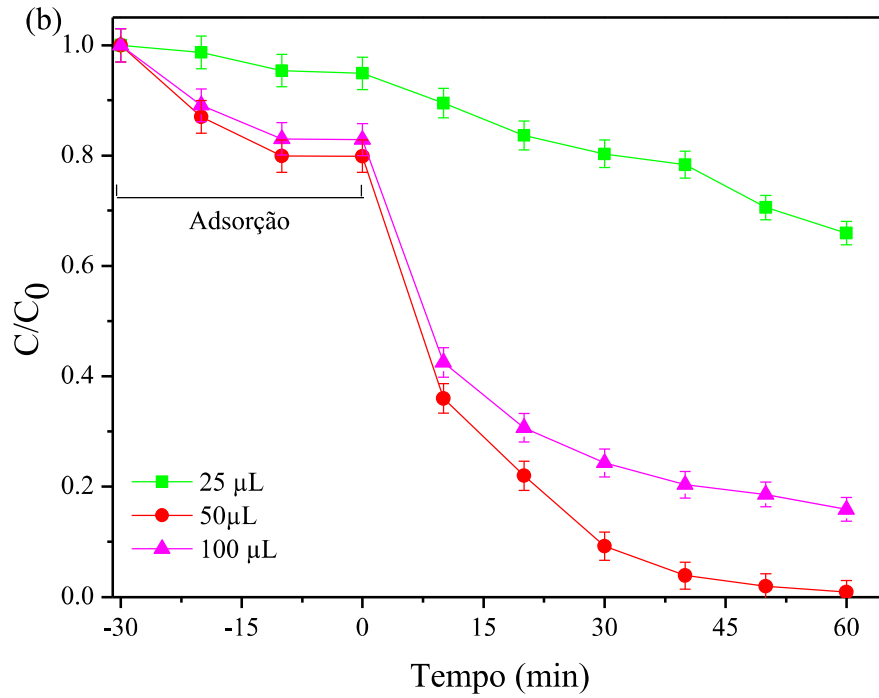
Tabela 3– Variação do potencial Zeta do composto ZnFO1/B1 com diferentes valores de pH.

pH	Potencial Zeta (mV)
3.0	-9.52
5.0	-34.52
7.0	- 105.20

Na Figura 11 (b) estão os resultados obtidos para a variação da dosagem de H_2O_2 , onde o melhor resultado ocorreu para a reação com 50 μL de H_2O_2 com descoloração total do corante após 60 minutos de reação. Depois disso, houve 85% de descoloração com 100 μL de H_2O_2 , e por fim 35% com 25 μL de H_2O_2 .

Figura 11– Experimentos de fotocatalisador realizados utilizando ZnFO1/B1 e diferentes (a) valores de pH: 3, 5 e 7 (0,1 g de fotocatalisador e 50 μL de H_2O_2); (b) dosagem de H_2O_2 : 25 μL , 50 μL , e 100 μL (pH 3 e 0,1 g de fotocatalisador); e (c) massas de fotocatalisador: 0,1 g, 0,2 g, e 0,5 g (pH3 e 50 μL de H_2O_2). Todos os testes foram realizados em 100 mL e sob luz visível.





A adição de H_2O_2 é responsável pela ativação do catalisador pela geração de radicais $\bullet\text{OH}$, o que explica uma descoloração mais pobre para a dosagem de 25 μL , porém, quando os radicais $\bullet\text{OH}$ são encontrados em excesso podem reagir com H_2O_2 , produzindo o radical hidroperoxila ($\text{HO}_2\bullet$), que é considerado menos reativo e não contribui para a descoloração dos corantes orgânicos, o que corrobora com os resultados apresentados para a dosagem de 100 μL (TARIQ et al., 2020). A mesma concentração também resultou na melhor descoloração do contaminante nos estudos feitos por WANG et al. (2019).

Para a variação da massa do catalisador (Figura 11 (c)), a melhor descoloração ocorreu quando foi utilizado 0,1 g do compósito, resultando em uma eficiência de 100% após 60 minutos de reação. As massas de 0,2 g e 0,5 g resultaram em cerca de 80% e 40%, respectivamente. A massa de catalisador que apresentou a melhor descoloração já foi previamente recomendada em estudos realizados por ZHAO et al. (2017).

