



TIBÚRCIO DA GRACINDA LOPES CHEMBEZE

**FOTOCATALISADORES SUSTENTÁVEIS DE ALTA E
BAIXA DENSIDADE: UMA PROPOSTA PARA TRATAMENTO
DE EFLUENTES**

**LAVRAS-MG
2025**

TIBÚRCIO DA GRACINDA LOPES CHEMBEZE

**FOTOCATALISADORES SUSTENTÁVEIS DE ALTA E BAIXA DENSIDADE: UMA
PROPOSTA PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Agroquímica, para a obtenção do título de Doutor.

Prof. Dr. Fabiano Magalhães
Orientador

Dra. Aline Aparecida Caetano
Coorientadora

**LAVRAS-MG
2025**

**Ficha Catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração
de Ficha Catalográfica da Biblioteca Universitária da UFLA, com
dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Chembeze, Tibúrcio da Gracinda Lopes.

Fotocatalisadores Sustentáveis de Alta e Baixa Densidade : Uma Proposta Para
Tratamento de Efluentes / Tibúrcio da Gracinda Lopes Chembeze. - 2025.

118 p. : il.

Orientador: Fabiano Magalhães

Coorientadora: Aline Aparecida Caetano

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2025.

Bibliografia.

1. Fotocatálise. 2. Pó de Aciaria Elétrica. 3. Óxido de Zinco. 4. Remediação. 5. Bio
óleo. I. Magalhães, Fabiano . II. Caetano, Aline Aparecida. III. Universidade Federal
de Lavras. IV. Título.

TIBÚRCIO DA GRACINDA LOPES CHEMBEZE

**FOTOCATALISADORES SUSTENTÁVEIS DE ALTA E BAIXA DENSIDADE: UMA
PROPOSTA PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES**

**SUSTAINABLE HIGH AND LOW DENSITY PHOTOCATALYSTS: A PROPOSAL
FOR EFFLUENT TREATMENT**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Agroquímica, para a obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 22 de agosto de 2025.

Profa. Dra. Maria Lucia Bianchi	UFLA
Prof. Dr. Jonas Leal Neto	UFLA
Prof. Dra. Evanise Silva Penido	UFLA
Prof. Dr. Fabricio Vieira Andrade	UNIFEI

Prof. Dr. Fabiano Magalhães
Orientador

Dra. Aline Aparecida Caetano
Coorientadora

**LAVRAS-MG
2025**

Dedico este trabalho à minha esposa Vânia, aos meus filhos Ivanildo e Wesley, pelo amor, carinho, compreensão e esperança que tiveram durante minha ausência, aos meus pais Diogo (em memória) e Gracinda pela educação e caráter que construíram em mim, aos meus irmãos Isaias, José, Saturnino, Anastácio, Benedito, Otília, Guilhermina (em memória) que sempre me apoiaram.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pois reconheço que nada disso seria possível sem Sua presença. Sou grato pelas oportunidades e por todas as pessoas que caminham ao meu lado algumas me ajudaram diretamente, outras me incentivaram e encorajaram, e há ainda aquelas que me desafiaram, mas todas, de alguma forma, contribuíram para o meu aprendizado.

Expresso minha profunda e sincera gratidão ao meu orientador, Prof. Dr. Fabiano Magalhães, e à minha coorientadora, Dra. Aline Aparecida Caetano, pela valiosa orientação científica e metodológica ao longo desta jornada. Seus comprometimentos, sabedoria e dedicação foram fundamentais para a concretização deste trabalho e para meu crescimento acadêmico e pessoal.

Agradeço aos meus familiares, em especial a minha esposa Vânia Helena Jorge Chembeze e meus filhos Ivanildo Chembeze e Wesley Chembeze que de forma paciente suportaram a minha ausência e me deram força para ir avante, a minha mãe Gracinda, a todos irmã(o)s e familiares, pela força e apoio que prestaram.

Aos meus amigos do laboratório pelos bons momentos que partilhamos e pela ajuda incansável que cada um deu para o meu aprendizado.

Ao meu amigo Júlio Miguel pelo apoio e pela atenção ao compartilhar comigo o edital do doutorado. Sua iniciativa foi fundamental para que eu pudesse dar este importante passo na minha trajetória acadêmica. Reconheço com gratidão sua generosidade e o impacto positivo que sua ajuda teve no início deste caminho.

Agradeço aos técnicos de laboratório pelo profissionalismo e dedicação na realização das análises que contribuíram significativamente para o desenvolvimento deste trabalho. Sua competência e disponibilidade foram essenciais para a obtenção de resultados confiáveis e para o bom andamento da pesquisa.

Agradeço aos professores e técnicos do Departamento de Química pelo apoio, ensinamentos e colaboração ao longo desta caminhada. Sua contribuição, seja por meio do conhecimento compartilhado, da orientação acadêmica ou do suporte técnico nos laboratórios, foi fundamental para a realização deste trabalho.

À UFPA, pelo período em que me formei, por se constituir em um espaço genuinamente acadêmico, de aprendizado e de enriquecedor convívio social.

À FAPEMIG pelo apoio financeiro.

“O verdadeiro progresso é aquele que torna a tecnologia acessível, a ciência compreensível e a educação transformadora.”

Seymour Papert

RESUMO

A crescente demanda por tecnologias sustentáveis para o tratamento de efluentes motivou o desenvolvimento de fotocatalisadores a partir de coprodutos industriais. Neste trabalho, foram preparados e avaliados fotocatalisadores de alta e baixa densidade utilizando pó de aciaria elétrica (PAE) e óxido de zinco (ZnO) comercial como fases ativas. Os materiais de alta densidade (PAE/A) foram obtidos empregando areia da construção civil como suporte, enquanto os de baixa densidade (PAE/C/PE) foram preparados com perlita expandida revestida com carvão (C/PE), utilizando bio-óleo como precursor do carvão. Estes materiais foram utilizados para degradação dos contaminantes modelo: o corante têxtil preto remazol e o fármaco paracetamol, ambos sob radiação UV, variando-se a massa de PAE (15, 30, 60 e 90 mg) e a potência da radiação (15, 36 e 51 W), permitiram determinar melhor condição sendo a condição de 60 mg e 51 W a mais eficiente. Os resultados obtidos por difração de raios X e fluorescência de raios X mostraram que o PAE contém fases de ZnO, SiO₂ e MgO, enquanto a areia é composta predominantemente por SiO₂. As análises de MEV e mapeamento confirmaram a dispersão heterogênea do PAE na areia, com partículas arredondadas de diferentes tamanhos. Ensaio de sedimentação indicaram elevada eficiência de separação, com até 98% de sedimentação após 60 minutos para as amostras testadas. Os fotocatalisadores 20PAE/A, 40PAE/A e 60PAE/A apresentaram descoloração de 32%, 27% e 42%, respectivamente. Para os materiais de baixa densidade, análises por DRX revelaram fases amorfas em PE, C/PE e C/PE 300, enquanto PAE/C/PE e ZnO/C/PE exibiram predominância de ZnO, confirmando a impregnação bem-sucedida. As imagens de MEV evidenciaram estruturas lamelares e irregulares, e a FRX demonstrou que PE e C/PE são constituídos majoritariamente por SiO₂, ao passo que PAE/C/PE e ZnO/C/PE apresentaram teores de ZnO de 9,38% e 27,68%, respectivamente. Os valores de área superficial obtidos mostraram que o PAE, ZnO e PE possuem área superficial específica muito baixas (1,2 a 4,6 m²g⁻¹) e as amostras C/PE, C/PE 300 e PAE/C/PE apresentam área superficial 155, 216 e 107,4 m²g⁻¹, respectivamente. Os resultados das reações fotocatalíticas realizadas com o corante dissolvido em água deionizada e em água de rio, mostraram que os fotocatalisadores PAE/C/PE e ZnO/C/PE apresentam alta eficiência, principalmente o fotocatalisador ZnO/C/PE que descoloriu 99% do corante. Testes de reuso mostram que o fotocatalisador PAE/C/PE perde eficiência após a quarta reação, enquanto que o ZnO/C/PE ainda apresentou 40% de eficiência na quinta reação de reuso. Experimentos mostraram que a perda de atividade fotocatalítica dos fotocatalisadores está relacionada com a lixiviação de partículas de PAE e ZnO da superfície

do C/PE. Sendo assim, pode-se concluir que os materiais preparados neste trabalho apresentaram boa eficiência fotocatalítica, facilidade de separação no meio reacional, o que simplifica sua aplicação e reduz custos contribuindo com alto potencial para aplicação em larga escala.

Palavras-Chave: Fotocatálise; Pó de Aciaria Elétrica; Óxido de Zinco; remediação; Bio-óleo.

ABSTRACT

The growing demand for sustainable technologies for wastewater treatment has driven the development of photocatalysts derived from industrial by-products. In this work, high- and low-density photocatalysts were prepared and evaluated using electric arc furnace dust (EAFD) and commercial zinc oxide (ZnO) as active phases. High-density materials (EAFD/A) were obtained by employing construction sand as a support, whereas low-density materials (EAFD/C/EP) were prepared with expanded perlite coated with carbon (C/EP), using bio-oil as the carbon precursor. These materials were applied to the degradation of model contaminants, namely the textile dye Remazol Black and the pharmaceutical paracetamol, both under UV irradiation. Reaction conditions were optimized by varying the mass of EAFD (15, 30, 60, and 90 mg) and the irradiation power (15, 36, and 51 W), with the best performance obtained at 60 mg of photocatalyst and 51 W. X-ray diffraction (XRD) and X-ray fluorescence (XRF) analyses revealed that EAFD contained ZnO, SiO₂, and MgO phases, whereas sand was composed predominantly of SiO₂. SEM images and elemental mapping confirmed the heterogeneous dispersion of EAFD on sand, with rounded particles of different sizes. Sedimentation tests indicated high separation efficiency, with up to 98% sedimentation after 60 minutes for the tested samples. Photocatalysts 20EAFD/A, 40EAFD/A, and 60EAFD/A achieved discoloration efficiencies of 32%, 27%, and 42%, respectively. For the low-density materials, XRD analysis revealed amorphous phases in EP, C/EP, and C/EP 300, while EAFD/C/EP and ZnO/C/EP exhibited ZnO as the predominant phase, confirming successful impregnation. SEM images showed lamellar and irregular structures of varying sizes, and XRF results indicated that EP and C/EP were mainly composed of SiO₂, while EAFD/C/EP and ZnO/C/EP contained 9.38% and 27.68% ZnO, respectively. Surface area analysis showed very low specific surface areas for EAFD, ZnO, and EP (1.2–4.6 m²·g⁻¹), whereas C/EP, C/EP 300, and EAFD/C/EP reached 155, 216, and 107.4 m²·g⁻¹, respectively. Photocatalytic tests performed with the dye dissolved in deionized and river water demonstrated high efficiency for EAFD/C/EP and ZnO/C/EP, with ZnO/C/EP achieving 99% discoloration. Reuse tests indicated that EAFD/C/EP lost efficiency after the fourth reaction cycle, while ZnO/C/EP maintained 40% efficiency after five reuse cycles. The decrease in photocatalytic activity was associated with the leaching of EAFD and ZnO particles from the C/EP surface. The materials prepared in this study exhibited good photocatalytic efficiency, ease of separation from the reaction medium, and cost reduction, highlighting their strong potential for large-scale application in wastewater treatment.

Keywords: Photocatalysis; Electric Arc Furnace Dust; Zinc Oxide; remediation; Bio-oil.

INDICADORES DE IMPACTOS

A intensificação dos impactos ambientais associados aos efluentes industriais tem impulsionado a demanda por soluções tecnológicas que sejam, ao mesmo tempo, ambientalmente sustentáveis e economicamente viáveis. Tais soluções devem possibilitar a mitigação da poluição hídrica, contribuir para a conservação dos recursos naturais e gerar benefícios sociais diretos, como a melhoria da saúde pública e da qualidade de vida, alinhando-se assim aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) e aos indicadores de impacto ambiental e social. A aplicação de fotocatalisadores como óxido de zinco (ZnO), permite a degradação de poluentes de forma eficaz, contribuindo para a melhoria da qualidade da água e redução dos impactos tóxicos nos ecossistemas aquáticos. Segundo a base de dados científica, existem cerca de 162748 estudos dedicados ao ZnO, o que evidencia sua importância global. No contexto brasileiro, a valorização de resíduos como matéria-prima ativa, fortalece a economia circular, reduzindo o volume de rejeitos industriais e promovendo o reaproveitamento em soluções ambientalmente relevantes. A proposta alinha-se a diversos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da ONU, destacando-se os seguintes: 6. Água potável e saneamento, 9. Indústria, inovação e infraestrutura, 11. Cidades e comunidades sustentáveis e 12. Consumo e produção responsáveis. Além dos ODS, os resultados deste trabalho se inserem em quatro áreas temáticas da Política Nacional de Extensão, nomeadamente, 5-Meio ambiente, pela proposta de descontaminação de recursos hídricos; 6-Saúde, ao contribuir para a eliminação de compostos tóxicos que afetam populações humanas e animais; 7-Tecnologia e produção, pelo desenvolvimento de materiais inovadores a partir de resíduos; 8-Trabalho, ao potencializar práticas sustentáveis com aplicação em processos produtivos e industriais. Portanto, esta proposta representa uma ação integrada de pesquisa, inovação e extensão com potencial de impacto real na promoção da sustentabilidade, saúde pública e desenvolvimento tecnológico acessível e replicável.

IMPACT INDICATORS

The intensification of environmental impacts associated with industrial effluents has driven the demand for technological solutions that are both environmentally sustainable and economically viable. Such solutions must enable the mitigation of water pollution, contribute to the conservation of natural resources, and generate direct social benefits, such as improved public health and quality of life, aligning with the Sustainable Development Goals (SDGs) and environmental and social impact indicators. The application of photocatalysts containing zinc oxide (ZnO) allows for the effective degradation of pollutants, contributing to enhanced water quality and reduced toxic impacts on aquatic ecosystems. According to scientific databases, approximately 162,748 studies have been dedicated to ZnO, highlighting its global relevance. In the Brazilian context, the valorization of waste as an active raw material strengthens the circular economy by reducing the volume of industrial residues and promoting their reuse in environmentally relevant applications. This proposal is aligned with several of the United Nations SDGs, notably 6 Clean Water and Sanitation, 9 Industry, Innovation and Infrastructure, 11 Sustainable Cities and Communities, and 12 Responsible Consumption and Production. In addition to the SDGs, the outcomes of this work also relate to four thematic areas of the Brazilian National Extension Policy: 5 - Environment, by proposing the decontamination of water resources; 6 - Health, by contributing to the elimination of toxic compounds that affect human and animal populations; 7 - Technology and Production, by developing innovative materials derived from waste; and 8 - Work, by enhancing sustainable practices with potential application in productive and industrial processes. Therefore, this proposal represents an integrated action in research, innovation, and extension, with real impact potential in promoting sustainability, public health, and accessible and replicable technological development.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Tipos e porcentagens de resíduos e coprodutos gerados pela indústria siderúrgica no Brasil.....	21
Figura 2 - Esquema representativo de um semicondutor, destacando a banda de valência (BV), a banda de condução (BC) e a lacuna de energia (<i>band gap</i>).....	29
Figura 3 - Processo simplificado de excitação eletrônica e formação das espécies radicalares quando um semicondutor é exposto à radiação apropriada.	31
Figura 4 - Representação esquemática da formação e recombinação do par e-/h+ na superfície de um semicondutor.	31
Figura 5 - Número de publicações relacionadas a ZnO e fotocatalise segundo busca na base <i>Scopus</i> em 07/07/2025.....	36
Figura 6 - Países com maior destaque nas pesquisas sobre fotocatalise utilizando ZnO.	40
Figura 7 - Esquema de um fotocatalisador flutuante gerando radicais para degradação de contaminantes orgânicos.....	43
Figura 8 - Número de publicações relacionadas a perlita expandida e fotocatalise segundo busca na base <i>Scopus</i> em 07/07/2025.....	45
Figura 9 - Reator fotocatalítico utilizado para as reações na presença de radiação UV.....	48
Figura 10 - Foto das partículas de perlita expandida (PE) e do compósito de carvão/perlita expandida (C/PE).....	50
Figura 11 - Imagens dos fotocatalisadores PAE/C/PE (a) e ZnO/C/PE (b).	50
Figura 12 - Resultados da análise termogravimétrica do material 20PAE/A sob atmosfera oxidante.	55
Figura 13 - Difractogramas de raios X dos fotocatalisadores e seus precursores.....	56
Figura 14 - Imagens de MEV da areia (a-c); e do PAE (d-f) com ampliações de 500, 5000 e 20.000 vezes.	58
Figura 15 - Imagens de EDS (a, b) da areia; (c, d) e do PAE com ampliação de 500 vezes....	59
Figura 16 - Micrografias dos fotocatalisadores 20PAE/A, 40PAE/A e 60PAE/A com ampliações de 500 e 5000 vezes.....	60
Figura 17 - Imagens de EDS e mapeamento do 20PAE/A, 40PAE/A e 60PAE/A com ampliação de 5000 vezes.	61
Figura 18 - a) Descoloração do corante PR em função da massa de PAE; b) Porcentagem de descoloração do PR e respectivas constantes de velocidade (<i>k</i>).....	63
Figura 19 - a) Reações de fotodegradação em diferentes intensidades de radiação e b) Porcentagem de descoloração do PR e respectivas constantes de velocidade (<i>k</i>).	64

Figura 20 - a) Fotodegradação do corante PR utilizando os fotocatalisadores PAE, 20PAE, 40PAE e 60PAE e b) Porcentagem de descoloração do PR e respectivas constantes de velocidade (<i>k</i>).	66
Figura 21 - Descoloração do corante PR utilizando massas equivalentes (60 mg) de PAE empregando os fotocatalisadores PAE, 20PAE, 40PAE e 60PAE.....	67
Figura 22 - Tratamento cinético realizado para as reações com massas ajustadas de fotocatalisador (a) e valores de <i>k</i> e porcentagem de descoloração do corante PR em função do fotocatalisador (b).....	68
Figura 23 - Reações para degradação do paracetamol em diferentes concentrações (15, 30 e 45 mgL ⁻¹) utilizando 60 mg de PAE, e b) utilizando o fotocatalisador 60PAE/A e paracetamol 15 mgL ⁻¹ das reações.	69
Figura 24 - Cromatogramas de HPLC referentes à degradação fotocatalítica do paracetamol (15 mgL ⁻¹) ao longo de reação na presença do PAE (a) e do 60PAE/A (b).	70
Figura 25 - Degradação fotocatalítica do paracetamol (15 mgL ⁻¹) com o PAE (a) e com o 60PAE/A (b) monitorada por Espectroscopia UV-vis e por HPLC.	72
Figura 26 - Cinética de sedimentação dos fotocatalisadores de Alta Densidade.	73
Figura 27 – Foto das amostras PAE, PE, C/PE, PAE/C/PE e ZnO/C/PE.	74
Figura 28 - Curvas de TGA e DTA das amostras (a) Perlita (PE), (b) biocarvão, (c) C/PE e (d) PAE/C/PE.	75
Figura 29 - Curvas TGA e DTA das amostras do ZnO e ZnO/C/PE.	76
Figura 30 - Difratoogramas de raios X da PE, C/PE e C/PE 300.....	77
Figura 31 - Difratoogramas de raios X do ZnO, PAE e PAE/C/PE.	78
Figura 32 - Imagens de MEV (a, b) PE, (c, d) C/PE, (e, f) PAE/C/PE e (g, h) ZnO/C/PE.....	81
Figura 33 - Imagens de EDS e mapeamento da (a, b) PE, (c, d) C/PE, (e, f) PAE/C/PE e (g, h) ZnO/C/PE.	83
Figura 34 - Espectro FTIR do (a) biocarvão, (b) PE e C/PE.....	86
Figura 35 - (a) Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ e (b) distribuição de poros.	89
Figura 36 - Cinética de adsorção do corante PR (40 mgL ⁻¹) pelos materiais C/PE e C/PE 300.	92
Figura 37- Reações fotocatalíticas do PAE, PAE/C/PE e ZnO/C/PE com o corante PR (40 mgL ⁻¹).	93
Figura 38 - Porcentagem de descoloração do corante PR (40 mgL ⁻¹) utilizando PAE, C/PE, C/PE 300, PAE/C/PE e ZnO/C/PE.	94
Figura 39 - Reações fotocatalíticas de reuso do PAE/C/PE na descoloração do corante PR (40 mgL ⁻¹).	95