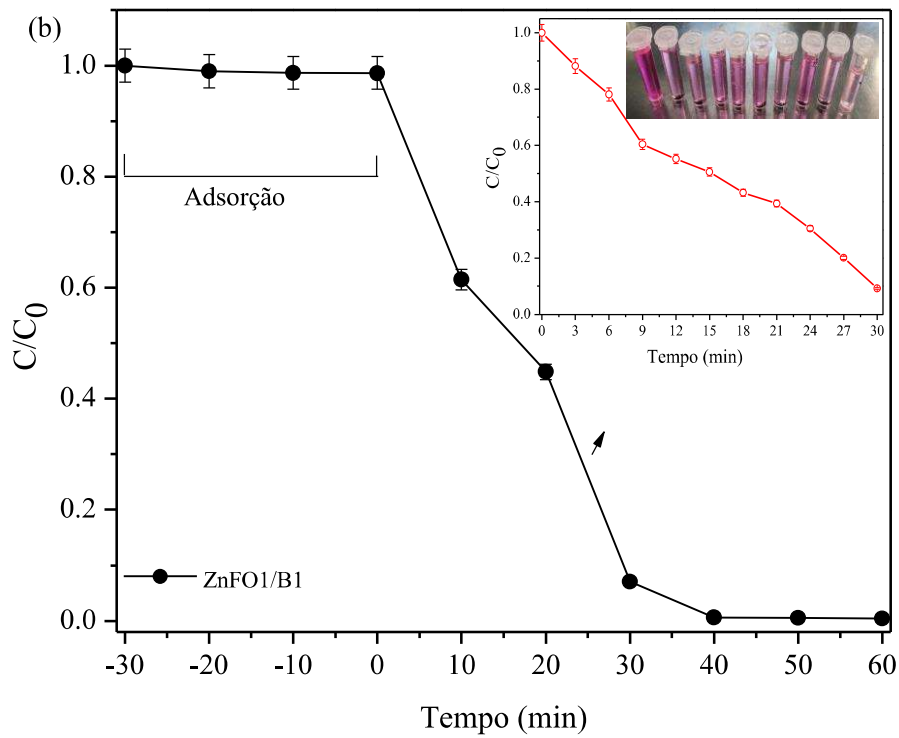
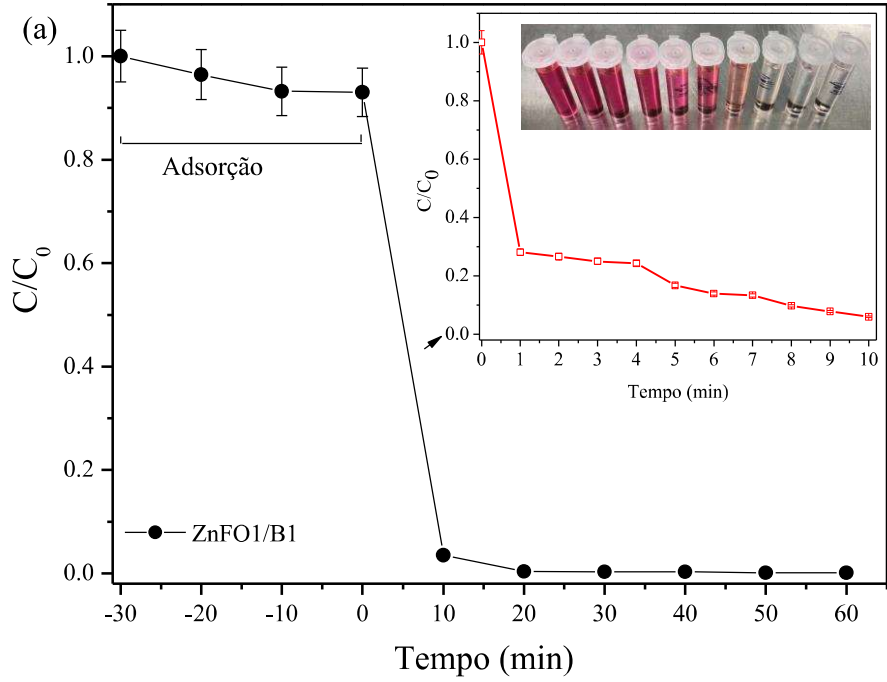
5.2.2 Foto-Fenton solar

Adicionalmente, foram realizados experimentos de foto-Fenton solar utilizando o compósito que apresentou os melhores resultados nos testes preliminares (ZnFO1/B1) na Cidade do México, México, em outubro de 2019. Inicialmente, o experimento foi realizado utilizando apenas 10 mg L^{-1} de Rodamina B, no entanto, devido à alta irradiação solar na Cidade do México (800 W m^{-2}), a reação de descoloração ocorreu muito rápido. Portanto, foi realizado outro experimento, desta vez utilizando 50 mg L^{-1} de Rodamina B e os resultados obtidos estão mostrados na Figura 12.

O compósito não apresentou capacidade de adsorção significativa durante os primeiros 30 minutos de reação para nenhuma das concentrações do corante testadas. Porém, quando a solução foi exposta à luz solar, o corante foi completamente descolorido em 20 minutos de reação para a concentração de 10 mg L^{-1} e em 40 minutos de reação para a concentração de 50 mg L^{-1} .

Como a intensidade da radiação solar (800 W m^{-2}) incidente nos experimentos foi muito maior do que a radiação da lâmpada visível usada (118 W m^{-2}), acredita-se que a maior taxa de descoloração do corante Rodamina B está diretamente relacionada com a intensidade da radiação incidente na solução, além das outras faixas espectrais contidas na luz solar. Outro fator que pode ser considerado é a aplicação do processo de degradação utilizando a irradiação solar natural, uma vez que é abundante e gratuita em todo o planeta.

Figura 12 – Foto-Fenton solar na Cidade do México com 10 mg L^{-1} de Rodamina B (a) e com 50 mg L^{-1} de Rodamina B (b) usando o composto ZnFO1/B1, pH 3 e $50 \mu\text{L}$ de H_2O_2 em 100 mL.



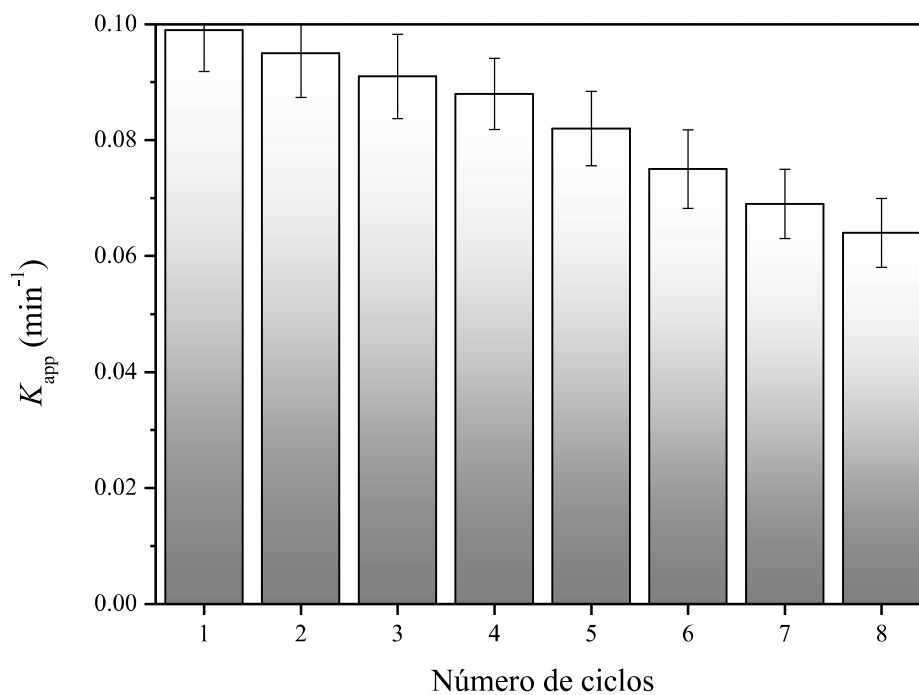
5.2.3 Lixiviação de Ferro e Zinco

Após a realização dos testes de lixiviação foi possível perceber que a lixiviação de zinco foi insignificante. No entanto, foi determinado durante a análise para o ferro, que $1,0108 \text{ mg L}^{-1}$ desse elemento lixiviou para a solução do corante. Essa concentração, entretanto, não é considerada nociva e chega a ser cerca de 15 vezes inferior ao valor de referência para o ferro em águas residuárias estabelecido pela legislação ambiental brasileira (15 mg L^{-1}) (CONAMA, 2011).

5.2.4 Testes de Reciclo

Ensaio de foto-Fenton heterogêneos foram realizados visando a determinação da estabilidade do composto ZnFO1/B1 após a reciclagem. O fotocatalisador foi utilizado para o processo 8 vezes seguidas, sendo retirado da solução e seco após cada ciclo (Figura 13).

Figura 13 – Testes de fotoatividade de reciclagem para remoção de Rodamina B (10 mg L^{-1}) usando $0,1 \text{ g}$ do composto ZnFO1/B1, pH 3 e $50 \mu\text{L}$ de H_2O_2 em 100 mL . Os testes foram realizados sob luz visível.



Os resultados apresentados na Figura 13 mostram que o compósito manteve uma boa eficiência na remoção da cor da Rodamina B mesmo na oitava rodada de uso, com redução de apenas cerca de 35% entre o primeiro e o último ciclo, o que pode ser explicado por possível lixiviação de ferro ou bloqueio de sites ativos por intermediários de degradação (LEICHTWEIS et al., 2021; LEICHTWEIS; SILVESTRI; CARISSIMI, 2020).

Os testes de reciclagem são importantes para o fotocatalisador, pois é possível identificar a qualidade e a estabilidade após já terem sido utilizados em testes anteriores, o que irá determinar se o fotocatalisador produzido é sustentável econômica e ambientalmente para o processo. Se a ferrita escolhida não apresentar uma boa estabilidade e boa capacidade de remoção de contaminantes após um ciclo, todo o processo pode se tornar muito caro, pois teria de haver a produção de um novo material e o descarte do antigo após cada ciclo. Portanto, o compósito ZnFO1/B1 pode ser considerado uma boa opção para a remoção da Rodamina B, pois manteve uma boa eficiência mesmo após ser utilizado diversas vezes.

5.3 DETERMINAÇÃO DAS ESPÉCIES DE RADICAIS RESPONSÁVEIS PELA DESCOLORIZAÇÃO DO CORANTE RODAMINA B

A transferência direta de elétrons foto gerados (e^-) e lacunas (h^+) na BC e BV do catalisador de oxidação e redução, respectivamente, pode resultar em sua recombinação. A lacuna (h^+) apresenta uma alta capacidade oxidante enquanto o e^- apresenta uma grande capacidade de redução, o que faz com que eles sejam espacialmente separados, portanto, beneficiando a produção de ROSs e melhorando a cinética da reação. (LI et al., 2019a; XU et al., 2022). Durante a fotocatalise sobre condições apropriadas, ROSs como $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$, $^1\text{O}_2$, H_2O_2 e h^+ podem ser gerados pela reação com O_2 ou $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$, possivelmente facilitando a degradação de poluentes. A geração de $\cdot\text{O}_2^-$ pela reação de e^- na BV do semiconductor com o oxigênio e a geração de $\cdot\text{OH}$ pela reação entre h^+ na BV estão mostradas nas Equações 7 e 8 (KUMAR et al., 2020; RAIZADA et al., 2019a):



Vários tipos de radicais fotoinduzidos podem ser gerados durante as reações de foto-Fenton, o que requer uma análise dos processos cinéticos dos condutores foto gerados

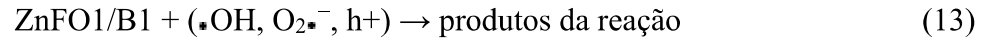
carregados presentes nessas reações para um melhor entendimento das mesmas (SHAO et al., 2020). Esses testes são geralmente realizados pela adição de capturadores de radicais durante os POAs. Shao et al. (2018) adicionaram álcool terc-butílico 1 (TBA), metanol e azida de sódio (NaN_3) como capturadores de radicais $\bullet\text{OH}$, radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}/\bullet\text{OH}$ e radicais $^1\text{O}_2$, respectivamente, durante a degradação oxidativa do 4-cloro-fenol (4-CP). O excesso de TBA ou metanol gerou um efeito muito limitado na degradação do 4-CP. Por outro lado, houve uma redução de 92 % da eficiência de degradação do 4-CP quando 12.5×10^{-3} M de NaN_3 foi adicionado à solução, o que indica que $^1\text{O}_2$ é a espécie reativa dominante envolvida na degradação de 4-CP no sistema testado. Além disso, semelhante ao presente estudo, Xu et al. (2022) também analisou o mecanismo de degradação usando um fotocatalisador baseado em Zn. Trietanolamina (TEOA), álcool isopropílico (IA) e benzoquinona (BQ) foram adicionados a uma solução de tetraciclina (TC) no sistema fotocatalítico como capturadores de h^+ , radicais $\bullet\text{OH}$ e $\text{O}_2^{\bullet-}$ e a eficiência de degradação diminuiu $\sim 8\%$, $\sim 13\%$ e $\sim 9\%$, respectivamente, indicando que a degradação do TC ocorre devido a um efeito conjunto de todos os radicais combinados. Além disso, XU et al. (2022) realizaram a ressonância de spin eletrônico para detectar espécies reativas. Os espectros mostraram que havia produção de h^+ , $\bullet\text{OH}$ e $\text{O}_2^{\bullet-}$ sob iluminação e todos eles foram aumentados junto com o tempo de iluminação.