Figura 40 - Curvas de linearização do modelo cinético de pseudo-ordem zero para as reações fotocatalíticas de reuso do PAE/C/PE na descoloração do corante PR (40 mgL^{-1}).	97
Figura 41 - (a) Reações fotocatalíticas de reuso do ZnO/C/PE e (b) descoloração do corante PR (40 mgL^{-1}).	97
Figura 42 - Curvas de linearização do modelo cinético de pseudo-ordem zero para as reações fotocatalíticas de reuso do ZnO/C/PE na descoloração do corante PR (40 mgL^{-1}).	98
Figura 43 – Reações fotocatalíticas realizadas com os lixiviado dos fotocatalisadores (a) PAE/C/PE e (b) ZnO/C/PE para descoloração do PR 40 mgL^{-1}	100
Figura 44 - Adsorção e reações fotocatalíticas do PAE/C/PE e ZnO/C/PE para descolorir o corante PR (40 mgL^{-1}) presente em água de rio.	101
Figura 45 - Reações fotocatalíticas do PAE/C/PE e ZnO/C/PE com solução de corante PR (40 mgL^{-1}) em água de rio e água deionizada.	102

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Composição química do PAE segundo diferentes autores.....	25
Quadro 2 - Potencial padrão de redução de alguns oxidantes em água.....	30
Quadro 3 - Exemplos de alguns semicondutores utilizados em fotocatalise com os seus respectivos valores de energia de band gap e comprimento de onda relacionados.....	32
Quadro 4 - Exemplos de fotocatalisadores eficientes e de fácil separação.	39
Quadro 5 - Composição elementar das amostras determinada por Fluorescência de Raios X (FRX).....	57
Quadro 6 - Porcentagens atômicas determinadas por EDS para as amostras: areia, PAE, 20PAE/A, 40PAE/A e 60PAE/A e para os pontos P1 e P2 analisados no 20PAE/A.	62
Quadro 7 - Valores de tamanho médio de cristalito calculados a partir da Equação de Scherrer.	79
Quadro 8 - Fluorescência de raios X da PE, C/PE, PAE, PAE/C/PE, ZnO e ZnO/C/PE.....	80
Quadro 9 - Porcentagem atômica semiquantitativa obtida por EDS para as amostras: PE, C/PE, PAE/C/PE e ZnO/C/PE.	84
Quadro 10 - Valores da análise elementar (CHNS).	85
Quadro 11 - Valores da área superficial BET, volume e diâmetro de poros obtidos para a PE, C/PE, C/PE 300, PAE/C/PE e ZnO.	89
Quadro 12 - Valores de pH _{pcz} e Número de Funções Ácidas e Básicas do Biocarvão, PAE, C/PE, C/PE 300, PAE/C/PE e ZnO/C/PE.	91
Quadro 13 - Fluorescência de raios X do PAE/C/PE antes e após 4 ciclos de reação.	96
Quadro 14 - Valores de turbidez das soluções do corante PR antes e após as reações fotocatalíticas de reuso dos fotocatalisadores PAE/C/PE e ZnO/C/PE.	99
Quadro 15 - Características físico-químicas das matrizes aquosas estudadas.....	102
Quadro 16 - Valores de pH da solução de corante nas diferentes matrizes aquosas durante as reações fotocatalíticas com PAE/C/PE e ZnO/C/PE.	103

LISTA DE SÍMBOLOS

Å	Angstrom
Ag	Prata
Al	Alumínio
Ca	Cálcio
Cd	Cádmio
Cl	Cloro
Co	Cobalto
Cr	Cromo
Cu	Cobre
e^-/h^+	Elétron/vacante
eV	Eletron volt
F	Flúor
Fe	Ferro
g	Gramma
Hg	Mercúrio
Mn	Manganês
mL	mililitro
nm	nanômetro
Ni	Níquel
Pb	Chumbo
Pd	Paládio
Pt	Platina
Rh	Rubídio
Si	Silício
W	watt
%	Porcentagem
μ L	micro Litro
μ m	micro metro

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileiras de Normas e Técnicas
BC	Banda de Condução
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BV	Banda de Valência
CAPQ	Central de Análises e Prospecção Química
CHNS	Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio, Enxofre
C/PE	Carvão e perlita expandida
DCF	Departamento de Ciências Florestais
DRX	Difração de raios X
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
FAD	Fotocatalisadores de Alta Densidade
FRX	Fluorescência de raios X
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PAE	Pó de aciaria elétrica
PAE/C/PE	Pó de aciaria elétrica, carvão, perlita expandida
PE	Perlita Expandida
PCZ	Ponto de Carga Zero
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
POA	Processos Oxidativos avançados
PR	Preto Remazol
TGA	Análise Termogravimétrica
rpm	rotação por minuto
UFLA	Universidade Federal de Lavras
UV	Ultravioleta
UV/Vis	Ultravioleta visível
ZnO/C/PE	Óxido de zinco, carvão, perlita expandida

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	20
1.1	Objetivos.....	23
1.1.1	Objetivo Geral.....	23
1.1.2	Objetivos Específicos.....	23
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	24
2.1	Pó de Aciaria Elétrica (PAE).....	24
2.2	Fotocatálise.....	28
2.3	Fatores que influenciam o processo fotocatalítico.....	33
2.4	Semicondutores utilizados em processos fotocatalíticos.....	34
2.5	Aplicação do Óxido de Zinco como Fotocatalisador.....	39
2.6	Fotocatalisadores Flutuantes e de Alta Densidade.....	41
2.6.1	Fotocatalisadores flutuantes.....	42
2.6.2	Fotocatalisadores de alta densidade.....	45
3	METODOLOGIA.....	47
3.1	Fotocatalisadores de alta densidade.....	47
3.1.1	Preparo dos materiais.....	47
3.1.2	Obtenção do PAE.....	47
3.1.3	Obtenção do Fotocatalisador de Alta Densidade (PAE/A).....	47
3.1.4	Reações fotocatalíticas realizadas com PAE em diferentes condições.....	47
3.1.5	Reações fotocatalíticas realizadas com os fotocatalisadores de alta densidade	48
3.1.6	Cinética de sedimentação e densidade.....	49
3.2	Fotocatalisadores de baixa densidade (flutuantes).....	49
3.2.1	Preparo dos materiais.....	49
3.2.2	Obtenção do compósito carvão/perlita expandida (C/PE e C/PE300).....	49
3.2.3	Obtenção dos Fotocatalisadores de Baixa Densidade (PAE/C/PE e ZnO/C/PE)	50
3.2.4	Reações fotocatalíticas Realizadas com Fotocatalisadores de Baixa Densidade	51
3.3	Caracterização dos Materiais.....	51
3.3.1	Análise Termogravimétrica (TGA).....	51
3.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por Energia Dispersiva (EDS).....	51
3.3.3	Espectrometria de Fluorescência de raios X (FRX).....	52
3.3.4	Difratometria de raios (DRX).....	52
3.3.5	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)....	52
3.3.6	Análise elementar (CHNS).....	52
3.3.7	Área Superficial Específica.....	53
3.3.8	Número de Funções Ácidas e Básicas.....	53
3.3.9	Turbidez.....	54
3.3.10	pH no Ponto de Carga Zero (pH _{pcz}).....	54
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
4.1	Caraterização dos Fotocatalisadores de Alta Densidade.....	55
4.1.1	Análise Termogravimétrica (TGA).....	55
4.1.2	Difratometria de raios X (DRX).....	56
4.1.3	Fluorescência de raios X (FRX).....	57
4.1.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	58
4.2	Reações fotocatalíticas utilizando PAE e fotocatalisadores de alta densidade	63
4.2.1	Estudo da influência da massa do fotocatalisador nas reações.....	63
4.2.2	Influência da potência da radiação UV na atividade fotocatalítica.....	64

4.2.3	Reações fotocatalíticas para descoloração do corante Preto Remazol (40 mgL ⁻¹).....	65
4.2.4	Reações fotocatalíticas para degradação do Paracetamol (15 mgL ⁻¹).....	69
4.2.5	Cinética de Sedimentação dos fotocatalisadores de alta densidade.....	72
4.3	Caracterização dos Fotocatalisadores de Baixa Densidade.....	73
4.3.1	Análise Termogravimétrica (TG).....	75
4.3.2	Difratometria de raios X (DRX).....	77
4.3.3	Fluorescência de raios X (FRX).....	80
4.3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	81
4.3.5	Análise elementar CHNS.....	85
4.3.6	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)..	86
4.3.7	Análise de Área Superficial Específica (BET).....	88
4.3.8	Quantificação de grupos ácidos e básicos e valores de pH _{pcz}	90
4.4	Reações fotocatalíticas utilizando fotocatalisadores de baixa densidade.....	91
4.4.1	Testes preliminares de adsorção.....	91
4.4.2	Reações de Reuso dos fotocatalisadores.....	95
4.4.3	Reações realizadas em matriz de água do rio.....	100
5	CONCLUSÕES.....	105
	REFERÊNCIAS.....	106

1 INTRODUÇÃO

O crescente crescimento populacional, aliado ao desenvolvimento industrial e urbanização acelerada, tem imposto sérios desafios ambientais, especialmente no que tange ao tratamento e à gestão adequada dos efluentes gerados. A presença crescente de poluentes orgânicos, inorgânicos e patogênicos em águas residuais compromete a qualidade dos corpos hídricos e ameaça os ecossistemas aquáticos e a saúde pública. Diante desse cenário, a busca por tecnologias avançadas, eficazes e ambientalmente sustentáveis para o tratamento de efluentes tornou-se uma prioridade para a ciência. Entre essas tecnologias, as técnicas baseadas em processos fotocatalíticos têm ganhado destaque em virtude de sua capacidade de promover a degradação mineralizante de contaminantes, utilizando a energia da luz para ativar materiais catalíticos capazes de gerar espécies altamente reativas, como radicais hidroxila e superóxidos. Nesse contexto, os fotocatalisadores representam uma alternativa promissora, pois associam eficiência no tratamento a menores impactos ambientais, valorizando materiais abundantes, não tóxicos e de baixo custo.

Poluentes orgânicos recalcitrantes em matrizes aquosas são difíceis de serem tratados por métodos convencionais (AHMAD; GHATAK; AHUJA, 2020). Sendo assim, alternativas como os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm atraído interesse considerável devido ao seu alto potencial para remediação de ambientes aquosos contaminados com substâncias orgânicas, que ocorre principalmente pela ação dos radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) na oxidação dos contaminantes. Para a geração dos radicais hidroxila, podem ser empregados diferentes processos, dos quais destaca-se a fotocatalise (AHMED, 2025; PAVEL *et al.*, 2023).

De acordo com o nível de desenvolvimento econômico-social, os países integrantes dos BRICS (Brasil, Rússia, Índia, China e África do Sul) produzem trabalhos que discutem propostas para as particularidades da gestão dos resíduos sólidos urbanos (RSU) e líquidos de cada localidade. A geração de RSU e líquidos tem crescido exponencialmente durante o passar dos anos. Diante deste contexto, políticas públicas e leis federais, além dos acordos climáticos como o Protocolo de Kyoto e o Acordo de Paris, surgiram para estabelecer critérios e limites para a geração até então desenfreada de poluentes (BUITRAGO *et al.*, 2018).

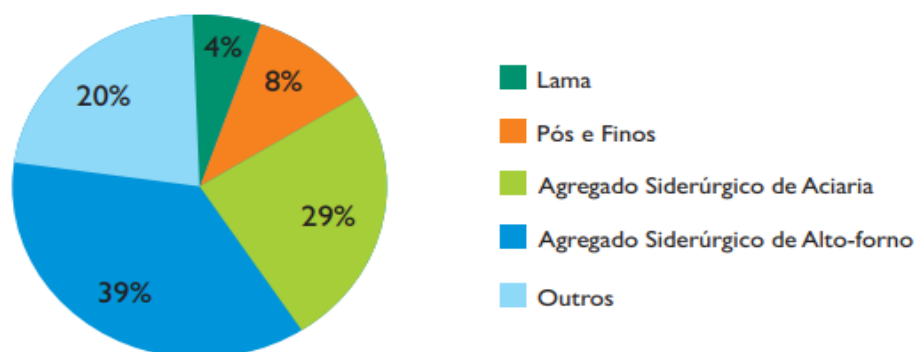
No Brasil, a partir do estabelecimento da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), promulgada pela Lei Federal 12.305 em agosto de 2010 e regulamentada pelo Decreto 7.404, em 23 de dezembro de 2010 (BRASIL, 2010), tem-se um marco histórico na gestão de resíduos sólidos no país, não apenas por seu *status* de política nacional, mas fundamentalmente pelos

avanços conceituais e técnicos e as importantes conquistas socioambientais que a PNRS representa (MAIELLO; BRITTO; VALLE, 2018).

É notório que nos últimos anos, a indústria siderúrgica vem adotando uma política que incentiva a transformação de seus resíduos em coprodutos que podem ser aproveitados em diversos setores, reduzindo o consumo de recursos naturais não renováveis. Além de diminuir os impactos ambientais, a utilização de coprodutos é uma forma de reduzir o uso de matérias-primas e os custos de produção.

Segundo o INSTITUTO AÇO BRASIL (2024), o Brasil é o 9º maior produtor de aço bruto no mundo e em 2023 foi responsável pela produção de 28 milhões de toneladas de aço bruto e a geração de 18,4 milhões de toneladas de coprodutos e resíduos. A Figura 1 mostra que os principais coprodutos e resíduos gerados pela indústria siderúrgica são as escórias granuladas de alto-forno (39%) e de aciaria (29%) e, além de lamas oriundas de sistemas de tratamento existentes (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2023b).

Figura 1 - Tipos e porcentagens de resíduos e coprodutos gerados pela indústria siderúrgica no Brasil.



Fonte: Instituto Aço Brasil, 2024.

De modo a garantir que os resíduos da siderurgia sejam transformados em coprodutos, é necessário o desenvolvimento de tecnologias que permitam sua utilização como matéria-prima ou fonte de energia no mesmo processo ou em outros. Atualmente, a escória granulada de alto-forno é vista como coproduto e tem sua aplicação principal na produção de cimento Portland (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2022b). O pó de aciaria elétrica (PAE), gerado em fornos elétricos a arco em aciarias, é um resíduo classe 1, tido como perigoso, e que possui altas concentrações de ferro e zinco (LANZERSTORFER, 2018). Este resíduo normalmente é destinado a aterros industriais ou submetido a processos térmicos para recuperação do zinco em sua forma metálica, o que demanda altos investimentos.

Além dos resíduos sólidos, indústrias geram altos volumes de efluentes líquidos contaminados com altas concentrações de poluentes orgânicos, que muitas vezes são persistentes e/ou não biodegradáveis, o que torna ineficiente seu tratamento por processos convencionais (AHMAD; GHATAK; AHUJA, 2020). Para além da indústria siderúrgica, encontra-se em outros efluentes de origem diversa, contaminantes como pesticidas, fertilizantes, corantes, compostos farmacêuticos, surfactantes, fenóis, patógenos, escoamento agrícola e nutrientes que são alguns dos resíduos nocivos encontrados em águas residuais (KAUR; BADRU; SINGH; KAUSHAL, 2020) e que necessitam de tratamento eficiente e de baixo custo, e um dos mecanismos de tratamento é a partir de fotocatalisadores.

Contudo, geralmente, os fotocatalisadores apresentam-se na forma de pós finos, que são suspensos e irradiados no líquido que contém o contaminante a ser removido. No final do processo de tratamento do efluente, a etapa de separação do fotocatalisador da água tratada, pode ser um processo difícil e que envolve algumas etapas, pois os melhores fotocatalisadores, o ZnO e o TiO₂, forma uma suspensão estável de difícil separação. Isso faz com que seja necessária uma ou mais etapas para recuperação do pó suspenso, o que aumenta o custo operacional do processo. Também é importante ressaltar que a perda do fotocatalisador no lançamento do efluente tratado, além da perda econômica, pode contaminar o corpo receptor com fotocatalisador.

Uma alternativa para este problema é imobilizar o fotocatalisador em suporte adequado, já que este arranjo propicia que o material seja facilmente recuperado e que haja redução em sua perda. Alguns dos suportes de imobilização que já foram usados para fotocatalisadores foram carvão, sílica, polímeros, argila expandida, vermiculita, e vidro entre outros (BASHEER; ABDULBARI; MAHMOOD, 2020; KOCIJAN *et al.*, 2022; YADAV *et al.*, 2020).

Nesse contexto, o pó de aciaria elétrica (PAE) é um resíduo que tem sido muito estudado pelo nosso grupo de pesquisa para obtenção de catalisadores para aplicação em reações para descontaminação de efluentes industriais. Considerando que o mesmo é gerado em grandes quantidades e normalmente é destinado a aterros industriais, é necessário transformá-lo em novos materiais. Sendo assim, neste trabalho o PAE, rico em ZnO e MgO, e amostra comercial de ZnO foram utilizados para preparar fotocatalisadores de alta e baixa densidade de fácil separação do meio reacional. O resíduo PAE foi suportado em amostras naturais de areia e no compósito C/PE, e por sua vez, o ZnO puro foi suportado em amostras de C/PE. Estes fotocatalisadores foram utilizados em reações fotocatalíticas para degradação do contaminante modelo, preto remazol (corante têxtil) e o paracetamol presentes em meio aquoso.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Sintetizar fotocatalisadores de diferentes densidades a partir do pó de aciaria elétrica (PAE) e avaliar a sua aplicação na degradação de contaminantes orgânicos, utilizando o ZnO puro como material de referência.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Identificar a composição química do Pó de Aciaria Elétrica;
- Preparar fotocatalisadores de alta densidade (FAD), utilizando amostras de areia (A - areia de construção civil) como suporte para o PAE, com os seguintes teores de PAE (20, 40 e 60% - 20PAE/A, 40PAE/A e 60PAE/A);
- Preparar suporte de baixa densidade, perlita expandida revestida com carvão (C/PE), gerado pela decomposição térmica de bio-óleo de eucalipto;
- Preparar fotocatalisadores de baixa densidade (flutuante) utilizando o compósito C/PE como suporte para o PAE e ZnO, (PAE/C/PE) e (ZnO/C/PE);
- Caracterizar os materiais por Análise Termogravimétrica (TGA), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), Difractometria de raios X (DRX), Fluorescência de raios X (FRX), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Análise Elementar (CHNS), Área Superficial Específica (B.E.T), Número de Funções Ácidas e Básicas, análise de turbidez e pH no Ponto de Carga Zero (pH_{pcz});
- Aplicar e avaliar a eficiência dos fotocatalisadores preparados na degradação dos seguintes contaminantes orgânicos modelo: Preto remazol (PR - corante têxtil) e Paracetamol.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 PÓ DE ACIARIA ELÉTRICA (PAE)

O Pó de Aciaria Elétrica (PAE) é um subproduto da indústria siderúrgica e é considerado um resíduo industrial com potencial poluidor. É gerado durante o processo de fabricação do aço em forno elétrico a arco e consiste em um material particulado que se aglomera facilmente (PEI *et al.*, 2024; ALMEIDA *et al.*, 2023). O PAE é um importante recurso secundário, classificado como resíduo sólido perigoso, pois contém elementos traço metálicos potencialmente tóxicos, como chumbo e cromo (LI *et al.*, 2023). A composição química do PAE depende da qualidade da sucata de aço processada, o tipo de aço produzido, as condições tecnológicas e operacionais, bem como o grau de retorno da poeira no processo (SOFILÍC *et al.*, 2004). Trata-se de uma composição complexa, constituída principalmente por Zn e Fe, além de Pb, Cd, Ca, Mg, Cr, Mn, Si, Ni, Cu, F, Cl e outros elementos (TRIFUNOVIĆ *et al.*, 2022). O teor de cloreto se deve às impurezas da sucata (tintas, borrachas e outros subprodutos existentes nas embalagens) (ALCARAZ *et al.*, 2020). A presença de metais traço classifica o PAE como resíduo sólido perigoso classe I, de acordo com a ABNT NBR 10.004/2004 (DE ARAÚJO; SCHALCH, 2014). O Quadro 1 apresenta a composição química de amostras de PAE relatada por diferentes autores.

Quadro 1 - Composição química do PAE segundo diferentes autores.