Para o presente estudo IA, BQ e ácido etilenodiamina tetraacético (EDTA) foram adicionados como captadores de radicais $\bullet\text{OH}$, $\text{O}_2^{\bullet-}$, e h^+ , respectivamente, para o processo foto-Fenton usando o compósito ZnFO1/B1 sob luz visível. As eficiências para a descoloração da Rodamina B após 60 minutos de reação adicionado com os eliminadores de radicais são mostradas na Figura 14.

Dos três capturadores testados, o que causou a maior efeito na eficiência de descoloração foi o capturador do radical $\bullet\text{OH}$ (IA), com redução da descoloração de quase 90%, seguido por $\text{O}_2^{\bullet-}$ (BQ), e h^+ (EDTA). Sendo assim, mesmo que os radicais $\text{O}_2^{\bullet-}$ e h^+ também contribuem para a descoloração do corante, os radicais $\bullet\text{OH}$ gerados pelo ZnFO1/B1 e H_2O_2 quando ambos são expostos à radiação são os principais responsáveis pela quebra da molécula da Rodamina B.

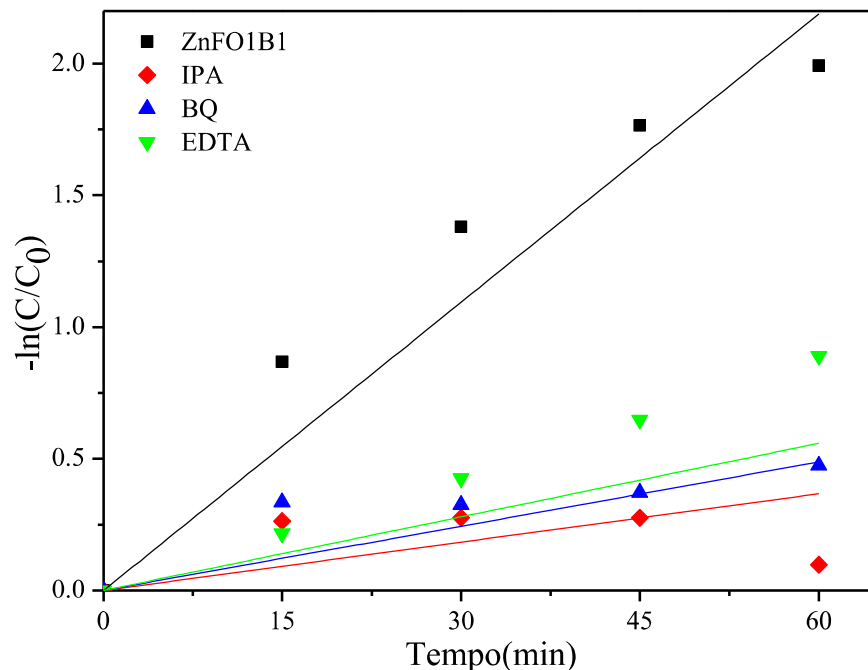
Portanto, devido ao fato de o poluente orgânico utilizado e os radicais responsáveis por sua degradação serem os mesmos descritos por LEICHTWEIS et al. (2021), acredita-se que o mecanismo de degradação dos experimentos descritos neste trabalho siga um caminho semelhante ao descrito pelos mesmos autores, como explanado a seguir:





Um aumento considerável na geração de radicais hidroxila pode ser alcançado quando a reação de Fenton é fotocatalisada por luz ultravioleta ou luz visível, um processo conhecido como foto-Fenton (NAWAZ et al., 2020), portanto, a alta absorção de luz pelo biochar pode auxiliar e aumentar as reações de degradação da Rodamina B na superfície (WANG; LIU, 2017). O efeito positivo do uso de biochar se deve ao aumento da taxa de reação de fotólise do peróxido, que produz quantidades adicionais de $\bullet OH$, e participa da foto-redução de Fe^{3+} , regenerando Fe^{2+} , que será capaz de reagir com mais moléculas H_2O_2 (MA et al., 2018).

Figura 14 – Eficiência de descoloração da Rodamina B durante uma reação de foto-Fenton sob luz visível usando 0,1 g do composto ZnFO1/B1, pH 3, e 50 μL de H_2O_2 em 100 mL adicionados dos capturadores de radicais IA, BQ e EDTA, durante 60 minutos de reação.



6. CONCLUSÃO

O método Sol-gel foi usado para a produção de um novo compósito de ZnFe_2O_4 que foi suportado em biochar de quitina em três proporções de massa diferentes, (1:3), (1:1) e (3:1). Diferentes eficiências de remoção de cor de Rodamina B foram obtidas com as diferentes proporções, onde o melhor resultado (100 %) foi obtido com o compósito que tinha a mesma razão entre ZnFe_2O_4 e biochar (ZnFO1/B1) nos experimentos de foto-Fenton realizados em luz visível com pH 3, 50 μL de H_2O_2 e 0,1 g de catalisador em 100 mL de solução e 60 minutos de reação. A ferrita sozinha atingiu uma eficiência de remoção de apenas 20% ao final do teste. Este melhor desempenho do compósito ZnFO1/B1 pode estar relacionado ao fato de que, em uma razão de massa de biochar mais alta, é possível que não haja fotocatalisador suficiente para ativar o peróxido de hidrogênio, enquanto com uma razão de massa de ferrita mais alta as partículas do fotocatalisador podem estar pobremente distribuídas sobre o biochar ou estar ocupando muitos locais da superfície do mesmo, diminuindo a atividade do fotocatalisador em ambas as situações.

Além disso, o ZnFO1/B1 demonstrou manter sua boa eficiência mesmo após 8 ciclos de reações de foto-Fenton, por meio dos testes de reciclo. Ainda, soluções de 10 e 50 mg L^{-1} de Rodamina B foram completamente degradadas após 20 e 40 minutos, respectivamente, quando o compósito ZnFO1/B1 foi posto sob radiação solar, na Cidade do México.

Finalmente, captadores de radicais foram usados para determinar quais espécies reativas foram predominantes durante a descoloração do corante, o que indicou os radicais $\bullet\text{OH}$ como principal espécie responsável, seguida por $\text{O}_2^{\bullet-}$ e h^+ . Em conclusão, é seguro afirmar que o compósito ZnFO1/B1 apresenta alto desempenho de degradação por tratamento por reações heterogêneas foto-Fenton de águas residuárias contendo contaminantes orgânicos como o corante Rodamina B, sendo considerado um material promissor para este tipo de processos.

Porém, é importante destacar que a ZnFe_2O_4 quando suportada em biochar apresentou desempenho fotocatalítico superior nas reações de foto-Fenton, significando que biochar, como suporte rico em carbono, favorece a geração de espécies reativas e impede a recombinação de pares fotogerados. (e^-/h^+), reduz a quantidade de fotocatalisador a ser utilizado no processo de degradação do poluente, uma vez que apenas 50% do compósito é efetivamente ZnFe_2O_4 , e também é uma nova e promissora aplicação para um resíduo da indústria pesqueira (biomassa de quitina transformada em biochar para suporte de fotocatalisador).

PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

Estudar a eficiência fotocatalítica do compósito na degradação de outros poluentes emergentes, como fármacos (ibuprofeno, omeprazol, estrogênio) e em agroquímicos (fitotóxicos, praguicidas e inseticidas). Avaliar a cinética do processo e também a fotofísica envolvida. Avaliar o mecanismo de degradação bem com os subprodutos gerados. Melhorar a eficiência de reuso e quem sabe estudar sistemas em fluxo.

Publicações associadas a esta pesquisa

WELTER, N. et al. Preparation of a new green composite based on chitin biochar and ZnFe₂O₄ for photo-Fenton degradation of Rhodamine B. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 901, p. 163758, abr. 2022.

LEICHTWEIS, J. et al. Avaliação dos compósitos CuFe₂O₄/Biochar e ZnFe₂O₄/Biochar na degradação de rodamina B via processo foto-Fenton. **Processos Químicos e Biotecnológicos**, v. 6, p.50, 2020.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, F. et al. Visible light activated magnetic photocatalysts for water treatment. **Journal of Environmental Management**, v. 273, p. 111143, nov. 2020.
- ARELLANO, U. et al. Transition metal oxides dispersed on Ti-MCM-41 hybrid core-shell catalysts for the photocatalytic degradation of Congo red colorant. **Catalysis Today**, v. 349, p. 128–140, jun. 2020.
- ARSHADNIA, I.; MOVAHEDI, M.; RASOULI, N. SnFe₂O₄/SnO₂/PANI magnetically separable photocatalyst for decolorization of two dye mixture in aqueous solution. **Surfaces and Interfaces**, v. 8, p. 91–96, set. 2017.
- BALDEV, E. et al. Degradation of synthetic dye, Rhodamine B to environmentally non-toxic products using microalgae. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 105, p. 207–214, maio 2013.
- BALU, S. et al. Synthesis of α -Fe₂O₃ decorated g-C₃N₄/ZnO ternary Z-scheme photocatalyst for degradation of tartrazine dye in aqueous media. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 99, p. 258–267, jun. 2019.
- BARROS, A. L. et al. Decolorizing dye wastewater from the agate industry with Fenton oxidation process. **Minerals Engineering**, v. 19, n. 1, p. 87–90, jan. 2006.
- BELVER, C. et al. Structured photocatalysts for the removal of emerging contaminants under visible or solar light. In: **Visible Light Active Structured Photocatalysts for the Removal of Emerging Contaminants**. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 41–98.
- BOCZKAJ, G.; FERNANDES, A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 608–633, jul. 2017.
- BORBA, F. H. Pollutant removal and acute toxicity assessment (*Artemia salina*) of landfill leachate treated by photo-Fenton process mediated by oxalic acid. **Journal of Water Process Engineering**, p. 10, 2019.
- CAO, X. et al. Spinel ZnFe₂O₄ nanoplates embedded with Ag clusters: Preparation, characterization, and photocatalytic application. **Materials Chemistry and Physics**, v. 106, n. 2–3, p. 175–180, dez. 2007.
- CHANG, S. et al. Effect of synthesis conditions on the structure and properties of LiFeO₂/ZnFe₂O₄ nanocomposites prepared by a sol-gel method. **Solid State Communications**, v. 334–335, p. 114379, ago. 2021.
- CHEN, D. et al. Magnetic Fe₃O₄/ZnCr-layered double hydroxide composite with enhanced adsorption and photocatalytic activity. **Chemical Engineering Journal**, v. 185–186, p. 120–126, mar. 2012.
- CHEN, D. et al. Facile fabrication of mesoporous biochar/ZnFe₂O₄ composite with enhanced visible-light photocatalytic hydrogen evolution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 36, p. 19967–19977, jul. 2019a.