Composição (%)										Referências
Fe	Zn	Cr	Pb	Al	Cd	Cu	Ni	Mg	Ca	
6.4	46.2	-	-	-	-	-	-	41.4	-	ALMEIDA <i>et al.</i> , 2023
28.9	46.7	-	-	-	-	0.143	-	-	8.78	JIA <i>et al.</i> , 2023
23.9	26.9	-	2.36	0.62	-	-	-	2.58	3.37	LI <i>et al.</i> , 2023
9.7	48	-	0.5	5.1	-	-	-	1.2	-	LEE <i>et al.</i> , 2021
37.7	30.4	0.58	5.66	0.57	3.82	0.45	0.06	0.97	8.42	ALCARAZ <i>et al.</i> , 2020
37.1	12.2	0.22	1.72	0.41	0.01	0.17	-	-	2.19	DUTRA; PAIVA; TAVARES, 2006
-	20.3	0.1324	5.58	-	0.04	-	0.018	-	-	OUSTADAKIS <i>et al.</i> , 2010
32.5	27.4	-	4.48	1.27	0.07	0.31	-	2.69	-	LEE; SONG, 2007
32.0	24.8	-	1.84	1.03	0.03	0.02	-	-	4.08	YOUCAI; STANFORTH, 2000
49	9.24	2.90	-	-	-	-	-	1.65	3.28	MACHADO <i>et al.</i> , 2006
39.2	23.5	0.3	4.57	0.3	0.01	0.34	0.04	-	-	LAFORST; DUCHESNE, 2006

(Continua)

35.9	0.77	11.2	0.28	0.34	-	-	5.26	-	-	TANG <i>et al.</i> , 2008
37.7	26.0	-	-	-	-	-	-	1.31	10.4	NEMCHINOVA, PATRUSHOV; TYUTRIN, 2023
16.9	26.7	0.12	2.71	0.59	0.044	0.25	0.013	0.70	4.16	AL-HARAHSEH <i>et al.</i> , 2014
19.4	5.20	10.9	1.4	0.39	-	-	4.1	-	-	LAFORST; DUCHESNE, 2006
24.8	19.40	0.33	4.5	-	0.09	0.42	-	1.17	0.37	CARAVACA; COBO; ALGUACIL, 1994
22.0	4.11	9.99	0.36	0.21	-	-	2.2	-	-	MA; GARBERS-CRAIG, 2009
45.0	8.00	-	2.1	-	0.04	-	-	-	-	LANGOVÁ, LEŠKO; MATÝSEK, 2009
34.4	15	0.3	2.3	1.1	-	-	-	2.5	6.0	SIMONYAN; ALPATOVA; DEMIDOVA, 2019

Fonte: elaboração própria.

Esse resíduo é gerado em grandes quantidades, sendo que para cada tonelada de aço produzido gera-se de 10–30 kg de PAE. Aproximadamente 8,5 milhões de toneladas de PAE são geradas em todo o mundo anualmente, com um aumento estimado para 18 milhões de toneladas até 2050 (ALMEIDA *et al.*, 2023; LOZANO-LUNAR *et al.*, 2019; LANZERSTORFER, 2018). De acordo com o Instituto de Aço Brasil (2024), o Brasil é o 9º maior produtor de aço bruto, em 2023 produziu cerca de 28 milhões de toneladas de aço bruto e 18,4 milhões de coprodutos. Devido à sua composição, o PAE deve ser descartado adequadamente em aterros de resíduos perigosos, o que resulta em altos custos e na necessidade de transporte especializado até a destino final. Contudo, o seu descarte em aterros industriais não é uma solução sustentável (LIN *et al.*, 2017). Para reduzir custos e a quantidade destinada a aterros industriais, o pó de aciaria elétrica vem sendo estudado como matéria-prima alternativa para a construção civil (por incorporação em argamassa e cerâmica) (BRAGA COSTA SANTOS *et al.*, 2021; WANG *et al.*, 2021; LOZANO-LUNAR *et al.*, 2019; MAGALHÃES; FALESCHINI; PELLEGRINO; BRUNELLI, 2019; BUITRAGO *et al.*, 2018), na recuperação de metais (LIN *et al.*, 2017;ZHANG; LI; ZENG; MOU, 2019), para obtenção de catalisadores aplicados em reações tipo Fenton e fotocatalítica (NASUHA; ISMAIL; HAMEED, 2017; DINIZ; DA FONSECA *et al.*, 2018; ALMEIDA *et al.*, 2023) na redução de Cr(VI) e degradação redutiva de compostos orgânicos, como o nitrobenzeno (DE PAULA; DOS REIS GIUSTO; ARDISSON; MAGALHÃES, 2015).

No trabalho de DE PAULA *et al.*, (2015) uma amostra de PAE rica em ferro foi utilizada para a obtenção de catalisadores contendo Fe_3O_4 , Fe_2O_3 e FeO , destinados à aplicação em reações de redução do nitrobenzeno a anilina e do Cr(VI) a Cr(III). Em outro trabalho do nosso grupo de pesquisa (ALMEIDA *et al.*, 2023) uma amostra de PAE rica em ZnO e MgO foi utilizada como fotocatalisador em reações para degradação do preto remazol em diferentes condições reacionais (variação do pH, massa do PAE e intensidade da radiação UV). Esta mesma amostra de PAE também foi utilizada para obtenção de fotocatalisadores magnéticos e fotocatalisadores modificados com prata (Ag/PAE), (DE MOURA *et al.*, 2022).

Devido a composição química do PAE, este resíduo pode ser utilizado para obter diferentes tipos de catalisadores com aplicação ambiental, conforme demonstrado anteriormente. A presença de alto teor de ZnO em amostras de PAE, e resultados já obtidos em nosso grupo de pesquisa, mostra que este resíduo possui grande aplicação em processos fotocatalíticos.

2.2 FOTOCATÁLISE

O uso do termo “fotocatálise” apareceu pela primeira vez na literatura científica em 1911, quando pesquisadores descobriram a capacidade de absorção de luz pelo íon uranila e por certos catalisadores. Desde então, diversos avanços têm sido relatados quanto ao emprego de óxidos metálicos, como TiO_2 e ZnO , na descoloração de corantes, como o Azul da Prússia (CORONADO, 2013; SON; LONG; NHAT HANG, 2021).

O termo fotocatalise é a combinação de duas palavras: *foto*, que se refere ao fóton, que são “pequenos pacotes de energia” ou quantum da radiação eletromagnética, e catalisador, que é uma substância capaz de aumentar a velocidade de uma reação sem sofrer alterações. Portanto, os fotocatalisadores são materiais que aumentam a velocidade de uma reação química quando expostos à luz (AMETA; SOLANKI; BENJAMIN; AMETA, 2018). Desta forma, pode-se dizer que a fotocatalise está relacionada às reações induzidas pela luz ultravioleta-visível (UV-Vis) incidente na superfície de semicondutores que atuam como fotocatalisadores. A fotocatalise desempenha um papel fundamental na aceleração de reações químicas por meio da interação entre a luz e os catalisadores (SERPONE, 2018).

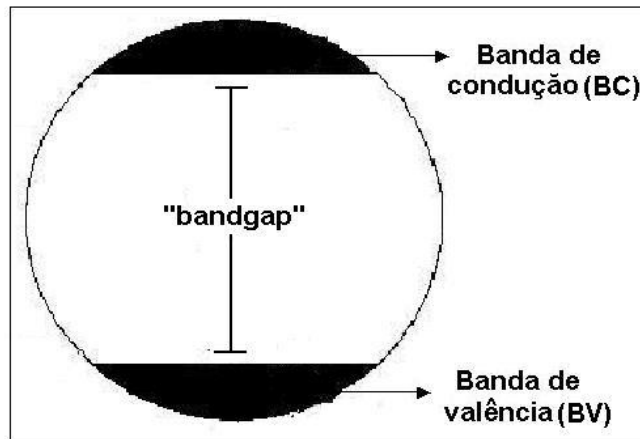
A fotocatalise é uma técnica ecologicamente correta que surgiu como uma alternativa promissora para a degradação de diversos poluentes orgânicos. As fragilidades do sistema fotocatalítico atual são o principal motivo que limitam suas aplicações industriais, incluindo o baixo aproveitamento da radiação natural, a rápida recombinação de cargas e a baixa capacidade de migração dos elétrons e lacunas fotogerados. A aplicação de fotocatalisadores no tratamento de poluentes orgânicos persistentes, como pesticidas, compostos farmacêuticos, óleo, graxa e têxteis em águas residuais reais ainda é bastante discutida (KOE *et al.*, 2020).

As reações fotocatalíticas ocorrem por meio de quatro etapas fundamentais: (i) inicialmente, ocorre a absorção da radiação luminosa pelo fotocatalisador, resultando na geração de pares elétron-lacuna; (ii) separação eficiente dessas cargas excitadas, com elétrons (carga negativa) e lacunas (carga positiva) migrando para regiões distintas; (iii) transporte dos portadores de carga até a superfície do semicondutor; e (iv) participação dessas espécies na superfície do material, promovendo reações de oxidação e redução, responsáveis pela degradação de poluentes ou transformação de substratos (GOODARZI; ASHRAFI-PEYMAN; KHANI; MOSHFEGH, 2023).

Os semicondutores são materiais que possuem um *band gap* característico entre as bandas de valência (BV) e condução (BC). A energia do *band gap* é a diferença de energia entre o “topo” da banda de valência (orbital molecular ocupado de mais alta energia – HOMO) e o

“fundo” da banda de condução (orbital molecular não ocupado de menor energia – LUMO) (Figura 2).

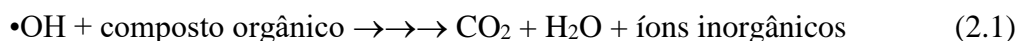
Figura 2 - Esquema representativo de um semicondutor, destacando a banda de valência (BV), a banda de condução (BC) e a lacuna de energia (*band gap*).



Fonte: (MAGALHÃES, 2004)

Em 1921, o uso do TiO₂ como fotocatalisador foi abordado pela primeira vez. Havia cerca de 25 artigos de pesquisa nessa área entre os anos de 1925 e 1970. No entanto, somente mais tarde, em 1972, que os estudos sobre a fotocatalise foram impulsionados. Nesse ano, Fujishima e Honda descreveram a oxidação da água em suspensão de TiO₂ em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio. Este trabalho estimulou mais pesquisas nesta área (AHMAD; GHETAK; AHUJA, 2020).

A fotocatalise é um dos Processos Oxidativos Avançados (POAs), amplamente estudados na área de química e engenharia ambiental. Os POAs baseiam-se na geração de espécies radicalares altamente reativas entre elas, o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que possui alto potencial de redução (2,8V), tornando-se um potente agente oxidante capaz de degradar compostos orgânicos até sua completa mineralização (ORTIZ; RIVERO; MARGALLO, 2019) (Equação 2.1).



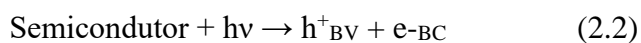
O Quadro 2 apresenta os potenciais padrão de redução de diferentes espécies químicas em água, evidenciando que o radical $\bullet\text{OH}$ é um agente oxidante mais potente que o ozônio, o peróxido de hidrogênio e o íon permanganato, por exemplo.

Quadro 2 - Potencial padrão de redução de alguns oxidantes em água.

Oxidante	Potencial padrão de redução (V)
•OH	2,80
O ₃	2,07
H ₂ O ₂	1,77
HOO•	1,70
MnO ₄ ⁻	1,69
O ₂	1,36

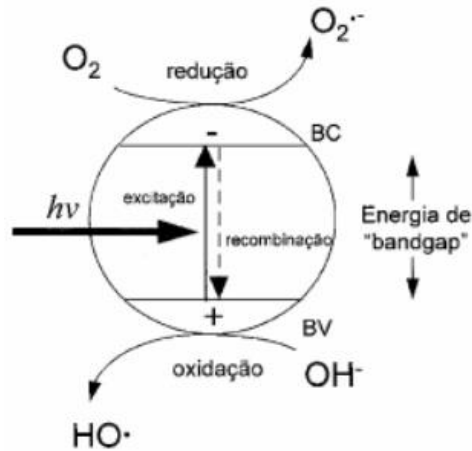
Fonte: (WANG; ZHUAN; CHU, 2019).

Durante o processo fotocatalítico, na presença de luz com energia adequada (maior ou igual ao respectivo *band gap* do material), um elétron (e⁻) é excitado da banda de valência (BV) do semicondutor para a banda de condução (BC). Neste processo, gera-se o par elétron/vacante ou buraco (e⁻/h⁺), na BC e na BV do semicondutor, respectivamente (Equação 2.2). A fotogeração desses portadores de carga (e⁻/h⁺) dá início ao processo de degradação fotocatalítica. A vacância na BV oxida moléculas de água ou íons OH⁻ adsorvidas na superfície do semicondutor, promovendo a produção dos radicais hidroxilas (•OH) (Equações 2.3 e 2.4). Por sua vez, o elétron excitado na BC pode ser transferido para um agente oxidante, geralmente o O₂, que é reduzido à radical superóxido (O₂•⁻) (Equação 2.5) (PAVEL *et al.*, 2023). Os radicais formados durante o processo fotocatalítico são capazes de oxidar compostos orgânicos presentes no meio e promover sua degradação parcial ou completa (mineralização) em produtos inofensivos, como o CO₂, H₂O e sais inorgânicos (Equação 2.1).



A Figura 3 apresenta de forma simplificada o processo de excitação eletrônica e a formação das espécies radicalares que ocorrem quando um semicondutor é exposto à radiação com energia suficiente para promover transições eletrônicas.

Figura 3 - Processo simplificado de excitação eletrônica e formação das espécies radicalares quando um semicondutor é exposto à radiação apropriada.

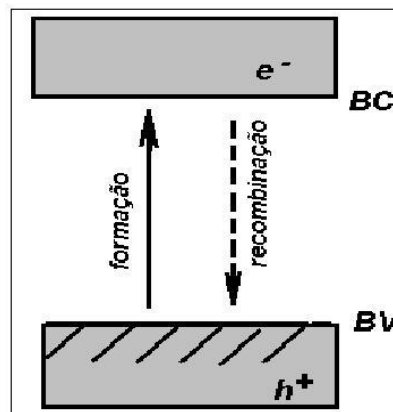


Fonte: (NOGUEIRA; JARDIM, 1998)

Outro caminho possível para o elétron foto-excitado é a sua recombinação com a vacância na banda de valência (Equação 2.6). Este processo ocorre naturalmente, mas é favorecido quando a concentração do agente oxidante (normalmente O_2 ou H_2O_2) no meio reacional é baixa ou não existe. Quando o semicondutor possui um *band gap* pequeno, a recombinação do par e^-/h^+ tende ocorrer mais rápido, devido a pequena diferença de energia entre as bandas de valência e de condução. Este processo está representado esquematicamente na Figura 4.



Figura 4 - Representação esquemática da formação e recombinação do par e^-/h^+ na superfície de um semicondutor.



Fonte: (MAGALHÃES, 2004)

Estratégias para minimizar a recombinação incluem o uso de materiais com estruturas cristalinas favoráveis, a dopagem do semicondutor para modificar os níveis de energia e a criação de interfaces heterogêneas que promovam a separação eficiente do par elétron-lacuna. Isso pode ser alcançado, por exemplo, suportando o semicondutor em carbono grafite ou em óxido de grafeno. Essas abordagens visam prolongar a vida útil do par e^-/h^+ , aumentando assim

a eficiência do fotocatalisador na degradação de poluentes orgânicos (NADIKATLA; CHINTADA; GURUGUBELLI; KOUTAVARAPU, 2023). Sendo assim, é importante ressaltar que a excitação eletrônica e o tempo de vida do par e⁻/h⁺ estão relacionados com o valor do *band gap* do semicondutor (VASSEGHIAN; BERKANI; ALMOMANI; DRAGOI, 2021). Semicondutores com valores do *band gap* menores, demandam menos energia para promover a excitação eletrônica, porém a recombinação do par e⁻/h⁺ é mais rápida, o que reduz a eficiência fotocatalítica. Por outro lado, um semicondutor com *band gap* maior, demanda alta energia para formar o par e⁻/h⁺, o que muitas vezes inviabiliza o processo. Sendo assim, um bom fotocatalisador deve conter um *band gap* intermediário, em que a excitação eletrônica ocorre com certa facilidade (radiações menos energéticas) e a recombinação do par e⁻/h⁺ não seja tão rápida.

Quadro 3 apresenta os principais óxidos usados como semicondutores, seus valores de energias de *band gap* e o comprimento de onda mínimo necessário para ocorrer a excitação eletrônica.

Quadro 3 - Exemplos de alguns semicondutores utilizados em fotocatalise com os seus respectivos valores de energia de *band gap* e comprimento de onda relacionados.

Semicondutor	Energia de <i>band gap</i> (eV)	λ (nm)
TiO ₂	3,2	387
ZnO	3,3	390
Fe ₂ O ₃	2,2	565
SnO ₂	3,9	318
ZnS	3,7	336
CdO	2,1	590
BaTiO ₃	3,3	375
CdS	2,5	497
CdSe	1,7	730
WO ₃	2,8	443
SrTiO ₃	3,4	365
GaAs	1,4	887
GaP	2,3	540

Fonte: VAZQUEZ (2002).

Nota-se no Quadro 3 que os semicondutores que possuem os maiores valores de *band gap* absorvem radiação em menores comprimentos de onda, o que comprova a necessidade de

maior energia para promover a formação do par e-/h+. Por outro lado, semicondutores que possuem menor valor de *band gap*, como o sulfeto de Cádmio (CdS), absorvem na região visível do espectro. No entanto, a recombinação do par e-/h+ é rápida e a eficiência fotocatalítica é reduzida (LIU *et al.*, 2021).

Os fotocatalisadores mais eficientes e amplamente estudados são o TiO₂ e ZnO, devido ao valor de *band gap*, que favorece a alta eficiência do processo, além do baixo custo, estabilidade química, térmica e mecânica, e baixa toxicidade (NAVARRO-GÁZQUEZ *et al.*, 2022). No entanto, esses semicondutores requerem radiação UV para promover a formação do par e-/h+, o que é frequentemente considerado uma desvantagem. Além do *band gap*, outros fatores afetam a eficiência das reações fotocatalíticas (KANG *et al.*, 2021; MIRSADEGHI *et al.*, 2021; PREDA *et al.*, 2022; LI *et al.*, 2022). Estes fatores serão descritos de forma mais detalhada a seguir.

2.3 Fatores que influenciam o processo fotocatalítico

Na fotocatalise, a eficiência do processo pode ser influenciada por diversos fatores que devem ser otimizados para melhorar o desempenho da reação. Os principais fatores que afetam a eficiência da reação fotocatalítica são: intensidade da radiação, comprimento de onda da radiação, presença de agente oxidante (O₂ e H₂O₂), *band gap* do semicondutor, pH da solução, área superficial do fotocatalisador, área de incidência da radiação, tipo de reator, etc. A seguir são descritos de forma mais detalhada como alguns destes fatores podem afetar a eficiência da reação fotocatalítica.

- i. Intensidade da radiação: a intensidade da luz incidente afeta diretamente a taxa de reação fotocatalítica. Quanto maior a intensidade, maior será o número de fótons disponíveis para promover as reações na superfície do fotocatalisador.
- ii. Comprimento de onda da radiação/tipo de radiação: a luz ultravioleta (UV), com seu alto conteúdo energético, é frequentemente preferida porque possui mais energia para excitar elétrons na banda de valência para a banda de condução do fotocatalisador, iniciando as reações de oxidação e redução. De forma geral, as radiações com comprimento de onda menores são mais energéticas e apresentam melhor eficiência nas reações fotocatalíticas (MOLINARI; LAVORATO; ARGURIO, 2020). No entanto, o uso de radiação visível é desejável, pois possibilita a redução de custos devido a possibilidade de se utilizar a luz solar como fonte de energia.
- iii. Semicondutor: os elétrons de semicondutores com *band gap* menores são excitados com radiação menos energética, tal como luz visível, porém a recombinação do par e-/h+ é

mais rápida, o que diminui a eficiência fotocatalítica. Semicondutores com *band gap* muito alto, requerem muita energia para excitação eletrônica, o que pode inviabilizar o processo. Dessa forma, o semicondutor não pode ter um *band gap* nem muito alto nem muito baixo. Segundo a literatura, o TiO₂ e ZnO são os semicondutores mais eficientes no processo fotocatalítico. Estes possuem *band gap* próximo à 3,2 eV (ALHARSHAN *et al.*, 2023; TURKTEN; BEKBOLET, 2020; KANG *et al.*, 2019; HERNÁNDEZ-RAMÍREZ; MEDINA-RAMÍREZ, 2015).

- iv. Presença de agente oxidante: pode ser o oxigênio ou peróxido de oxigênio. Esses agentes são necessários no processo fotocatalítico, pois atuam como receptores de elétrons, ajudando a evitar a recombinação de pares e⁻/h⁺, o que aumenta a atividade fotocatalítica (ZHANG; PAN; LI; ZHU, 2024).
- v. pH da solução: o pH da solução influencia a carga superficial do fotocatalisador e a natureza das espécies químicas presentes na solução. Fotocatalisadores específicos podem exibir uma atividade otimizada em diferentes faixas de pH. Além disso, o pH também pode afetar a solubilidade de certos compostos no meio, influenciando indiretamente a eficiência da fotocatalise (GROENEVELD; KANELLI; ARIESE; VAN BOMMEL, 2023). Geralmente reações em pH básico apresentam melhor eficiência, uma vez que as espécies OH⁻ contribuem para a formação dos radicais •OH, quando transferem elétrons para a vacância presente na banda de condução do semicondutor.
- vi. O meio reacional: a presença de água é essencial, pois permite a transferência de elétrons para a banda de valência do fotocatalisador, facilitando a geração de radicais hidroxila altamente oxidantes, os quais são efetivos na degradação de compostos orgânicos (PAVEL *et al.*, 2023).
- vii. Área superficial do fotocatalisador: este fator é crucial porque determina a quantidade de sítios ativos disponíveis para as reações fotocatalíticas. Fotocatalisadores com uma área de superfície maior tendem a exibir uma atividade fotocatalítica mais elevada.
- viii. Área de incidência da radiação: quanto maior a área de incidência da radiação dentro do reator fotocatalítico, maior será a quantidade de fótons que irão atingir as partículas dos fotocatalisadores.