CHEN, M. et al. Solvothermal synthesis of biochar@ZnFe₂O₄/BiOBr Z-scheme heterojunction for efficient photocatalytic ciprofloxacin degradation under visible light. **Applied Surface Science**, v. 493, p. 1361–1367, nov. 2019b.

CIOCARLAN, R.-G. et al. In-depth structural characterization and magnetic properties of quaternary ferrite systems Co_{0.5}Zn_{0.25}M_{0.25}Fe₂O₄ (M = Ni, Cu, Mn, Mg). **Journal of Alloys and Compounds**, v. 816, p. 152674, mar. 2020.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. **Resolução no 430, de 13 de maio de 2011**. Disponível em <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646> (Acesso em: May 15th, 2021). 2011.

DA ROSA, A. L. D. et al. Biosorption of rhodamine B dye from dyeing stones effluents using the green microalgae *Chlorella pyrenoidosa*. **Journal of Cleaner Production**, v. 198, p. 1302–1310, out. 2018.

DANG, H. et al. Hydrothermal preparation and characterization of nanostructured CNTs/ZnFe₂O₄ composites for solar water splitting application. **Ceramics International**, v. 42, n. 8, p. 10520–10525, jun. 2016.

DENG, F. et al. Preparation of conductive polypyrrole/TiO₂ nanocomposite via surface molecular imprinting technique and its photocatalytic activity under simulated solar light irradiation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 395, p. 183–189, fev. 2012.

DENG, J. et al. Nanoscale zero-valent iron/biochar composite as an activator for Fenton-like removal of sulfamethazine. **Separation and Purification Technology**, v. 202, p. 130–137, ago. 2018.

DENG, Y.; ZHAO, R. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. **Current Pollution Reports**, v. 1, n. 3, p. 167–176, set. 2015.

ESKANDARI, N. et al. Preparation of a new magnetic and photo-catalyst CoFe₂O₄–SrTiO₃ perovskite nanocomposite for photo-degradation of toxic dyes under short time visible irradiation. **Composites Part B: Engineering**, v. 176, p. 107343, nov. 2019.

Fishery Wastes and By-products: A Resource to Be Valorised Caruso G. **Journal of Fisheries Sciences.com**, p. 4, 2016.

GAN, L. et al. Cellulose derived carbon nanofiber: A promising biochar support to enhance the catalytic performance of CoFe₂O₄ in activating peroxy monosulfate for recycled dimethyl phthalate degradation. **Science of The Total Environment**, v. 694, p. 133705, dez. 2019.

GAO, F. et al. Preparation of polypyrrole/TiO₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic performance. **Particuology**, v. 26, p. 73–78, jun. 2016.

GUO, X.; WANG, D. Photo-Fenton degradation of methylene blue by synergistic action of oxalic acid and hydrogen peroxide with NiFe₂O₄ hollow nanospheres catalyst. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 102814, fev. 2019.

HASIJA, V. et al. Carbon quantum dots supported AgI /ZnO/phosphorus doped graphitic carbon nitride as Z-scheme photocatalyst for efficient photodegradation of 2, 4-dinitrophenol. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 4, p. 103272, ago. 2019.

JU, D. J. et al. Biosorption of a reactive dye (Rhodamine-B) from an aqueous solution using dried biomass of activated sludge. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 17, p. 7971–7975, nov. 2008.

JURADO, A. et al. Emerging organic contaminants in groundwater in Spain: A review of sources, recent occurrence and fate in a European context. **Science of The Total Environment**, v. 440, p. 82–94, dez. 2012.

KHAJAVIAN, M. et al. Chitin and derivative chitosan-based structures — Preparation strategies aided by deep eutectic solvents: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 275, p. 118702, jan. 2022.

KHAN, J. A. et al. Advanced oxidation processes for the treatment of contaminants of emerging concern. In: **Contaminants of Emerging Concern in Water and Wastewater**. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 299–365.

KHATAEE, A. et al. Cu₂O-CuO@biochar composite: Synthesis, characterization and its efficient photocatalytic performance. **Applied Surface Science**, v. 498, p. 143846, dez. 2019.

KUMAR, A. et al. Perspective and status of polymeric graphitic carbon nitride based Z-scheme photocatalytic systems for sustainable photocatalytic water purification. **Chemical Engineering Journal**, v. 391, p. 123496, jul. 2020.

KUMBHAR, S. S. et al. Fabrication of ZnFe₂O₄ films and its application in photoelectrocatalytic degradation of salicylic acid. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 142, p. 118–123, jan. 2015.

LACHHEB, H. et al. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 39, n. 1, p. 75–90, nov. 2002.

LAI, C. et al. Fabrication of novel magnetic MnFe₂O₄/bio-char composite and heterogeneous photo-Fenton degradation of tetracycline in near neutral pH. **Chemosphere**, v. 224, p. 910–921, jun. 2019.

LEE, J.; SARMAH, A. K.; KWON, E. E. Production and Formation of Biochar. In: **Biochar from Biomass and Waste**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 3–18.

LEICHTWEIS, J. et al. Wastewater containing emerging contaminants treated by residues from the brewing industry based on biochar as a new CuFe₂O₄ / biochar photocatalyst. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 150, p. 497–509, jun. 2021.

LEICHTWEIS, J.; SILVESTRI, S.; CARISSIMI, E. New composite of pecan nutshells biochar-ZnO for sequential removal of acid red 97 by adsorption and photocatalysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 140, p. 105648, set. 2020.