2.4 Semicondutores utilizados em processos fotocatalíticos

O semicondutor mais comumente utilizado em processos fotocatalíticos é o dióxido de titânio (TiO₂), especialmente nas formas anatase e rutilo (ARMAKOVIĆ, SAVANOVIĆ e ARMAKOVIĆ, 2023). Outros semicondutores utilizados são aqueles constituídos por metais

de transição, como ZnO (SUN *et al.*, 2023), ZnS (YU *et al.*, 2021), CdS (JIE *et al.*, 2024), Fe₂O₃ (SHENOY *et al.*, 2023 e WO₃ (SAMUEL *et al.*, 2022), Ag₂O (SHUME *et al.*, 2020), entre outros.

Esses materiais têm bandas de energia adequadas para absorver radiação e gerar pares de elétron/vacância, que são usados para catalisar reações químicas na superfície do material. O principal problema de alguns semicondutores é a grande energia de *band gap*, que leva à necessidade de uma fonte de alta energia, como a radiação ultravioleta (UV). Estes materiais não apresentam atividade fotocatalítica quando expostos à radiação visível (KHODAMORADY; BAHRAMI, 2023, LIU *et al.*, 2021).

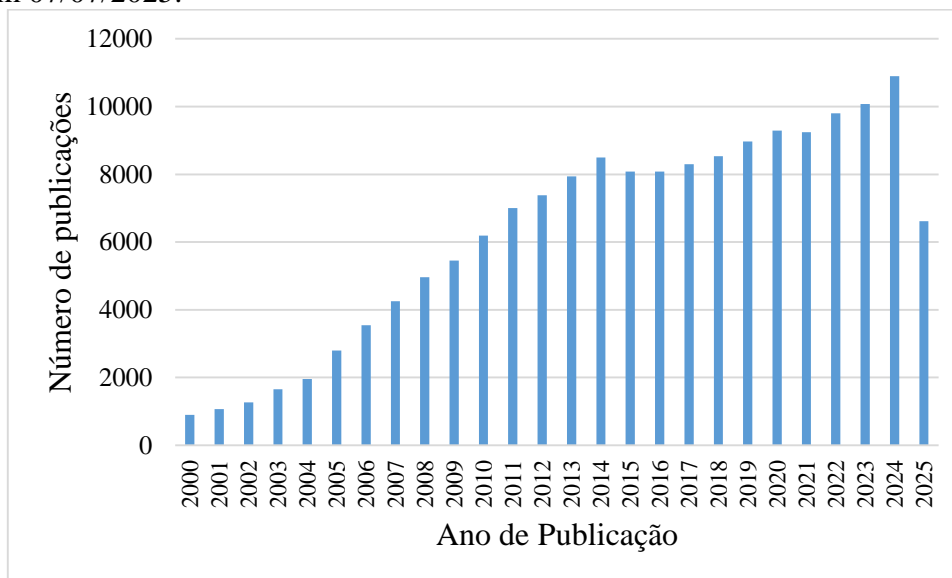
Dentre vários semicondutores, os mais eficientes e estudados em reações fotocatalíticas são o TiO₂ e o ZnO, uma vez que seus elétrons podem ser excitados para a banda de condução a partir de radiação UV e o tempo de vida do par e⁻/h⁺ é alto suficiente para que ambos tenham excelente atividade fotocatalítica (MAO *et al.*, 2022; SUN *et al.*, 2018).

O dióxido de titânio (TiO₂) foi o primeiro semiconductor empregado em processos fotocatalíticos e, até o momento, continua sendo um dos mais estudados (FUJISHIMA, RAO e TRYK, 2000). O TiO₂ recebeu notável atenção como fotocatalisador devido às suas potenciais aplicações na remediação ambiental e na produção de energia. Ele possui *band gap* próximo a 3,2 eV, alta estabilidade química, resistência à fotocorrosão, baixo custo, baixa toxicidade e sensibilidade à luz ultravioleta (UV) (KHAN & SHAB, 2023).

Apesar de ser um material promissor para uma variedade de aplicações ambientais e industriais, existem mecanismos que permitem aumentar a sua eficiência do TiO₂ em processos fotocatalíticos sob luz visível. Entre elas destacam-se: síntese de materiais com maiores áreas superficiais, dopagem, combinação com outros semicondutores, com metais ou óxidos de grafeno suportados em sua superfície, etc. (KHAN & SHAB, 2023; ANUCHA *et al.*, 2022; MIRONYUK *et al.*, 2020).

O ZnO tem uma energia de *band gap* ligeiramente mais alta (3,3 eV) em comparação com TiO₂ (3,0–3,2 eV) (PETER *et al.*, 2023; ARSHAD *et al.*, 2023; CHOI, 2012). Entre os materiais fotocatalíticos semicondutores, os compósitos à base de óxido de zinco apresentam resultados eficientes na área de materiais ambientais e biomédicos, devido à sua preparação simples, baixo custo, alto desempenho fotocatalítico, excelente estabilidade física e biocompatibilidade (SUN *et al.*, 2023). A Figura 5 mostra o número de artigos publicados, encontrados a partir de buscas realizadas na base de dados do *Scopus* com as palavras-chave “ZnO” e “fotocatálise”, do ano 2000 até Julho de 2025. Durante esse período, cerca de 162,748 artigos abordando o óxido de zinco como fotocatalisador foram publicados.

Figura 5 - Número de publicações relacionadas a ZnO e fotocatalise segundo busca na base *Scopus* em 07/07/2025.



Fonte: *Scopus*. Próprio autor.

Diversas abordagens têm sido exploradas para otimizar a eficiência fotocatalítica do óxido de zinco. Um dos desafios enfrentados é a ampla energia de *band gap* resultando em uma baixa absorção de luz visível e, conseqüentemente, em uma eficiência fotocatalítica limitada. Além disso, a recombinação do par e^-/h^+ diminui a eficiência na geração de espécies reativas de oxigênio, essenciais para reações de degradação de poluentes (MAO *et al.*, 2022).

A modificação do ZnO por dopagem ou sua combinação com outros semicondutores (semicondutor/ZnO) é uma alternativa eficiente para reduzir o valor do band gap e favorecer a excitação eletrônica com radiação menos energética (luz visível, por exemplo) (ALHARSHAN *et al.*, 2023; CAROFIGLIO; BARUI; CAUDA; LAURENTI, 2020; SAMADI *et al.*, 2016). Outra forma de melhorar sua eficiência fotocatalítica é suportar partículas de materiais condutores (receptores de elétrons) tais como metais (Ag, Pt, Pd, Rh, etc.) (HERNÁNDEZ-ALONSO; FRESNO; SUÁREZ; CORONADO, 2009), grafeno e óxido de grafeno (FITRI *et al.*, 2017; ZHOU; ZHU; YANG; JIANG *et al.*, 2011), os quais funcionam como uma “armadilha” de elétrons, e aumentam o tempo de vida do par e^-/h^+ (SUN *et al.*, 2023).

Nas últimas décadas cientistas têm desenvolvido vários fotocatalisadores buscando melhorar a eficiência e estabilidade. No entanto, a aplicação em larga escala de sistemas fotocatalíticos em condições do mundo real ainda é limitada. Essas limitações surgem a cada passo, incluindo a síntese e deposição em larga escala de partículas fotocatalisadores em um

suporte sólido e o desenvolvimento de um projeto ideal com alta transferência de massa e absorção eficiente de fótons (KUSPANOV *et al.*, 2023).

Apesar dos avanços significativos no desenvolvimento de fotocatalisadores com alta eficiência, estabilidade térmica, pureza e compatibilidade ambiental, a baixa eficiência em reatores fotocatalíticos continua sendo um grande obstáculo na sua aplicação em larga escala.

Para aumentar a eficiência dos reatores fotocatalíticos, é imperativo enfrentar os desafios fundamentais relacionados à síntese e deposição em larga escala de fotocatalisadores em substratos sólidos usando métodos simples, mas de alta qualidade (LOW *et al.*, 2023).

O processo da fotocatalise compreende tanto as etapas catalíticas, como difusão, adsorção, reação de superfície e dessorção, quanto as etapas de conversão fotoelétrica, incluindo absorção de luz, excitação de semicondutores, migração de fotocarga e separação fotoelétrion-vacante. O desenvolvimento estratégico de fotocatalisadores eficientes e tecnologias de reação fotocatalítica é crucial para lidar com os desafios da fotocatalise em aplicações práticas. Contudo, para melhorar as dificuldades da aplicação de fotocatalisadores do processo em maior escala é necessário obter fotocatalisadores altamente eficientes, de baixo custo, estáveis, de fácil aplicação e recuperação e que possam ser reutilizados (LI *et al.*, 2022).

A seguir são apresentadas algumas dificuldades técnicas e econômicas para a aplicação do processo fotocatalítico em maior escala:

- ✓ Eficiência de escala: a eficiência da fotocatalise em escala laboratorial pode não se traduzir diretamente para sistemas em escala industrial. A otimização dos processos e materiais para funcionar efetivamente em grandes volumes é desafiadora (BOLLMANN; PITCHAIMUTHU; KÜHNEL, 2023).
- ✓ Custo: a produção em grande escala de fotocatalisadores pode ser cara devido aos custos associados aos materiais, processamento e instalações necessárias (HASSAAN *et al.*, 2023).
- ✓ Engenharia de reatores: O *design* e a construção de reatores fotocatalíticos em grande escala para garantir uma distribuição uniforme de luz e um contato eficiente entre o fotocatalisador e os reagentes pode ser complexo (BRATOVČIĆ & TOMAŠIĆ, 2023).
- ✓ Durabilidade: a estabilidade e a durabilidade dos fotocatalisadores em condições de operação em longo prazo precisam ser garantidas para evitar degradação e perda de atividade ao longo do tempo (XIAO *et al.*, 2023).
- ✓ Separação do fotocatalisador do meio reacional: a separação das partículas finas dos fotocatalisadores, tal como o TiO₂ e ZnO, é difícil de ser realizada. Por este motivo a

separação dos fotocatalisadores é um processo que pode envolver várias etapas e também a adição de floculantes para acelerar a sedimentação (O'NEILL *et al.*, 2023; GLAŽAR; SIMONČIČ, 2023); SIMONČIČ, 2023). Desta forma, este processo se torna oneroso e pode inviabilizar o escalonamento. Além disso, se o fotocatalisador não for recuperado de forma eficiente, pode correr poluição secundária do efluente que está sendo tratado (DE OLIVEIRA PEREIRA *et al.*, 2019).

Diante do exposto, uma forma de contribuir para reduzir os custos operacionais do processo fotocatalítico é desenvolver fotocatalisadores eficientes e de fácil separação e recuperação após sua aplicação. Neste caso, o fotocatalisador recuperado pode ser reutilizado em outra reação, o que contribui para a redução de custos e economia circular. Na literatura pode-se encontrar vários trabalhos onde as partículas do fotocatalisador são suportadas em materiais magnéticos (BELESSIOTIS; FALARA; IBRAHIM; KONTOS, 2022; DE MOURA; DAUZAKIER *et al.*, 2021; JACINTO; FERREIRA; SILVA, 2020) ou de alta densidade e baixa densidade, com o objetivo de se recuperar o fotocatalisador de forma simples e com baixo custo (GHOSH; CHOUBEY; SIL, 2019). O Quadro 4 mostra alguns trabalhos encontrados na literatura, onde os autores buscaram desenvolver fotocatalisadores mais eficientes e/ou de fácil aplicação, separação e recuperação após aplicação em meio aquoso. Em muitos desses trabalhos, o semicondutor foi suportado em materiais de alta ou baixa densidade, com o objetivo de se obter um fotocatalisador flutuante ou de alta densidade ou até mesmo magnético.

Quadro 4 - Exemplos de fotocatalisadores eficientes e de fácil separação.

Catalisador	Contaminante	Observação	Referências
PAE (alta densidade)	Preto remazol	84% de eficiência de descoloração	ALMEIDA <i>et al.</i> , 2023
δ -FeOOH e TiO ₂ (magnético)	Azul de Metileno e Paracetamol	Eficiência de 58 a 99% de descoloração para o azul de metileno e 39 a 80% para o paracetamol	MOURA <i>et al.</i> , 2021
PAE/C/Fe (magnético)	Preto remazol	81% de eficiência	VALERIO, 2022
CuFeO ₂ /perlita expandida (flutuante)	Azul de metileno	Eficiência de 99% com relação mássica otimizada (1,5:1 de CuFeO ₂ :Ep) sob irradiação de luz visível.	DARKHOSH, <i>et al.</i> , 2019
TiO ₂ /argila expandida (flutuante)	Amônia em águas residuais da indústria petroquímicas	Reações realizadas no UV em suspensão de TiO ₂ impregnadas na argila expandida	SHAVISI <i>et al.</i> , 2014
ZnO/TiO ₂ /polietileno linear de baixa densidade (flutuante)	Tetraciclina	Aplicação do ZnO e TiO ₂ modificados para imobilizar o polietileno linear de baixa densidade para fotodegradação sob irradiação da luz fluorescente	IQBAL <i>et al.</i> , 2021
TiO ₂ /argila expandida (flutuante)	Dimetil Aminoetil Azida	Avaliação da atividade fotocatalítica do TiO ₂ /argila expandida na água com radiação UV	PAKDEHI e SHAVEISI, 2019

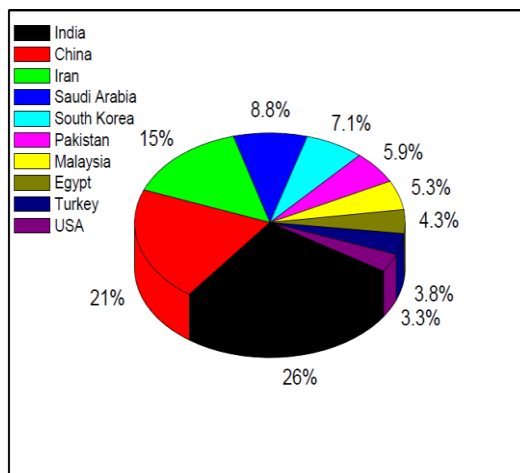
Fonte: elaboração própria.

2.5 Aplicação do Óxido de Zinco como Fotocatalisador

Dentre os fotocatalisadores mencionados, o dióxido de titânio (TiO₂) na forma anatase e o óxido de zinco (ZnO) são os óxidos metálicos mais utilizados como fotocatalisadores devido à sua estrutura de banda eletrônica. O óxido de zinco é frequentemente considerado mais eficiente do que o dióxido de titânio (TiO₂) em processos fotocatalíticos, sobretudo em razão de sua maior eficiência quântica em determinadas condições. (WANG *et al.*, 2017). Em virtude

de suas excelentes características, como o baixo custo de fabricação e a elevada capacidade de oxidação, o óxido de zinco é atualmente o segundo fotocatalisador mais estudado para aplicações em remediação de águas contaminadas (CHAUHAN; KATARIA; GARG, 2020). A Figura 6 apresenta os países com maior destaque nas pesquisas sobre fotocatalise utilizando ZnO, evidenciando que a China e a Índia lideram em número de publicações quando comparadas aos demais países.

Figura 6 - Países com maior destaque nas pesquisas sobre fotocatalise utilizando ZnO.



Fonte: (MOCHANE; MOTLOUNG; MOKHENA; MOFOKENG, 2022).

O óxido de zinco (ZnO), destaca-se como um dos materiais mais promissores entre os óxidos metálicos. Essa relevância deve-se às suas notáveis propriedades, como elevada estabilidade em condições atmosféricas, resistência mecânica, tolerância a altas temperaturas, ampla banda de *gap* energético (cerca de 3,3 eV a temperatura ambiente), boa condutividade elétrica e baixo custo. Em função dessas características, o ZnO tem sido amplamente estudado e aplicado em diversas áreas tecnológicas e ambientais (ZHOU *et al.*, 2023).

Diante do exposto, neste trabalho foi utilizado o resíduo pó de aciaria elétrica (PAE), rico em ZnO, para desenvolver fotocatalisadores de baixa (flutuante) e alta densidade, com o objetivo de obter materiais que possam ser facilmente separados no meio reacional após sua aplicação para tratamento de efluentes contaminados. Desta forma, o PAE foi suportado na superfície de amostra de areia de construção civil (suporte de alta densidade e de baixo custo) e em amostras de perlita expandida (suporte de baixa densidade e de baixo custo). A literatura apresenta diversos trabalhos nos quais partículas de ZnO e TiO₂ foram suportadas nestes materiais, resultando em excelente desempenho na degradação de diversos contaminantes orgânicos. O diferencial deste trabalho está na utilização de um resíduo proveniente da indústria siderúrgica de baixo custo e de fácil obtenção, para a produção de fotocatalisadores de baixa e alta densidade, apresentando boa eficiência e fácil recuperação.

2.6 Fotocatalisadores Flutuantes e de Alta Densidade

Conforme mencionado anteriormente, fotocatalisadores flutuantes, de alta densidade e magnéticos, podem facilitar a separação do meio reacional. A obtenção destes tipos de fotocatalisadores a partir de metodologias simples e que envolva baixo custo é de extremo interesse, pois o que inviabiliza a aplicação destes catalisadores, muitas vezes está relacionado ao custo de produção e operação do processo.

Diversos estudos têm sido conduzidos para abordar limitações que esses fotocatalisadores apresentam e aprimorar o seu desempenho. Uma abordagem tem sido aprimorar sua atividade fotocatalítica utilizando diferentes tipos de suportes, como nanotubos de carbono, grafeno, zeólitas, etc. Esses suportes podem aumentar a área de superfície do fotocatalisador, aumentando assim sua eficiência (CHAHID *et al.*, 2025).

O uso de suportes também pode aumentar a estabilidade do fotocatalisador, fornecendo uma barreira física que impede sua degradação ao longo do tempo. Outra abordagem para melhorar a recuperação de fotocatalisadores envolve o uso de materiais naturais, como argila, areia, pedra-pomes, calcário, etc., como suportes. Esses materiais são baratos e facilmente acessíveis, o que os torna uma opção econômica para aplicações em larga escala (BRACONNIER *et al.*, 2009; HANAOR; SORRELL, 2014; MESSAOUDI *et al.*, 2022).

A imobilização de catalisadores nos materiais de suporte pode ser realizada por diversas técnicas, incluindo sol-gel, hidrotérmica, solvotérmica, precipitação, coprecipitação, pirólise, precipitação por hidrólise, revestimento por imersão, eletrofição, montagem camada por camada, síntese química úmida, decomposição metal-orgânica modificada (ADAM; APPATURI; THANKAPPAN; NAWI, 2010; SHABAN *et al.*, 2017), e a seleção de uma técnica de imobilização adequada depende principalmente do tipo de fotocatalisador utilizado, dos materiais de suporte e dos poluentes alvo (SON; LONG; NHAT HANG, 2021).

A areia e a perlita expandida podem ser uma alternativa de suporte para imobilização de fotocatalisadores. Sabe-se que a aplicação direta dos fotocatalisadores na forma de pó suspenso no líquido que se pretende tratar pode acelerar e tornar mais eficiente a remoção de contaminantes, pois a área superficial de contato entre o fotocatalisador e o contaminante é grande, contudo, a recuperação dos materiais fotocatalíticos após o tratamento pode ser difícil devido ao tamanho reduzido dos pós e sua boa dispersão em líquido (KALAM *et al.*, 2018; ABDEL-MAKSOUUD; IMAM; RAMADAN, 2018). Dessa forma, a imobilização do fotocatalisador em um suporte adequado facilita sua recuperação e reduz as perdas durante o processo.