LI, G.; WANG, Y.; MAO, L. Recent progress in highly efficient Ag-based visible-light photocatalysts. **RSC Adv.**, v. 4, n. 96, p. 53649–53661, 2014.

LI, H. et al. Visible-light-driven Z-scheme rGO/Bi₂S₃-BiOBr heterojunctions with tunable exposed BiOBr (102) facets for efficient synchronous photocatalytic degradation of 2-nitrophenol and Cr(VI) reduction. **Environmental Science: Nano**, v. 6, n. 12, p. 3670–3683, 2019a.

LI, L. et al. Degradation of naphthalene with magnetic bio-char activate hydrogen peroxide: Synergism of bio-char and Fe-Mn binary oxides. **Water Research**, v. 160, p. 238–248, set. 2019b.

LI, M. et al. Synthesis of magnetic biochar composites for enhanced uranium(VI) adsorption. **Science of The Total Environment**, v. 651, p. 1020–1028, fev. 2019c.

LI, X. et al. Capability of novel ZnFe₂O₄ nanotube arrays for visible-light induced degradation of 4-chlorophenol. **Chemosphere**, v. 82, n. 4, p. 581–586, jan. 2011.

LU, D. et al. Synthesis of magnetic ZnFe₂O₄/graphene composite and its application in photocatalytic degradation of dyes. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 579, p. 336–342, dez. 2013.

LUO, Y. et al. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of The Total Environment**, v. 473–474, p. 619–641, mar. 2014.

LV, H. et al. Synthesis of fluorinated ZnFe₂O₄ with porous nanorod structures and its photocatalytic hydrogen production under visible light. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 18, p. 3665, 2010.

MA, J. et al. Fe-N-Graphene Wrapped Al₂O₃/Pentlandite from Microalgae: High Fenton Catalytic Efficiency from Enhanced Fe³⁺ Reduction. **Environmental Science & Technology**, v. 52, n. 6, p. 3608–3614, 20 mar. 2018.

MIAN, M. M.; LIU, G. Recent progress in biochar-supported photocatalysts: synthesis, role of biochar, and applications. **RSC Advances**, v. 8, n. 26, p. 14237–14248, 2018.

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, maio 2011.

NAWAZ, M. et al. Photo-Fenton reaction for the degradation of sulfamethoxazole using a multi-walled carbon nanotube-NiFe₂O₄ composite. **Chemical Engineering Journal**, v. 382, p. 123053, fev. 2020.

NIKFAR, S.; JABERIDOOST, M. Dyes and Colorants. In: **Encyclopedia of Toxicology**. [s.l.] Elsevier, 2014. p. 252–261.

OHTANI, B. Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 11, n. 4, p. 157–178, dez. 2010.

ÖZEL, N.; ELIBOL, M. A review on the potential uses of deep eutectic solvents in chitin and chitosan related processes. **Carbohydrate Polymers**, v. 262, p. 117942, jun. 2021.

- PATIAL, S. et al. Recent advances in photocatalytic multivariate metal organic frameworks-based nanostructures toward renewable energy and the removal of environmental pollutants. **Materials Today Energy**, v. 19, p. 100589, mar. 2021.
- PENG, H. et al. Synthesis of ZnFe₂O₄/B,N-codoped biochar via microwave-assisted pyrolysis for enhancing adsorption-photocatalytic elimination of tetracycline hydrochloride. **Industrial Crops and Products**, v. 172, p. 114066, nov. 2021.
- PETER, S. et al. Chitin and Chitosan Based Composites for Energy and Environmental Applications: A Review. **Waste and Biomass Valorization**, v. 12, n. 9, p. 4777–4804, set. 2021.
- PIZZOLATO, T. M. et al. Colour removal with NaClO of dye wastewater from an agate-processing plant in Rio Grande do Sul, Brazil. **International Journal of Mineral Processing**, v. 65, n. 3–4, p. 203–211, jul. 2002.
- PURKAIT, M. K.; KUMAR, V. D.; MAITY, D. Treatment of leather plant effluent using NF followed by RO and permeate flux prediction using artificial neural network. **Chemical Engineering Journal**, v. 151, n. 1–3, p. 275–285, ago. 2009.
- QUADRADO, R. F. N.; FAJARDO, A. R. Fast decolorization of azo methyl orange via heterogeneous Fenton and Fenton-like reactions using alginate-Fe²⁺/Fe³⁺ films as catalysts. **Carbohydrate Polymers**, v. 177, p. 443–450, dez. 2017.
- RAIZADA, P. et al. Ag₃PO₄ modified phosphorus and sulphur co-doped graphitic carbon nitride as a direct Z-scheme photocatalyst for 2, 4-dimethyl phenol degradation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 374, p. 22–35, abr. 2019a.
- RAIZADA, P. et al. Converting type II AgBr/VO into ternary Z scheme photocatalyst via coupling with phosphorus doped g-C₃N₄ for enhanced photocatalytic activity. **Separation and Purification Technology**, v. 227, p. 115692, nov. 2019b.
- SABARISH, R.; UNNIKRISHNAN, G. Novel biopolymer templated hierarchical silicalite-1 as an adsorbent for the removal of rhodamine B. **Journal of Molecular Liquids**, v. 272, p. 919–929, dez. 2018.
- SABZEHMEIDANI, M. M. et al. Construction of efficient and stable ternary ZnFe₂O₄/Ag/AgBr Z-scheme photocatalyst based on ZnFe₂O₄ nanofibers under LED visible light. **Materials Research Bulletin**, v. 143, p. 111449, nov. 2021.
- SHAO, P. et al. Potential Difference Driving Electron Transfer *via* Defective Carbon Nanotubes toward Selective Oxidation of Organic Micropollutants. **Environmental Science & Technology**, v. 54, n. 13, p. 8464–8472, 7 jul. 2020.
- SHEN, J. et al. Facile fabrication of magnetic reduced graphene oxide-ZnFe₂O₄ composites with enhanced adsorption and photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 359, p. 455–468, dez. 2015.
- SHEN, T. et al. Construction of ZnS nanoparticles@ porous Cu₃SnS₄ P-N heterojunction for simulated natural sunlight degradation of methyl blue. **Materials Letters**, v. 253, p. 446–449, out. 2019.