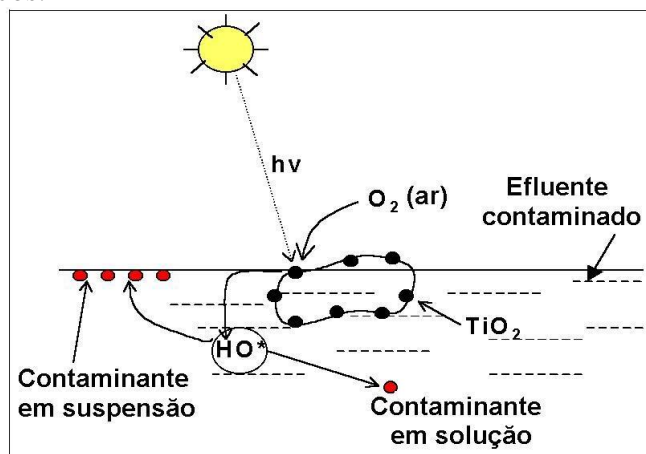
2.6.1 Fotocatalisadores flutuantes

O fotocatalisador flutuante é um tipo de material que permanece na superfície da água ou de contaminantes por um período prolongado, facilitando sua exposição à radiação e sua recuperação após o processo. Os catalisadores flutuantes abrangem duas categorias: fotocatalisadores suportados e fotocatalisadores autoflutuantes (DAI; LI; LI; YU, 2024). Esses materiais representam uma nova geração de fotocatalisadores voltados para aplicações em condições reais, pois permitem maximizar a aeração da superfície da fase ativa e, simultaneamente, sua exposição à radiação. Além disso, a possibilidade de utilizar um fotocatalisador imobilizado supera os limites impostos pelo emprego de pós dispersos, garantindo a fácil recuperação do material (GALLONI *et al.*, 2024).

O desenvolvimento de fotocatalisadores flutuantes é muito interessante, pois podem aproveitar a luz solar e o oxigênio atmosférico presentes na superfície como fontes naturais de radiação ultravioleta e oxigênio, respectivamente. Esses são necessários para ativar o catalisador e induzir a formação de radicais hidroxila, os quais desempenham um papel essencial na oxidação de contaminantes orgânicos. Este tipo de fotocatalisador também facilita sua aplicação e recuperação após a reação, o que permite o reuso em outro processo de descontaminação. Além disso, podem ser aplicados em ambientes remotos (*in loco*), que ficam distantes das estações de tratamento, o que reduz custos com transporte do efluente até o local onde seria tratado. Os fotocatalisadores flutuantes oferecem a vantagem de maior exposição à luz solar e melhor distribuição ao longo da superfície do efluente. Sua capacidade de flutuar permite uma recuperação fácil após o uso, facilitando a manutenção e a reutilização em outros processos.

Dessa forma, os catalisadores flutuantes têm sido extensivamente estudados na última década devido às suas propriedades excepcionais, como estrutura estável, fácil recuperação, alta eficiência (DAI; LI; LI; YU, 2024). A Figura 7 apresenta um esquema de funcionamento de um fotocatalisador flutuante, no qual são gerados radicais responsáveis pela degradação de contaminantes orgânicos presentes em efluente aquoso.

Figura 7 - Esquema de um fotocatalisador flutuante gerando radicais para degradação de contaminantes orgânicos.



Fonte: (MAGALHAES; LAGO, 2009).

Em 2004, Chen e colaboradores relataram que fotocatalisadores flutuantes de TiO_2 suportados em perlita expandida poderiam evitar a separação de fotocatalisadores em sistemas suspensos, a desativação por floculação e outras limitações em aplicações práticas. A partir desse estudo, houve um crescimento significativo no desenvolvimento de pesquisas envolvendo fotocatalisadores flutuantes.

Vários métodos têm sido usados para melhorar a atividade intrínseca de fotocatalisadores flutuantes. Embora vários tipos de semicondutores tenham sido projetados, o desenvolvimento de matrizes fotocatalíticas flutuantes ainda é desafiador. Os substratos flutuantes comuns utilizados na estrutura de fotocatalisadores flutuantes incluem principalmente perlita (uma rocha vítrea de vulcões), cortiça (como um polímero orgânico natural), vermiculita, vidro (microesferas de vidro natural e microesferas de vidro artificial), grafite expandido (um material natural de origem vegetal), polímeros (polipropileno, poliuretano, poliestireno, polimetilmetacrilato, etc.) e alguns fotocatalisadores autofluantes. A densidade dos materiais flutuantes mais comuns é geralmente da ordem de $0,1\text{--}0,5\text{ g/cm}^3$, valor significativamente inferior ao da água (SEIFIKAR *et al.*, 2018). Estes substratos apresentam menor desvantagens em termos de facilidade de fabricação e menor complexidade estrutural (SEIFIKAR; HABIBI-YANGJEH, 2024).

Entre as principais vantagens desse tipo de fotocatalisador estão a maior eficiência no aproveitamento da luz visível, especialmente em sistemas que utilizam radiação solar, e a maximização da oxigenação do sistema, devido à proximidade com a superfície do contaminante. Outras características dos fotocatalisadores flutuantes são a maior eficiência em reações sem agitação, a possibilidade de aplicação direta em águas residuais contaminadas localizadas em áreas remotas sem necessidade de instalação especial e a possibilidade de

recuperação após a reação fotocatalítica por separação de fases, resolvendo o problema da reciclagem complexa (HUO *et al.*, 2010; DŁUGOSZ *et al.*, 2015).

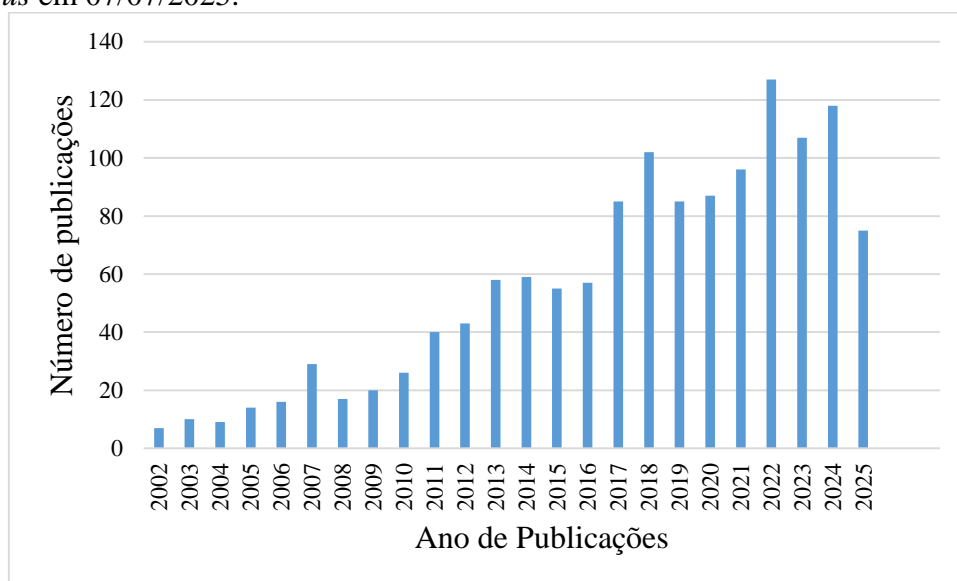
Nesse contexto, para o presente estudo foram obtidos catalisadores flutuantes cujo o substrato é a perlita expandida, suportando o pó de aciaria elétrica (PAE/C/PE) e o óxido de zinco (ZnO/C/PE).

A perlita é uma rocha de origem vulcânica constituída principalmente por sílica (na forma de SiO₂) e alumínio (na forma de Al₂O₃), sendo considerada um aluminossilicato (ALKAN; DEMIRBAŞ; DOĞAN, 2005; SILBER; BAR-YOSEF; LEVKOVITCH; SORYANO, 2010). Trata-se de uma rocha ígnea formada pelo resfriamento de erupções vulcânicas, cujas cores variam do cinza ao preto (RAJI; NEKHLAOU *et al.*, 2019). Sua composição é predominantemente de SiO₂, Al₂O₃, K₂O, Na₂O e água combinada, podendo também conter TiO₂, CaO, MgO e Fe₂O₃ em pequenas quantidades, dependendo da sua origem (IRANI; AMJADI; MOUSAVIAN, 2011; ATAGÜR *et al.*, 2018).

Devido as suas propriedades, a perlita pode se expandir se for aquecida rapidamente a 900-1200 °C. A perlita tem aplicações abundantes em diversos setores, como construção, indústrias petroquímicas e horticultura. Na construção civil, a perlita expandida é usada como parte do cimento. Este material inorgânico de baixa densidade possui notáveis características de isolamento térmico e acústico, além de alta resistência ao fogo. Graças ao seu baixo preço e densidade muito baixa em relação à água, a perlita é um excelente precursor para ser usada como material de suporte em fotocatalisadores flutuantes (RASHAD, 2016).

O uso da PE tem ganhado interesse em diversos estudos, (SZABÓ; DOLGOS; DEBRECZENI; MUCSI, 2025; TRUONG *et al.*, 2023; XU *et al.*, 2023; SALEH; TUZEN; SARİ; ALTUNAY, 2022) e também o seu uso em processos fotocatalíticos. Entre 2002 e 2025 foram publicados cerca de 1.360 artigos científicos utilizando a palavra-chave “perlita expandida”. A Figura 8 apresenta o número dessas publicações.

Figura 8 - Número de publicações relacionadas a perlita expandida e fotocatalise segundo busca na base *Scopus* em 07/07/2025.



Fonte: *Scopus*, próprio autor.

A perlita expandida (PE) é um material que apresenta muita aplicabilidade, principalmente por apresentar características e propriedades favoráveis, como: alta porosidade com forte capacidade de adsorção, excelente resistência térmica e química, baixo custo, baixa toxicidade e facilidade de manuseio (KOLVARI; KOUKABI; HOSSEINI, 2015). Assim, aproveitando as propriedades mencionadas da perlita, foi realizada a sua combinação com o bio-óleo e posteriormente utilizada como suporte para o PAE e ZnO que apresentaram boa eficiência fotocatalítica. O método utilizado para revestir a perlita expandida com carvão, foi o de impregnação, que consistiu na mistura de bio-óleo com PE, resultando em uma mistura que foi tratada termicamente em atmosfera inerte e posteriormente impregnada com PAE e ZnO.

2.6.2 Fotocatalisadores de alta densidade

Suportar semicondutores em materiais de alta densidade como esferas de vidro, polímeros, areia, zeólitas, sílica, cerâmicas, argilas, celulose (LIU *et al.*, 2021), entre outros, pode facilitar a separação do fotocatalisador após sua aplicação. Uma vez que o fotocatalisador possui densidade maior do que 1 gcm^{-1} , e tamanho de partícula maior do que os tradicionais semicondutores utilizados em fotocatalise (TiO_2 e ZnO), sua separação por sedimentação é favorecida e acelerada. Na prática, muitos fotocatalisadores desenvolvidos sedimentam, imediatamente após desligamento do sistema de agitação. Quando isso acontece, o fotocatalisador pode ser recuperado de forma simples o que permite o seu reuso.

Outras formas de facilitar a separação do fotocatalisador do efluente tratado é suportar o semicondutor em materiais magnéticos como (Fe_3O_4 , FeO, Fe ou ferritas do tipo $\text{MxFe}_3\text{-xO}_4$

- onde M = Cu, Zn, Mo, Co ou Mn) (ABU-DIEF; ABDEL-FATAH, 2018; ABU-DIEF; ABDEL-FATAH, 2018; GHOSH; CHOUBEY; SIL, 2019), e nas paredes internas dos foto reatores (MORALES *et al.*, 2024).

Alguns estudos de autores ALIÉ *et al.*, (2009); BRACONNIER; PÁEZ; LAMBERT (2009); HANAOR; SORRELL, (2014); MESSAOUDI *et al.*, (2022); LÓPEZ-VÁSQUEZ; SUÁREZ-ESCOBAR; LÓPEZ-SUÁREZ, (2020) são exemplos de preparo de fotocatalisadores de alta densidade à base da areia utilizando TiO_2 e ZnO . A utilização desses suportes para a fixação de óxidos metálicos representa um caminho promissor para solucionar os graves problemas enfrentados no descarte de resíduos e minimizar custos, como por exemplo, o custo das matérias-primas e o custo do descarte de resíduos. Infelizmente, o estudo sobre a potencial aplicação de materiais naturais e resíduos como suportes para óxidos metálicos ainda está em estágio inicial e raramente é relatado (SON; LONG; NHAT HANG, 2021).

As areias são materiais atraentes para uso como suporte catalítico por apresentarem baixo custo, não toxicidade, estabilidade térmica e química, e facilidade com que podem ser separadas da água. Diferentes tipos de areia, com variações em composição e tamanho, podem aumentar ou prejudicar a atividade fotocatalítica, permitindo a imobilização dos catalisadores na superfície dos grãos de areia (HANAOR; SORRELL, 2014). Considerando sua disponibilidade, alta densidade, baixo custo e inércia química (ABDEL-MAKSOUUD; IMAM; RAMADAN, 2018), a areia foi selecionada como suporte para o PAE.

3 METODOLOGIA

3.1 FOTOCATALISADORES DE ALTA DENSIDADE

3.1.1 Preparo dos materiais

A amostra de areia (A) fina de construção civil de 40 mesh, foi coletada, macerada e lavada com água em abundância. Em seguida, a amostra passou por lavagem com água fervente para remoção de bactérias e microrganismos presentes e seca em estufa a 150 °C durante 30 minutos.

3.1.2 Obtenção do PAE

O pó de aciaria elétrica (PAE) foi cedido por uma indústria siderúrgica localizada em Minas Gerais. O resíduo foi utilizado neste trabalho sem nenhum tratamento prévio.

3.1.3 Obtenção do Fotocatalisador de Alta Densidade (PAE/A)

O resíduo PAE foi suportado na amostra de areia (A) utilizando a metodologia de ARABATZIS *et al.*, (2002) modificada. Para se obter 1 g do fotocatalisador com 20% (m/m) de PAE (20PAE/A), 0,2 g do resíduo foram adicionados em 1 mL de água contendo 0,1 mL de acetilacetona (para intumescer as partículas de PAE). A pasta formada foi lentamente diluída com 1,7 mL de água. Em seguida, uma gota de Triton X-100 foi adicionada com o objetivo de aumentar a dispersão das partículas de PAE. À mistura contendo PAE, foram adicionados 0,8 g do suporte (areia). Posteriormente, a mistura resultante foi seca em estufa a 100°C por 20 minutos e, em seguida, tratada termicamente em forno tubular a 350 °C por 30 minutos, em atmosfera oxidante. Também foram preparados fotocatalisadores com 40 e 60% (m/m) de PAE utilizando a mesma metodologia descrita anteriormente. As amostras obtidas foram nomeadas conforme o teor de PAE suportado: 20PAE/A, 40PAE/A e 60PAE/A.

3.1.4 Reações fotocatalíticas realizadas com PAE em diferentes condições

Antes de iniciar as reações fotocatalíticas, o PAE foi deixado em contato com a solução de PR para eliminar efeitos de adsorção. Em diferentes intervalos de tempo, alíquotas da solução foram coletadas, centrifugadas (5 min, 3000 rpm), o sobrenadante coletado e sua absorvância quantificada utilizando um espectrofotômetro UV-vis no comprimento de onda 598 nm. Em seguida a reação fotocatalítica foi iniciada ligando a lâmpada UV (baixa pressão) sob agitação magnética. A Figura 9 representa o reator fotocatalítico utilizado para as reações na presença de radiação UV.

Figura 9 - Reator fotocatalítico utilizado para as reações na presença de radiação UV.



- 1-Interruptor
- 2-Lâmpadas de Hg de 15 e 36 W
- 3-Agitador magnético

Fonte: próprio autor.

As reações foram realizadas variando a massa do PAE e intensidade da radiação UV (15, 36 e 51 W) utilizando duas lâmpadas de Hg de baixa pressão (15 e 35W).

3.1.5 Reações fotocatalíticas realizadas com os fotocatalisadores de alta densidade

Os testes fotocatalíticos foram realizados com 60 mg dos fotocatalisadores (PAE, 20PAE/A, 40PAE/A e 60PAE/A) e 200 mL de solução do corante preto remazol (PR) 40 mgL⁻¹), utilizando um reator provido com duas lâmpadas de Hg (baixa pressão) de 15 e 36W de potência (potência total de 51W) e agitador magnético (Figura 9). Para efeito de comparação, foram realizados testes com 300 mg do fotocatalisador 20PAE/A, 150 mg do 40PAE/A, 100 mg do 60PAE/A e 60 mg de PAE, de modo que a massa de PAE presente em cada reação fosse equivalente em todos os ensaios. As reações foram realizadas no pH natural da solução de aproximadamente 5. As soluções foram mantidas por 60 minutos dentro do reator na ausência de luz para avaliar uma possível adsorção do corante pelos fotocatalisadores. Após esse tempo, as duas lâmpadas de Hg foram ligadas para avaliação da atividade catalítica dos materiais. Foram retiradas alíquotas em intervalos regulares de tempo, durante 180 minutos de reação, e em seguida as alíquotas foram centrifugadas (5 minutos a 300 rpm), o sobrenadante coletado e a absorbância quantificada utilizando um espectrofotômetro de UV-visível AJX-3000PC, em comprimento de onda de 598 nm. A reação de fotólise (sem catalisador) do corante foi realizada conforme descrito anteriormente, porém sem a presença de fotocatalisador.

Reações utilizando 200 mL de solução de paracetamol (15 mgL⁻¹) foram realizadas utilizando 60 mg de PAE e do fotocatalisador 60PAE/A, conforme descrito anteriormente. Os sobrenadantes separados dos fotocatalisadores, obtidos em diferentes tempos de reação, foram analisados em cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) utilizando a seguinte metodologia: a quantificação e identificação dos compostos fenólicos foram realizadas de acordo com método de Lima *et. al*, (2015) com modificações. O equipamento utilizado foi um

cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC-DAD/UV-Vis) modelo Shimadzu (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japão) equipado com quatro bombas de alta pressão (modelo LC-20AT), com um detector de arranjo de diodos (modelo SPD-M20A), degaseificador (modelo DGU-20A5), interface de CBM-20A, forno CTO-20AC e amostrador automático (modelo SIL-20A). As separações foram realizadas usando uma coluna Shimadzu Shim-pack ODS GVP-C18 (4,6 x 250 mm, 5 mm) ligada a uma pré-coluna (Shimadzu-pack ODS GVP-C18, 4,6 x 10 mm, 5µm). A fase móvel utilizada foi 2% (v/v) de ácido acético em água deionizada (Fase móvel A) e 70:28:2 (v/v) de metanol/água/ácido acético (Fase móvel B), a um fluxo de 1,0 mL.min⁻¹. A eluição dos compostos foi por gradiente (0% à 20% solvente B em 5 minutos, de 20% à 40% do solvente B em 20 min, 40% à 45% do solvente B em 18 min). O volume de injeção dos padrões e amostra foi de 20 µL. As análises foram realizadas a 35 °C e os compostos fenólicos foram detectados a 280 nm.

3.1.6 Cinética de sedimentação e densidade

A cinética de sedimentação dos fotocatalisadores de alta densidade foi realizada utilizando um turbidímetro da marca Hanna Instruments, modelo Portátil de Turbidez HI98703, devidamente calibrado. Tal análise foi realizada pela leitura da turbidez da mistura de 10 mg de fotocatalisador ou areia com 10 mL de água destilada. Antes da primeira leitura, a mistura foi agitada vigorosamente e colocada no turbidímetro para leitura. Foram realizadas medidas da turbidez da mistura em diferentes intervalos de tempo.

3.2 FOTOCATALISADORES DE BAIXA DENSIDADE (FLUTUANTES)

3.2.1 Preparo dos materiais

O bio-óleo utilizado neste trabalho foi gentilmente cedido pelos professores Dr. Paulo Fernando Trugilho (DCF/UFLA) e Dr. Thiago de Paula Protasio (DCF/UFLA). Este resíduo foi gerado pela carbonização de diferentes tipos de madeira no Laboratório Multiusuário de Biomateriais e Energia da Biomassa da UFLA. A perlita expandida (PE) foi adquirida em comércio local e antes de ser utilizada a mesma foi higienizada com água corrente e seca em estufa a 105 °C por 12 horas. O óxido de zinco utilizado é de origem comercial da marca *Synth*.

3.2.2 Obtenção do compósito carvão/perlita expandida (C/PE e C/PE300)

Para a obtenção do compósito carvão/perlita expandida (C/PE), em um béquer foram misturados 50 g de bio-óleo com 10 g de perlita expandida (PE). A fração volátil presente no bio-óleo foi evaporada em banho-maria a 90 °C, por 2 horas, formando um material viscoso.

Posteriormente, a mistura foi transferida para um forno tubular e tratada termicamente a 500 °C, durante 1 hora em atmosfera inerte (N_2 100 mLmin⁻¹). A amostra C/PE300, foi obtida pela calcinação de parte do C/PE por 30 minutos a 300 °C em forno mufla. Também foi obtida amostra de biocarvão a partir do bio-óleo utilizando a mesma metodologia descrita anteriormente, porém sem adição de PE.

Figura 10 - Foto das partículas de perlita expandida (PE) e do composto de carvão/perlita expandida (C/PE).



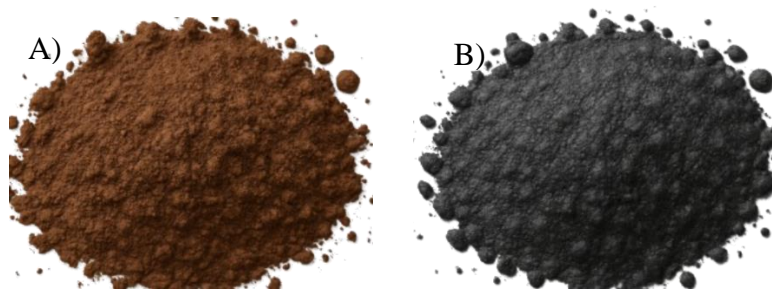
Fonte: próprio autor.

3.2.3 Obtenção dos Fotocatalisadores de Baixa Densidade (PAE/C/PE e ZnO/C/PE)

O material obtido, denominado carvão/perlita expandida (C/PE), foi impregnado com pó de aciaria elétrica (PAE), utilizando a metodologia adaptada de ARABATZIS *et al.*, (2002). Para a preparação do fotocatalisador, foram utilizados 5 g de C/PE e 5 g de PAE, aos quais foram adicionados 29 mL de água e 2,5 mL de acetilacetona, a fim de promover a intumescência das partículas de PAE. Em seguida, foram incorporadas 25 gotas de Triton X-100 para melhorar a dispersão das partículas no meio. A suspensão resultante foi submetida a tratamento térmico em forno tubular a 300 °C, por 30 minutos, em atmosfera oxidante.

Adicionalmente, foi preparado o fotocatalisador óxido de zinco/C/perlita expandida (ZnO/C/PE), seguindo a mesma metodologia descrita anteriormente, porém utilizando o ZnO em vez de PAE.

Figura 11 - Imagens dos fotocatalisadores PAE/C/PE (a) e ZnO/C/PE (b).



Fonte: próprio autor.

3.2.4 Reações fotocatalíticas Realizadas com Fotocatalisadores de Baixa Densidade

Visando avaliar a eficiência dos materiais em condições reais de aplicação, os ensaios fotocatalíticos foram conduzidos em duas matrizes distintas: água deionizada e água proveniente de um rio. Os testes fotocatalíticos foram realizados com 100 mL da solução do corante preto remazol (PR, 40 mgL⁻¹) preparada em ambas as matrizes aquosas, utilizando-se 1 g de cada fotocatalisador (PAE/C/PE e ZnO/C/PE).

Também foram realizadas reações de reuso dos fotocatalisadores em um novo ciclo catalítico, utilizando massas equivalentes do PAE/C/PE e ZnO/C/PE. As reações foram realizadas no pH natural da solução (~5), o qual foi monitorado ao longo do processo utilizando um pHmetro devidamente calibrado. As soluções foram mantidas no escuro, dentro do reator, por 60 minutos, 12 horas e 24 horas, com o objetivo de avaliar a adsorção do corante pelos fotocatalisadores. Após o tempo de adsorção, duas lâmpadas de Hg de baixa pressão (15 e 36W – potência total igual à 51W) foram acionadas para dar início às reações fotocatalíticas. Foram retiradas alíquotas em intervalos regulares, durante 180 minutos e 360 minutos de reação, em seguida essas alíquotas foram centrifugadas e analisadas no espectrofotômetro de UV-visível, no comprimento de onda de 598 nm.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

3.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em um equipamento Mettler Toledo TG/DSC1 da Shimadzu, na Central de Análises e Prospecção Química (CAPQ), no Departamento de Química da UFLA. A análise foi conduzida sob fluxo de ar a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, partindo da temperatura ambiente até 900 °C.

3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por Energia Dispersiva (EDS)

As morfologias das amostras do presente estudo foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultra estrutural (LME), no Departamento de Fitopatologia da UFLA em um equipamento FEG da marca Tescan, modelo Clara, cuja voltagem de aceleração empregada foi de 20keV. A microanálise de raios X EDS (Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva) foi realizada por uma sonda da Bruker-Quantax EDX acoplada ao microscópio eletrônico. Pouca quantidade das amostras de Areia, PAE, 20PAE/A, 40PAE/A, 60PAE/A, PE, C/PE, PAE/C/PE, ZnO e ZnO/C/PE foram colocadas em porta-amostras (*stubs*) previamente revestidos com papel

alumínio. Após a montagem dos *stubs*, as amostras foram fixadas utilizando fita de carbono dupla face e, em seguida, submetidas a um processo de metalização com ouro, com o objetivo de aumentar a condutividade elétrica e melhorar a qualidade da imagem durante a análise.

3.3.3 Espectrometria de Fluorescência de raios X (FRX)

As amostras foram colocadas em filme de polipropileno com dimensões de 3" x 300' (7,6 cm x 91,4 m) e espessura de 0,00024" (aproximadamente 6 μm). As análises foram realizadas no comprimento de onda de 60 - 900 \AA , utilizando o equipamento da marca Titan 800, modelo S1 da Bruker, no laboratório de Ciências do Solo da UFLA.

3.3.4 Difractometria de raios (DRX)

As análises de Difração por raios-X foram realizadas usando radiação $K\alpha$ do Cu (1,5406 \AA) em um difratômetro de raios X Desktop MiniFlex, Rigaku na faixa angular de 10° a 80° (2θ) em modo contínuo com passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 0,55s cada. As fases presentes foram identificadas por meio da comparação dos difratogramas com as cartas do banco de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) e o uso do software Search-Match. O tamanho de cristalito (D) foi calculado a partir da equação de Scherrer (EQUAÇÃO 3.1) (CULLITY; STOCK, 2014).

$$D_{hkl} = K\lambda/\beta\cos(\theta) \quad (3.1)$$

Em que, D corresponde ao tamanho médio de cristalito; k é uma constante que depende da forma das partículas e o valor foi 0,91; λ comprimento de onda; θ ângulo de difração; $\beta(2\theta)$ largura à meia altura do pico de difração mais intenso.

3.3.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Foram realizadas análises de espectroscopia vibracional no infravermelho, empregando um espectrômetro de transmissão da Shimadzu modelo IRAffinity-1. A faixa espectral analisada foi de 400 a 4.000 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras. A análise foi conduzida na Central de Análises e Prospecção Química (CAPQ), no Departamento de Química da UFLA.

3.3.6 Análise elementar (CHNS)

A análise elementar dos materiais preparados foi realizada no LabiQ/UFMG-MG, em um Aparelho Thermo Scientific, modelo Flash Smart CHNS/O, utilizando porta amostra de estanho.

3.3.7 Área Superficial Específica

A área superficial específica foi determinada pelo método de *Brunauer-Emmett-Teller* (B.E.T.) com isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K usando o equipamento Quantachrome Nova Win. A amostra foi desgaseificada a 250 °C por 6 horas antes da análise.

3.3.8 Número de Funções Ácidas e Básicas

O número de funções ácidas e básicas dos materiais foram determinadas pela titulação condutimétrica, utilizando condutivímetro devidamente calibrado. Primeiramente, uma suspensão do C/PE foi obtida pela adição de 150 mg de C/PE em 70,00 mL de solução aquosa de HCl 0,0035 mol.L⁻¹, previamente padronizada. A mistura foi adicionada em uma cela de amostra conectada a um banho termostático com circulação de água para controle de temperatura em 25,0 ± 0,5 °C. O sistema foi mantido sob agitação magnética durante 1 h até a condutividade permanecer constante. Em seguida a dispersão foi titulada com uma solução aquosa de NaOH 0,20 mol.L⁻¹ realizando-se adições sequenciais de 0,300 mL (ou 0,150 mL) da solução. A condutividade da suspensão após cada adição foi registrada. O experimento com o biocarvão, PAE/C/PE e ZnO/C/PE foi realizado, repetindo-se o procedimento descrito anteriormente.

A curva de titulação condutimétrica foi então obtida e aplicada na obtenção dos números de funções ácidas e básicas em cada material. A curva foi construída pela relação entre a condutividade elétrica corrigida em função do volume de solução de NaOH adicionado, em que a correção da condutividade elétrica experimental foi feita pelo fator de diluição realizado durante cada injeção de solução ao sistema, conforme a Equação 3.2:

$$K_{\text{corrigida}} = K \frac{(V_i + V)}{V} \quad (3.2)$$

na qual K e K_{corrigida} são as condutividades elétricas (μS cm⁻¹) medida experimentalmente e corrigida pelo fator de diluição da solução, respectivamente, V_i é o volume inicial (mL) do sistema titulado e V é o volume total da solução titulante (mL) adicionado ao sistema. O número de funções básicas foi calculado utilizando a Equação 3.3.

$$n_{\text{funções básicas}} = \frac{C_{\text{NaOH}}(V_0 - V_1)}{W_{\text{BC}}} \quad (3.3)$$

em que C_{NaOH} é referente a concentração da solução titulante em mol.L⁻¹, e W_{BC} é a massa utilizada de cada amostra (C/PE, biocarvão, PAE/C/PE e ZnO/C/PE), expressando n funções

básicas em mmol.g^{-1} . O V_0 é obtido pela primeira inclinação do experimento controle e o V_1 a partir do primeiro ensaio. A segunda região da curva corresponderá a neutralização de grupos básicos fracos, a qual é possível determinar o número de grupamentos ácidos na superfície das amostras, através da Equação 3.4.

$$n_{\text{funções ácidas}} = \frac{C_{\text{NaOH}}(V_2 - V_1)}{W_{BC}} \quad (3.4)$$

na qual o V_2 representa o volume em que ocorre o intercepto nas funções de primeiro grau ajustadas as regiões II e III da curva obtida. Os demais parâmetros descritos possuem mesmo significado aos da Equação 3.3.

3.3.9 Turbidez

A turbidez das soluções foi analisada utilizando um turbidímetro microprocessador, modelo DLT-WV, com a unidade de medição em NTU, na faixa de 0 a 1000. Neste estudo, a determinação da turbidez foi realizada para as amostras de PAE/C/PE e ZnO/C/PE durante as reações de reuso. As leituras de turbidez foram obtidas em diferentes tempos: 0 minutos (início da reação), 24 horas (período de adsorção), e em intervalos de 30 minutos após exposição à radiação UV até o término das reações. Antes de iniciar as medidas o equipamento foi devidamente calibrado.

3.3.10 pH no Ponto de Carga Zero (pH_{pcz})

Para determinar o ponto de carga zero foram misturados 20,0 mg dos materiais PAE, C/PE, C/PE 300, PAE/C/PE e ZnO/C/PE com 20,0 mL de solução aquosa de NaCl 0,100 mol L^{-1} em valores de pH inicial (pH₀) entre 2 e 12. Os valores de pH foram ajustados utilizando soluções de NaOH e HCl. Os experimentos foram feitos em duplicata. As misturas foram colocadas em agitador do tipo shaker por 24h, em temperatura ambiente, sendo o pH final (pH_f) determinado com o auxílio de um pHmetro de bancada Mpa210A (Tecnopon). Os valores finais de pH obtidos possibilitaram a construção do gráfico de ΔpH versus pH₀, no qual o pH_{pcz} correspondeu ao intercepto da curva em $\Delta\text{pH} = 0$.

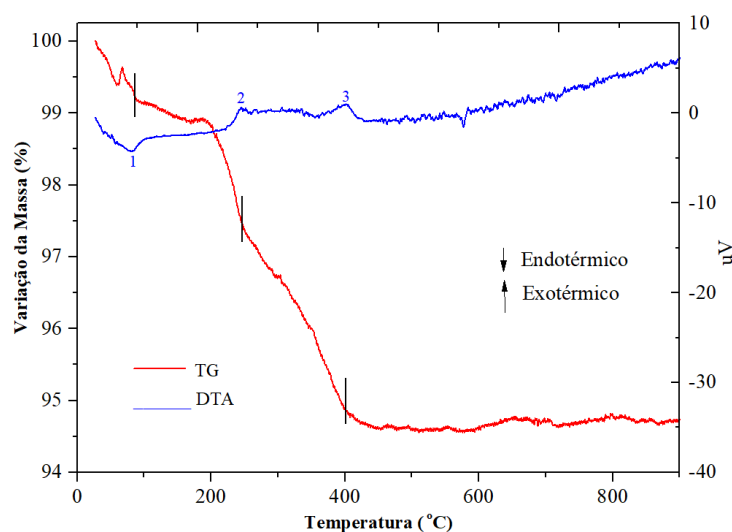
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos Fotocatalisadores de Alta Densidade

4.1.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A decomposição térmica da amostra 20PAE/A foi estudada por análise termogravimétrica (TGA) sob atmosfera oxidante e está apresentada na Figura 12.

Figura 12 - Resultados da análise termogravimétrica do material 20PAE/A sob atmosfera oxidante.



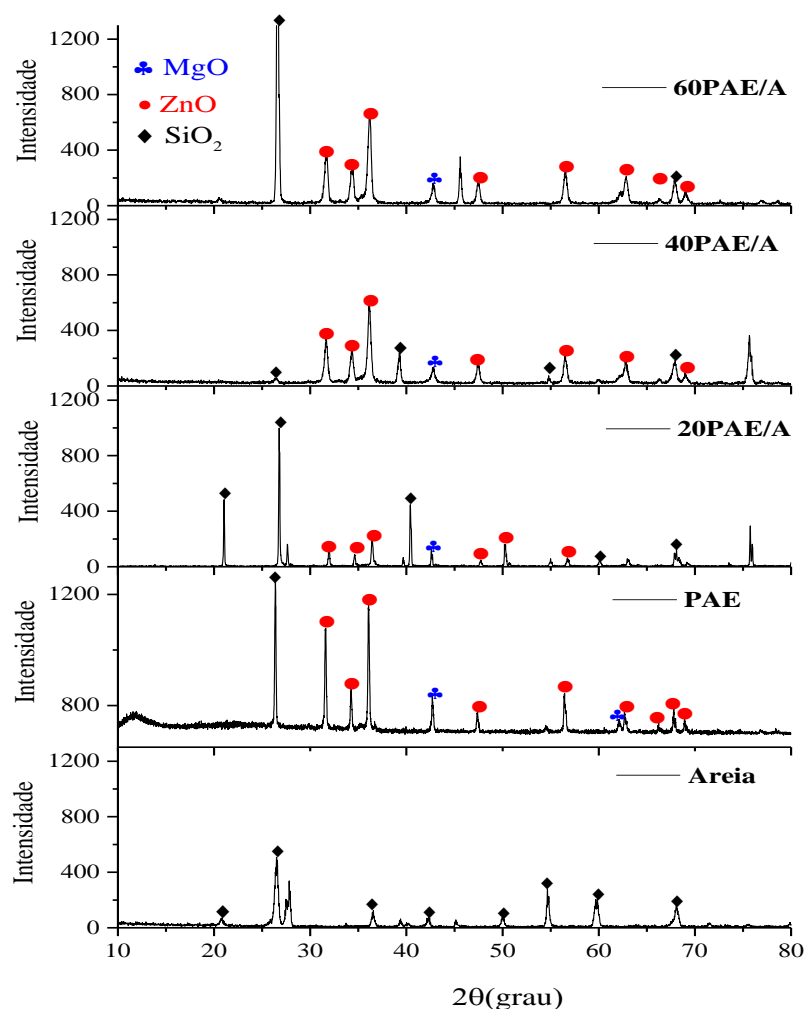
Fonte: o próprio autor.

A curva TGA mostra a perda de massa do precursor ao longo do processo de aquecimento. Observa-se uma baixa perda de massa (5,3%) na faixa de temperatura estudada, o que demonstra que o PAE/A é estável termicamente neste intervalo estudado. De acordo com a curva DTA, nota-se três eventos térmicos bem definidos. No primeiro evento (endotérmico – curva DTA) observa-se uma pequena perda de massa em torno de 1,1% em aproximadamente 100 °C, que é correspondente a evaporação/dessorção de moléculas de água ligadas à superfície do material. Nas faixas de temperatura de 196 °C a 257 °C e 257 °C a 423 °C, ocorrem dois eventos que correspondem a oxidação das frações orgânicas (acetilacetona e Triton X-100), com a perda de massa de 1,5% e 2,7%, respectivamente (BRAGA COSTA SANTOS *et al.*, 2021).

4.1.2 Difractometria de raios X (DRX)

A técnica de difratometria de raios X foi realizada para investigar as fases cristalinas dos fotocalisadores preparados. Os resultados estão apresentados na Figura 13.

Figura 13 - Difratomogramas de raios X dos fotocalisadores e seus precursores.



Fonte: o próprio autor.

Nota-se na Figura 13, que o difratograma da amostra de areia possui linhas de difração que confirmam a presença de SiO₂ (JCPDF 00-900-5018), conforme esperado, devido a sua natureza.

A composição química do PAE é influenciada por diversos fatores, incluindo a qualidade da sucata de aço utilizada, o tipo de aço produzido, as condições tecnológicas e operacionais do processo de produção, e o grau de recirculação do pó no sistema. A variabilidade na qualidade da sucata impacta diretamente a presença de diferentes elementos e impurezas no pó, enquanto o tipo específico de aço produzido determina os principais componentes metálicos presentes no PAE. De acordo com estudos recentes da literatura LI *et al.*, (2023); LEE *et al.* (2023); DE MOURA *et al.*, (2022), a composição percentual do PAE nas

suas amostras mostraram alto teor de ZnO (46,7%, 26,9%, 51,9 e 46,2%, respectivamente). Os resultados obtidos por DRX neste trabalho corroboram com aqueles da literatura, pois nota-se na Figura 13, que o PAE apresenta linhas de difração intensas referentes à fase ZnO (JCPDS 3-888), o que confirma sua presença em maior quantidade. Também é observado um sinal bem definido em 43° e outro mais discreto em 62,3° (JCPDF 1-1235) que estão relacionados com a presença de MgO. Nos difratogramas dos fotocatalisadores, 20 PAE/A, 40 PAE/A e 60 PAE/A, apresentam linhas de difração que confirmam a presença de ZnO, MgO e SiO₂, conforme esperado. Estes resultados indicam que os fotocatalisadores de alta densidade foram preparados com êxito. Quando o PAE é impregnado na areia, formando os fotocatalisadores PAE/A, observa-se a manutenção do perfil de difratograma característico do PAE. Nota-se também que a intensidade das linhas de difração da fase ZnO, aumenta com o teor de PAE nas amostras. Estes resultados comprovam a presença de PAE nos fotocatalisadores preparados e indicam que o resíduo foi suportado na superfície das partículas de areia.

4.1.3 Fluorescência de raios X (FRX)

A técnica de Fluorescência de Raios X (FRX) foi empregada para identificar e quantificar os elementos presentes nas amostras analisadas, complementando e corroborando os resultados obtidos DRX. O Quadro 5 apresenta os principais elementos detectados.

Quadro 5 - Composição elementar das amostras determinada por Fluorescência de Raios X (FRX).

Amostras	Elementos (%)				
	Mg	Al	Si	Fe	Zn
PAE	11,6	0,2	1,53	6,0	56,4
Areia	0,0	3,92	69,9	0,7	0,0
20 PAE/A	6,6	1,3	41,6	2,0	14,0
40 PAE/A	16,5	0,03	4,9	3,8	37,6
60 PAE/A	16,5	0,13	3,5	4,7	44,1

Fonte: o próprio autor.

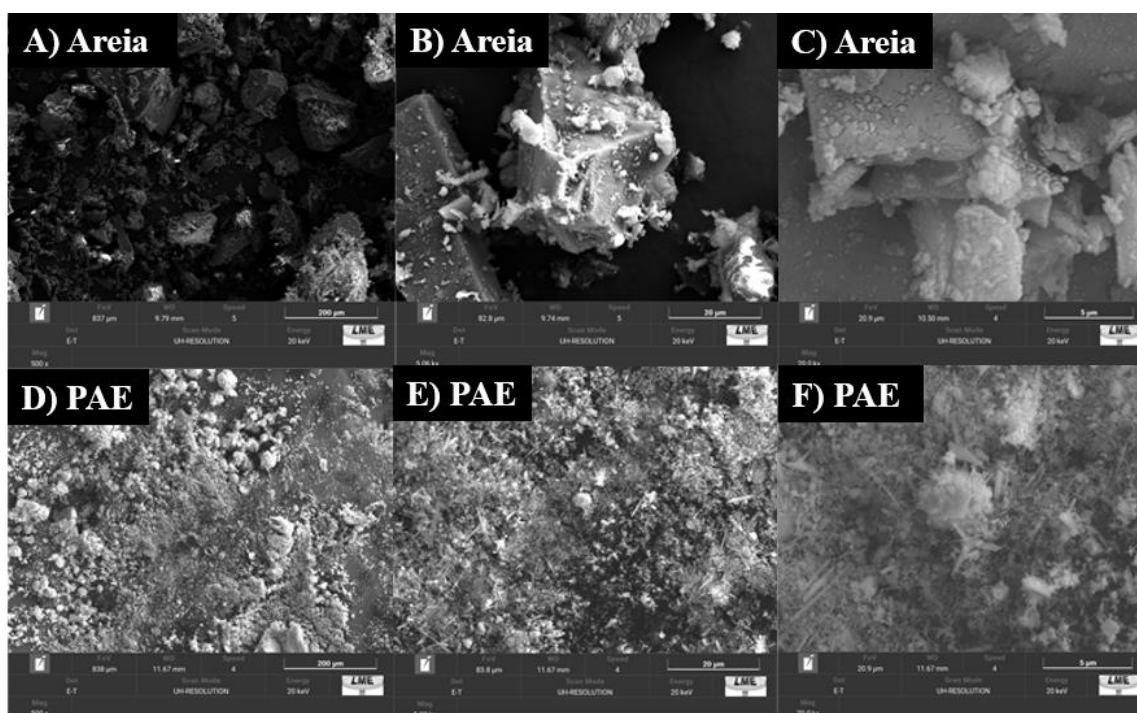
De acordo com os dados do Quadro 5, observa-se que o PAE apresenta maior porcentagem do Zn (56,4%) e Mg (11,6%), que se encontram nas fases de ZnO e MgO, conforme resultados obtidos por DRX. A presença de ferro no PAE é esperada devido à natureza do resíduo, e possivelmente ele se encontra como γ -Fe₂O₃ (maghemita) e/ou Fe₃O₄ (magnetita), devido a presença de leve magnetismo do PAE. A composição da areia apresenta uma elevada porcentagem de Si (69,9%) e de Al (3,9%). Esses resultados são compatíveis com

a presença de sílica como constituinte principal, além de possíveis fases de aluminossilicatos ou argilas. Nota-se no Quadro 5, que os teores de Zn aumentam com a porcentagem de PAE suportado na areia e por outro lado, o teor de Si diminui. Estes resultados corroboram com aqueles obtidos por DRX, onde nota-se o aumento progressivo na intensidade das linhas de difração do ZnO nas amostras 20 PAE/A, 40 PAE/A e 60 PAE/A, o que reflete as diferentes proporções nos materiais.