SHOKRI, A.; SHAYESTEH, S. F.; BOUSTANI, K. The role of Co ion substitution in SnFe₂O₄ spinel ferrite nanoparticles: Study of structural, vibrational, magnetic and optical properties. **Ceramics International**, v. 44, n. 18, p. 22092–22101, dez. 2018.

SIRAJUDHEEN, P. et al. Applications of chitin and chitosan based biomaterials for the adsorptive removal of textile dyes from water — A comprehensive review. **Carbohydrate Polymers**, v. 273, p. 118604, dez. 2021.

SUN, J. et al. Facile synthesis of novel ternary g-C₃N₄/ferrite/biochar hybrid photocatalyst for efficient degradation of methylene blue under visible-light irradiation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 606, p. 125556, dez. 2020.

SUZUKI, M. et al. Biological treatment of non-biodegradable azo-dye enhanced by zero-valent iron (ZVI) pre-treatment. **Chemosphere**, v. 259, p. 127470, nov. 2020.

TAREQ, R.; AKTER, N.; AZAM, MD. S. Biochars and Biochar Composites. In: **Biochar from Biomass and Waste**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 169–209.

TARIQ, M. et al. Removal of Rhodamine B dye from aqueous solutions using photo-Fenton processes and novel Ni-Cu@MWCNTs photocatalyst. **Journal of Molecular Liquids**, v. 312, p. 113399, 15 ago. 2020.

VAEZ, Z.; JAVANBAKHT, V. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of ZSM-5/ZnO nanocomposite modified by Ag nanoparticles for methyl orange degradation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 388, p. 112064, fev. 2020.

VALENZUELA, M. A. et al. Preparation, characterization and photocatalytic activity of ZnO, Fe₂O₃ and ZnFe₂O₄. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 148, n. 1–3, p. 177–182, maio 2002.

VIJAYAKUMAR, G.; TAMILARASAN, R.; DHARMENDIRAKUMAR, M. Adsorption, Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic studies on the removal of basic dye Rhodamine-B from aqueous solution by the use of natural adsorbent perlite. p. 14, 2012.

VINOSHA, P. A. et al. Synthesis and properties of spinel ZnFe₂O₄ nanoparticles by facile co-precipitation route. **Optik**, v. 134, p. 99–108, abr. 2017.

WANG, J. et al. Solar photocatalytic degradation of dye wastewater in the presence of heat-treated anatase TiO₂ powder. **Environmental Progress**, v. 27, n. 2, p. 242–249, jul. 2008.

WANG, J. et al. Rapid toxicity elimination of organic pollutants by the photocatalysis of environment-friendly and magnetically recoverable step-scheme SnFe₂O₄/ZnFe₂O₄ nano-heterojunctions. **Chemical Engineering Journal**, v. 379, p. 122264, jan. 2020a.

WANG, Y.; LIU, R. Comparison of characteristics of twenty-one types of biochar and their ability to remove multi-heavy metals and methylene blue in solution. **Fuel Processing Technology**, v. 160, p. 55–63, 1 jun. 2017.

WANG, Z. et al. Preparation and characterization of a novel and recyclable InVO₄/ZnFe₂O₄ composite for methylene blue removal by adsorption and visible-light photocatalytic degradation. **Applied Surface Science**, v. 501, p. 144006, jan. 2020b.

XU, Q. et al. Hollow ZnFe₂O₄/TiO₂ composites: High-performance and recyclable visible-light photocatalyst. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 641, p. 110–118, ago. 2015.

XU, X. et al. Internal electric field driving separation and migration of charge carriers via Z-scheme path in AgIn₅S₈/ZnO heterojunction for efficient decontamination of pharmaceutical pollutants. **Chemical Engineering Journal**, v. 428, p. 132096, jan. 2022.

YE, S. et al. Facile assembled biochar-based nanocomposite with improved graphitization for efficient photocatalytic activity driven by visible light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 250, p. 78–88, ago. 2019.

YU, Y. et al. Benzene carboxylic acid derivatized graphene oxide nanosheets on natural zeolites as effective adsorbents for cationic dye removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 260, p. 330–338, set. 2013.

ZEPP, R. G.; FAUST, B. C.; HOIGN, J. Hydroxyl Radical Formation in Aqueous Reactions (pH 3-8) of Iron(II) with Hydrogen Peroxide: The Photo-Fenton Reaction. p. 7, [s.d.].

ZHAI, Y. et al. Novel biochar@CoFe₂O₄/Ag₃PO₄ photocatalysts for highly efficient degradation of bisphenol a under visible-light irradiation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 560, p. 111–121, fev. 2020.

ZHANG, Y. et al. Research progress of adsorption and removal of heavy metals by chitosan and its derivatives: A review. **Chemosphere**, v. 279, p. 130927, set. 2021.

ZHAO, Y. et al. Magnetically separable CuFe₂O₄/AgBr composite photocatalysts: Preparation, characterization, photocatalytic activity and photocatalytic mechanism under visible light. **Applied Surface Science**, v. 392, p. 701–707, jan. 2017.

ZHOU, Y. et al. Fabrication of novel ZnFe₂O₄/BiOI nanocomposites and its efficient photocatalytic activity under visible-light irradiation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 696, p. 353–361, mar. 2017.