4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), acoplada à microanálise por dispersão de energia de raios X (EDS), foi realizada para investigar a morfologia e mapeamento elementar dos materiais, respectivamente. Na Figura 14, estão apresentadas as micrografias da areia e do PAE, utilizados como precursores na preparação dos fotocatalisadores de alta densidade.

Figura 14 - Imagens de MEV da areia (a-c); e do PAE (d-f) com ampliações de 500, 5000 e 20.000 vezes.



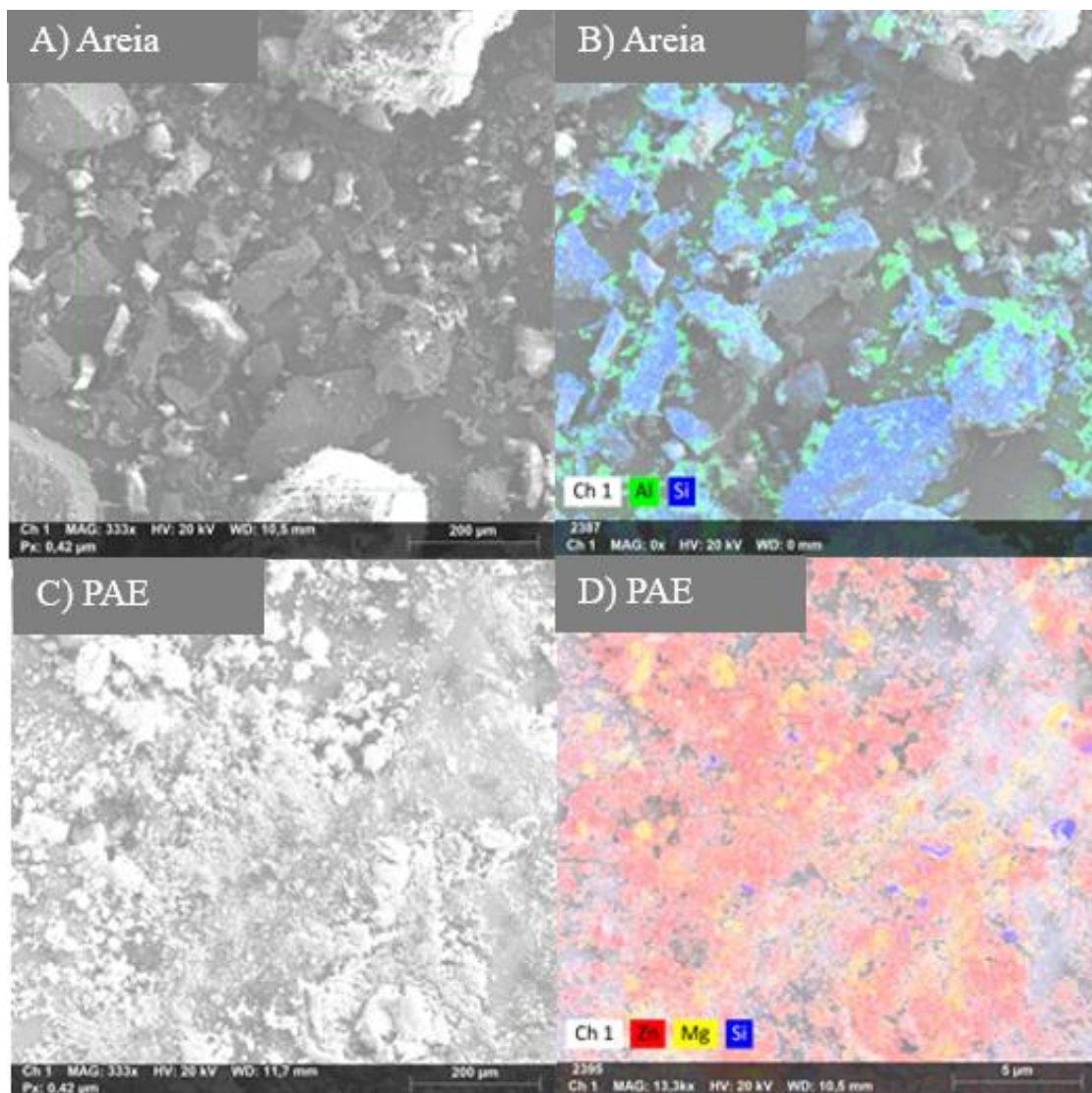
Fonte: o próprio autor.

Nas micrografias apresentadas nas Figuras 14a, 14b e 14c, observa-se partículas de diferentes tamanhos e formas na amostra de areia. Nas imagens b e c da Figura 14, nota-se claramente “fragmentos” maiores de areia com superfície regular e lisa contendo partículas menores. Esta diferença nas dimensões das partículas certamente está relacionada com a etapa

de maceração da areia realizada durante o preparo do suporte. As imagens apresentadas nas Figuras 14d, 14e e 14f mostram que o PAE possui morfologia bem distinta da areia. Observa-se nestas imagens que o PAE é constituído por partículas de diferentes tamanhos e formas que se apresentam muitas vezes aglomeradas. Na Figura 14f (ampliação de 20.000x) nota-se a presença de partículas no formato arredondado, de bastão e aglomeradas. Resultados semelhantes foram reportados por LEE *et al.*, (2021). Ao comparar as imagens de MEV das amostras de areia e PAE, percebe-se diferenças na morfologia e no tamanho das partículas destes materiais.

Na Figura 15 estão apresentadas as micrografias de MEV e o mapeamento elementar das amostras de areia e PAE.

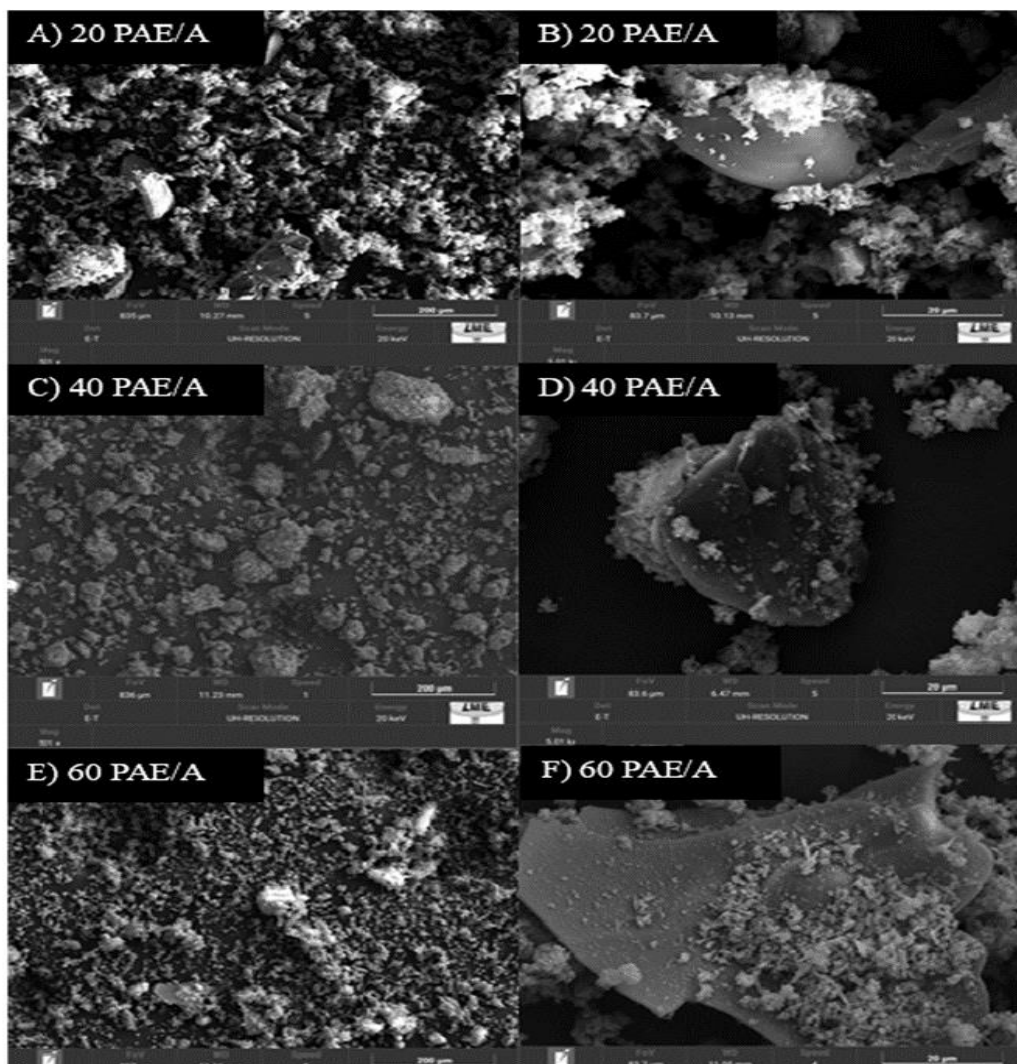
Figura 15 - Imagens de EDS (a, b) da areia; (c, d) e do PAE com ampliação de 500 vezes.



Fonte: o próprio autor.

As imagens do mapeamento elemental foram analisadas a partir de áreas definidas apresentadas nas Figuras 15a e 15c, e a predominância dos elementos é indicada pelas cores. Na Figura 15b, correspondente à areia, observa-se maior predominância de silício (cor azul) em comparação ao alumínio, o que indica que a areia é rica nestes dois elementos químicos. Na Figura 15d, correspondente ao PAE, observa-se que a amostra possui majoritariamente o zinco (cor vermelha). É possível observar algumas partículas da cor amarela de formato arredondadas distribuídas de forma heterogênea correspondentes ao magnésio. O silício (cor azul) está presente no PAE em pequenas quantidades. Esses resultados são corroborados pelos teores de zinco, magnésio e silício obtidos pela análise semiquantitativa EDS apresentados no Quadro 6. Na Figura 16 estão apresentadas as micrografias dos fotocatalisadores 20PAE/A, 40PAE/A e 60PAE/A.

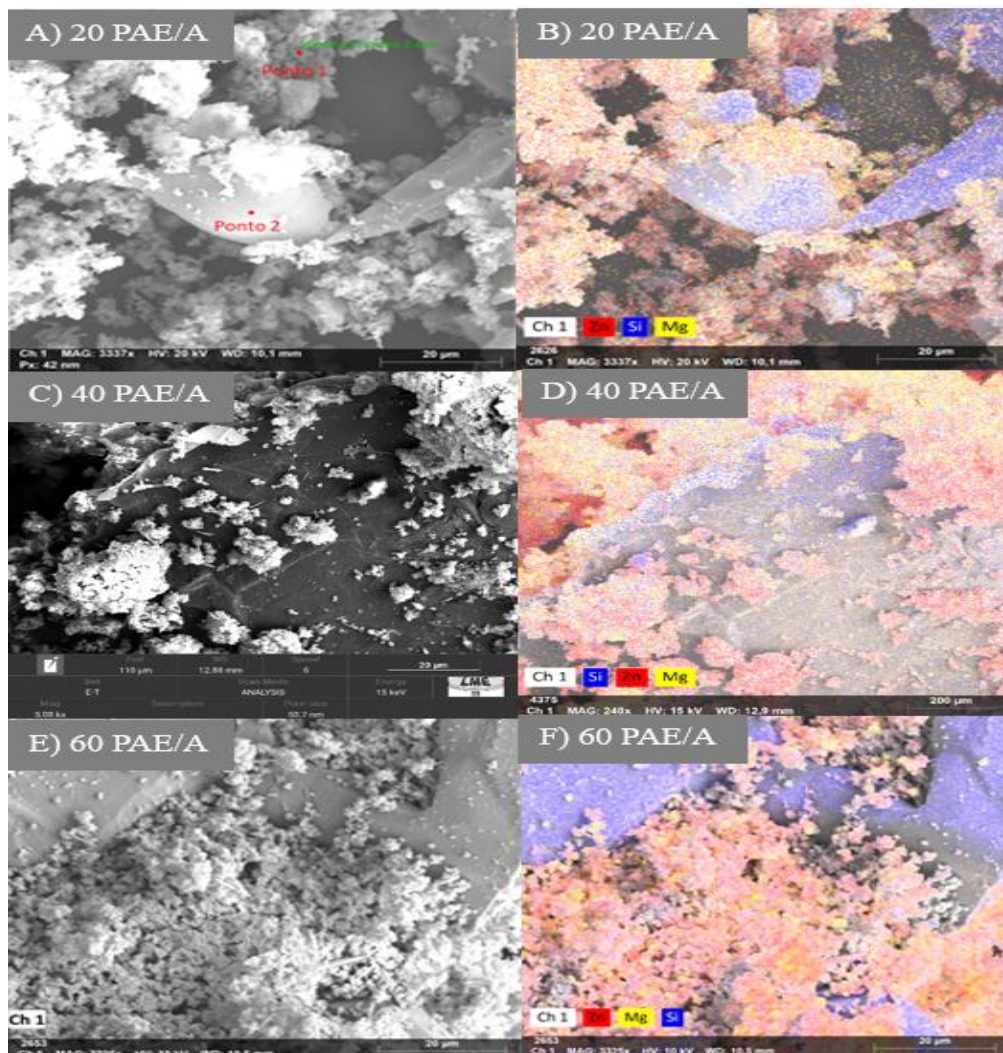
Figura 16 - Micrografias dos fotocatalisadores 20PAE/A, 40PAE/A e 60PAE/A com ampliações de 500 e 5000 vezes.



Fonte: o próprio autor.

As micrografias obtidas dos fotocatalisadores revelam partículas de variadas formas e tamanhos, distribuídas de maneira irregular e formando aglomerados esféricos (Figuras 16a, 16c e 16e). Nas imagens das Figuras 16b, 16d e 16f observa-se “fragmentos” maiores e com superfície lisa e regular, atribuídos à areia. Nota-se também partículas menores, distribuídas de forma heterogênea na superfície dos “fragmentos”, que indicam a presença de PAE. Esse resultado é confirmado nas imagens de EDS/mapeamento apresentadas na Figura 17, onde pode-se observar regiões vermelhas, comprovando a presença de zinco, sobre a superfície da areia (regiões em azul, associadas ao silício presente na areia). Estes resultados confirmam que o PAE foi efetivamente suportado na superfície da areia.

Figura 17 - Imagens de EDS e mapeamento do 20PAE/A, 40PAE/A e 60PAE/A com ampliação de 5000 vezes.



Fonte: o próprio autor.

Os pontos 1 e 2 indicados na imagem da Figura 17a, foram analisados por EDS (Quadro 6). Na Figura 17a observa-se que no ponto 1 há maior concentração do zinco atribuído ao PAE, enquanto que no ponto 2 observa-se maior concentração do silício relacionado a presença da

areia. A análise semiquantitativa de cada elemento para as amostras areia, PAE, 20PAE/A, 40PAE/A e 60PAE/A está apresentada no Quadro 6. Os resultados observados para o material 20 PAE/A se estendem também para as amostras 40 PAE/A e 60 PAE/A (Figuras 17c-f) comprovando a existência desses elementos e sua distribuição na superfície da areia. Na análise de MEV, observa-se também a presença de numerosos aglomerados de partículas, atribuídos a ZnO e MgO, distribuídos de forma irregular sob a superfície dos materiais (Figura 17E).

Quadro 6 - Porcentagens atômicas determinadas por EDS para as amostras: areia, PAE, 20PAE/A, 40PAE/A e 60PAE/A e para os pontos P1 e P2 analisados no 20PAE/A.

Elemento	Porcentagem atômica						
	Areia	PAE	20PAE/A	20PAE/A P1	20PAE/A P2	40PAE/A	60PAE/A
O	61,2	45,8	41,8	-	-	22,5	30,6
Si	34,2	2,5	33,9	23,7	91,7	1,01	0,7
Al	3,2	-	-	-	-	-	-
Fe	1,4	0,27	3,3	-	-	2,5	3,5
Zn	-	15,7	7,6	46,6	8,3	21,4	17,8
Mg	-	35,7	13,3	29,7	-	52,6	47,4

Fonte: o próprio autor.

De acordo com os dados do Quadro 6, a amostra da areia é majoritariamente composta por dióxido de silício (SiO_2). A presença de alumínio pode indicar pequenas quantidades de minerais aluminossilicatos. Já a presença de ferro pode estar associada a óxidos como a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ou a magnetita (Fe_3O_4), que são comuns em amostras de areia, conferindo uma cor avermelhada ou escurecida (ARDIANI *et al.*, 2020). Os valores obtidos para a amostra do PAE, mostra a presença significativa de magnésio, que correspondente a óxido de magnésio (MgO), e uma quantidade substancial de zinco, atribuída a óxido de zinco (ZnO), conforme resultados obtidos por DRX. Os resultados também mostram a presença de pequenas quantidades de ferro e silício no PAE. Os altos teores de oxigênio na areia e PAE estão relacionados com os óxidos de metais (ZnO , MgO , SiO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 e Al_2O_3) presentes nas amostras (ALMEIDA *et al.*, 2023).

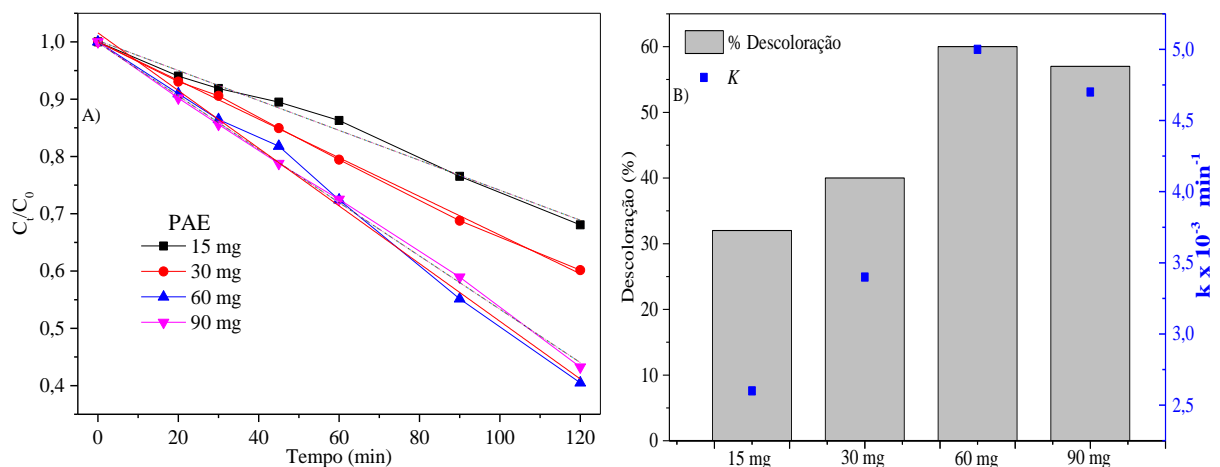
Os resultados obtidos para as amostras 20PAE/A, 40PAE/A e 60PAE/A mostram a presença de oxigênio, silício, zinco, magnésio e ferro. Nota-se que, à medida que o teor de PAE aumenta nas amostras, o teor de silício diminui, enquanto que, os teores de magnésio e zinco tendem a aumentar, conforme o esperado. Percebe-se que os resultados obtidos por EDS estão coerentes com aqueles obtidos por FRX e DRX.

4.2 Reações fotocatalíticas utilizando PAE e fotocatalisadores de alta densidade

4.2.1 Estudo da influência da massa do fotocatalisador nas reações

Foram realizadas reações com diferentes massas de PAE com o objetivo de estudar o efeito na velocidade das reações e avaliar a eficiência do fotocatalisador na descoloração do corante preto remazol (Figura 18). Desta forma, realizou-se quatro reações utilizando 15, 30, 60 e 90 mg do PAE. Os testes de adsorção realizados antes do início das reações, mostraram que o PAE praticamente não adsorve o corante PR. Este resultado está relacionado com a baixa área superficial do PAE ($2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), conforme determinado em trabalho do nosso grupo de pesquisa (ALMEIDA *et al.*, 2023). Na Figura 18a nota-se que a porcentagem de descoloração do PR aumentou com o aumento da massa do fotocatalisador, chegando a descolorir cerca de 60% em 120 minutos de reação (Figura 18b). A melhor eficiência com maiores massas de PAE se deve ao maior número de partículas do fotocatalisador disponíveis para receber radiação, o que aumenta a formação de radicais, ou seja, maior número de sítios ativos disponíveis para a reação acontecer.

Figura 18 - a) Descoloração do corante PR em função da massa de PAE; b) Porcentagem de descoloração do PR e respectivas constantes de velocidade (k).



Fonte: o próprio autor.

Os dados da Figura 18a, indicam que as reações possuem cinética de pseudo-ordem zero, uma vez que os resultados são lineares. Desta forma, foi realizado tratamento cinético para obtenção constante de velocidade de descoloração do PR (k) e construído o gráfico apresentado na Figura 18b. O modelo cinético linear de pseudo-ordem zero foi aplicado considerando a equação 4.1.

$$V = k[\text{corante}]^n \quad (4.1)$$

Em que,

V = velocidade da reação

n = ordem da reação,

k = constante de velocidade

[Corante] = concentração do corante

Como os resultados apresentados na Figura 18a apresentam um comportamento linear, o que sugere reação de pseudo-ordem zero em relação ao corante, pode-se considerar que a velocidade da reação é igual à constante cinética, como demonstra a Equação 4.2.

$$V = k \times [\text{Corante}]^0 \rightarrow V = k \quad (4.2)$$

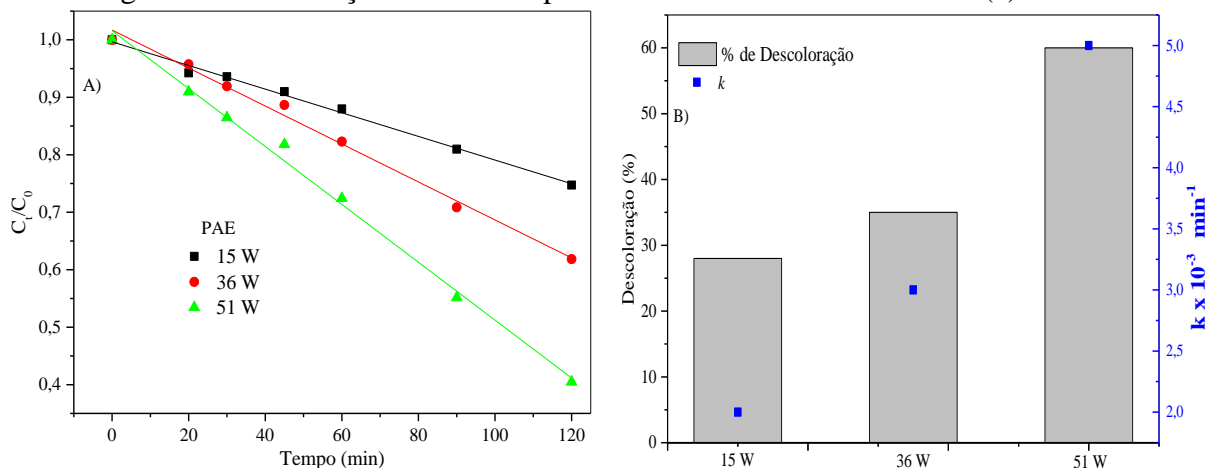
Sendo assim, o valor de k foi obtido pelo coeficiente angular da reta após linearização dos resultados.

A Figura 18b apresenta os valores da constante de velocidade de descoloração do PR (k) e sua porcentagem de descoloração em função das massas do fotocatalisador. Esses resultados mostram claramente o aumento da eficiência do processo com a massa do fotocatalisador. No entanto, pode-se notar que a diferença na eficiência das reações realizadas com 60 e 90 mg de PAE é menor, o que indica a presença de excesso de PAE na reação. Desta forma, pode se dizer que nas condições reacionais utilizadas, a melhor massa de PAE para a descoloração fotocatalítica do PR são 60 mg. Sendo assim, as demais reações realizadas neste trabalho foram utilizados 60 mg de PAE.

4.2.2 Influência da potência da radiação UV na atividade fotocatalítica

As diferentes intensidades luminosas foram obtidas por meio de um reator com lâmpada de Hg com potências de 15, 36 e 51W. A Figura 19a mostra os resultados obtidos nas reações de descoloração do PR utilizando 60 mg de fotocatalisador sob diferentes intensidades de radiação. Na figura 19b estão expostas as porcentagens de descoloração do PR em função da intensidade de radiação e valores de k .

Figura 19 - a) Reações de fotodegradação em diferentes intensidades de radiação e b) Porcentagem de descoloração do PR e respectivas constantes de velocidade (k).



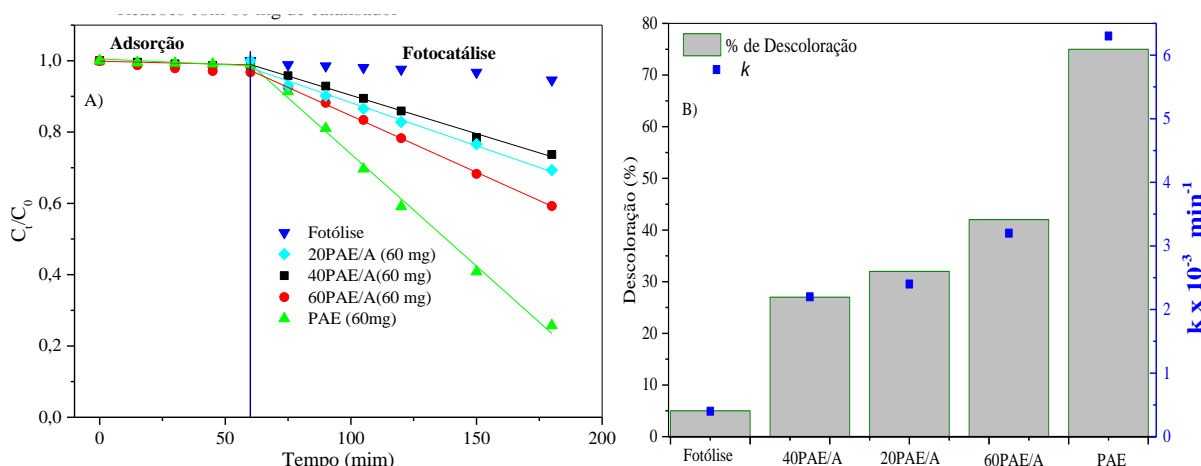
Fonte: próprio autor.

Na Figura 19a, observa-se o aumento da porcentagem de descoloração do PR com o aumento da potência, alcançando cerca de 60% de descoloração após 120 minutos de reação com potência de 51 W. Nota-se também grande linearidade entre os pontos obtidos. Desta forma, considerando que essas reações possuem cinética de pseudo-ordem zero em relação à concentração do corante, os valores da constante de velocidade e porcentagem de descoloração obtidos foram plotados no gráfico da Figura 8b. Esses resultados mostram que as reações realizadas na presença de lâmpadas de 15, 36 e 51W apresentaram valores de k iguais a 2×10^{-3} , 3×10^{-3} e $5 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$, respectivamente. O aumento nesses valores, assim como a porcentagem de descoloração, mostra que a potência da lâmpada utilizada nas reações é extremamente importante para a eficiência do processo. O aumento da eficiência das reações realizadas com lâmpadas de maior potência, está diretamente relacionado com dois fatores: aumento da intensidade da radiação e da temperatura das reações. O aumento da intensidade da radiação eleva a quantidade de fótons emitidos e que chegam à superfície do fotocatalisador, enquanto o aumento da temperatura faz com que as moléculas no meio reacional movimentem mais rapidamente. Desta forma, a excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução do ZnO, presente no PAE, será maior, o que irá gerar maior número de espécies radicalares para oxidar o composto orgânico presente no meio reacional. O ZnO necessita de radiação de alta energia (387 nm) para promover a excitação eletrônica e, conseqüentemente, gerar radicais. Nesse sentido, os resultados observados estão relacionados principalmente ao fato de que: as lâmpadas de Hg de baixa pressão utilizadas neste trabalho emitem radiação de alta energia, com comprimento de onda principal em 254 nm, suficiente para excitar os elétrons do ZnO. Desta forma, a reação apresentou boa eficiência realizada na presença da lâmpada de 51W, devido à maior intensidade da radiação emitida. Resultados semelhantes foram obtidos em outros trabalhos do nosso grupo de pesquisa.

4.2.3 Reações fotocatalíticas para descoloração do corante Preto Remazol (40 mgL⁻¹)

A Figura 20 apresenta os resultados de descoloração do corante PR empregando os diferentes fotocatalisadores produzidos, sob as condições otimizadas da reação (60 mg de material e potência de 51 W).

Figura 20 - a) Fotodegradação do corante PR utilizando os fotocatalisadores PAE, 20PAE, 40PAE e 60PAE e b) Porcentagem de descoloração do PR e respectivas constantes de velocidade (k).



Fonte: próprio autor.

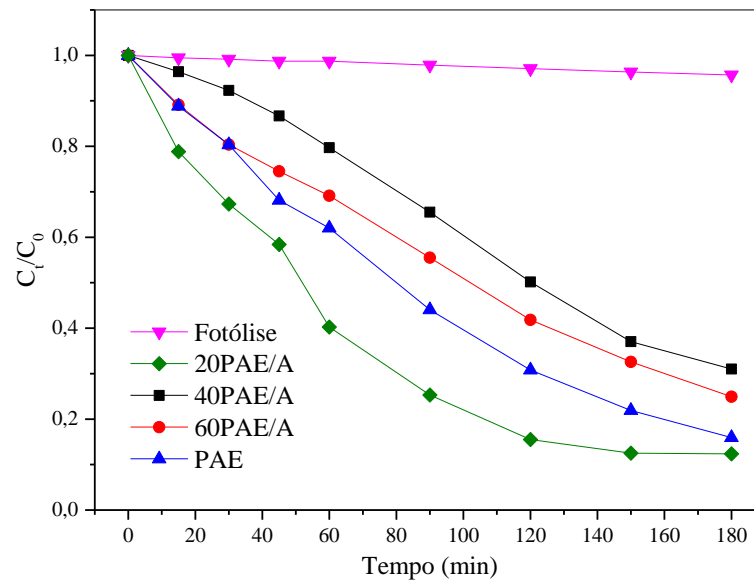
Observa-se na Figura 20a que os fotocatalisadores não adsorvem o corante até 60 minutos de contato, o que pode estar relacionado com sua baixa área superficial. Nota-se que a descoloração do corante PR aumenta com o teor de PAE nos fotocatalisadores. Nota-se também que a reação de fotólise (PR + radiação UV, sem fotocatalisador), apresentou baixa descoloração (5% - Figura 20b) até 180 minutos, confirmando a estabilidade do corante sob radiação UV. As reações conduzidas na presença dos fotocatalisadores ajustaram-se ao modelo cinético de pseudo-ordem zero, como pode ser observado pela linearidade dos pontos experimentais. O valor das constantes de velocidade e as porcentagens de descoloração estão apresentadas na Figura 20b. Os resultados mostram que as reações realizadas com os fotocatalisadores 20PAE/A, 40PAE/A, 60PAE/A e PAE apresentam valores de k iguais a, $2,2 \times 10^{-3}$, $2,4 \times 10^{-3}$, $3,2 \times 10^{-3}$ e $6,3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. O aumento da eficiência das reações, certamente está relacionada com o teor de PAE presente nos fotocatalisadores preparados.

Os resultados das reações realizadas com os fotocatalisadores 20PAE/A, 40PAE/A, 60PAE/A, apresentam descoloração do PR de 32, 27, e 42% respectivamente. Nota-se claramente na Figura 20b um aumento na eficiência de descoloração com o incremento do teor de PAE impregnado na areia, sendo que o PAE puro foi a amostra que apresentou maior capacidade de degradação do corante (75%).

Recentemente autores estudaram a degradação de compostos orgânicos a partir do PAE e observaram alta eficiência de remoção destes compostos em meios aquosos (ALMEIDA *et al.*, 2023; DE MOURA *et al.*, 2022; ALCARAZ *et al.*, 2020).

Conforme apresentado anteriormente, as reações foram realizadas com 60 mg dos fotocatalisadores, e desta forma a massa de ZnO presente no meio reacional não são equivalentes, uma vez que os compósitos possuem teores diferentes do PAE impregnado. Como resultado, observou-se uma relativa diminuição na atividade catalítica dos fotocatalisadores com a diminuição do teor de PAE suportado na areia. Para eliminar tal efeito, reações com massas equivalentes de PAE (60 mg) presente no meio reacional foram realizadas utilizando 300 mg de 20PAE/A, 150 mg de 40PAE/A e 100 mg de 60PAE/A. Os resultados destas reações são apresentados na Figura 21.

Figura 21 - Descoloração do corante PR utilizando massas equivalentes (60 mg) de PAE empregando os fotocatalisadores PAE, 20PAE, 40PAE e 60PAE.



Fonte: próprio autor.

Pode-se observar na Figura 21 que a eficiência dos fotocatalisadores aumentou com o teor de PAE suportado, mesmo com as massas utilizadas nas reações ajustadas para conter 60 mg de PAE (valor teórico), com exceção do fotocatalisador 20PAE/A, que apresentou maior eficiência. Nota-se também que as reações com os fotocatalisadores com maiores teores de PAE, apresentam um comportamento que sugere uma cinética que se aproxima do modelo de pseudo-primeira ordem em função da concentração do corante, uma vez que a velocidade de descoloração é maior no início das reações.

Sendo assim, pode-se escrever a seguinte equação para a lei de velocidade do consumo da concentração do corante PR:

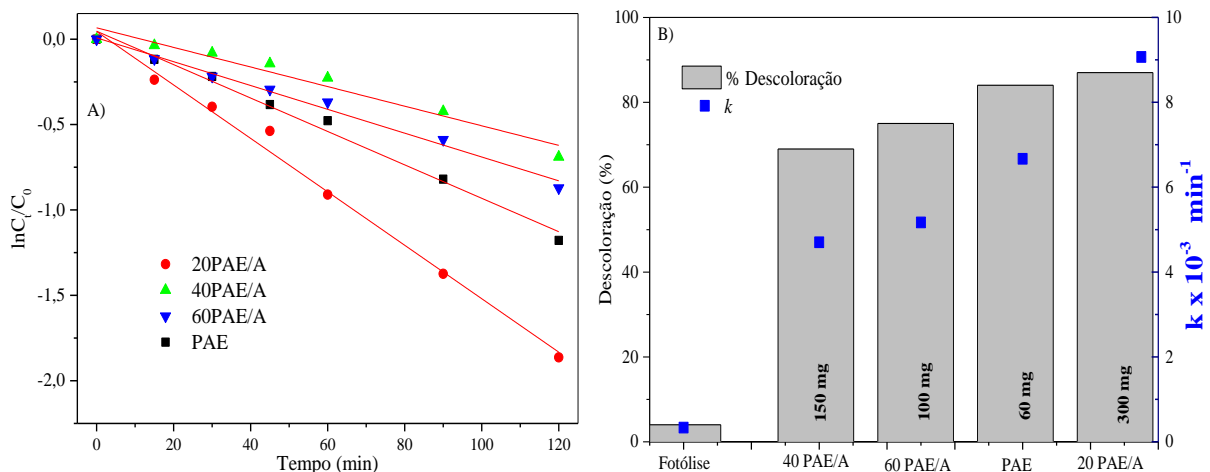
$$\frac{d[C]}{dt} = -k[C] \quad (4.3)$$

A integração da Equação 4.3, tendo $C=C_0$ em $t=0$ conduz a:

$$\ln \frac{[C]}{[C]_0} = -kt \quad (4.4)$$

Para o tratamento cinético dos resultados apresentados na Figura 22, foi construído o gráfico $\ln(C/C_0)$ em função do tempo de reação (Figura 22a). O gráfico da Figura 22a apresenta resultados lineares após o tratamento cinético, o que permite obter a constante de velocidade de descoloração do PR para as reações. O valor de k foi calculado pelo coeficiente angular da reta. A Figura 22b, apresenta os resultados com os valores de k e porcentagem de descoloração em função do fotocatalisador utilizado nas reações.

Figura 22 - Tratamento cinético realizado para as reações com massas ajustadas de fotocatalisador (a) e valores de k e porcentagem de descoloração do corante PR em função do fotocatalisador (b).



Fonte: próprio autor.

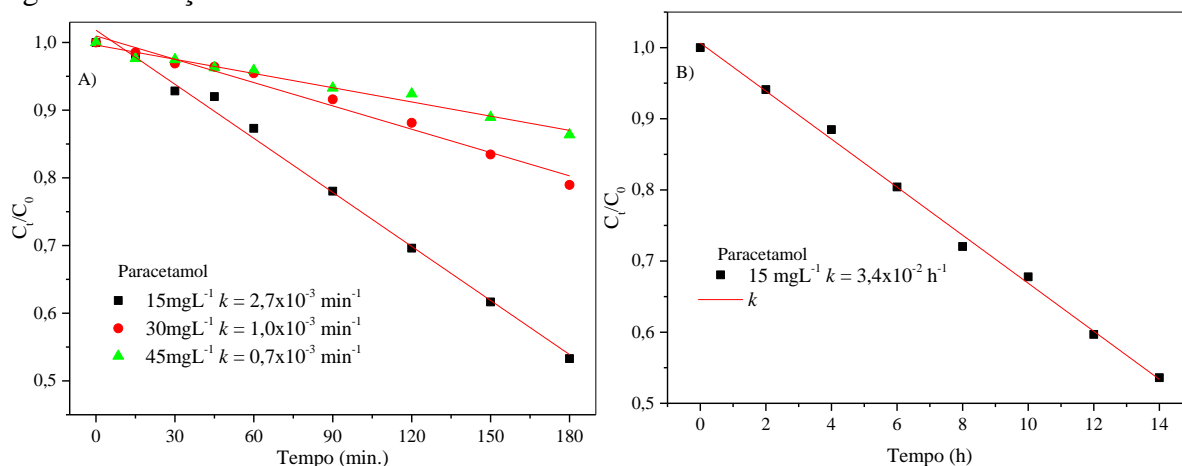
Observa-se claramente na figura 22 que o fotocatalisador 20PAE/A apresentou maior eficiência na descoloração do corante (85%). A composição deste fotocatalisador, com menor teor de PAE, pode ter favorecido uma distribuição mais uniforme das partículas de do fotocatalisador (PAE), aumentando a quantidade de sítios ativos e promovendo melhor dispersão do ZnO. Como resultado, ampliou-se a área de superfície ativa, otimizando a adsorção e a transferência de massa do corante, além de minimizar a aglomeração das partículas e favorecer a interação com a luz UV. Estes fatores melhoram a eficiência fotocatalítica. Por outro lado, o fotocatalisador 40PAE/A apresentou um resultado menor (51%) na descoloração do corante em comparação com o fotocatalisador 20PAE/A. Isso pode ser atribuído a uma distribuição menos uniforme das partículas de PAE na matriz de areia, resultando em uma interação menos eficiente com o corante. Para a menor descoloração do 60PAE/A (59%) em relação ao 20PAE/A (85%) deve-se a aglomeração das partículas de PAE devido à alta concentração, reduzindo a disponibilidade de sítios ativos para a fotodegradação. Os resultados

indicam que a eficácia da fotocatalise está diretamente relacionada à concentração de PAE no fotocatalisador, além de depender da distribuição uniforme das partículas de PAE na matriz de areia. Apesar de o 20 PAE/A apresentar a menor quantidade de PAE, essa uniformidade contribuiu para sua atividade fotocatalítica.

4.2.4 Reações fotocatalíticas para degradação do Paracetamol (15 mgL⁻¹)

Foram realizadas reações com diferentes concentrações do paracetamol com a mesma massa do fotocatalisador (PAE), utilizando um reator com potência de 51W, com o objetivo de avaliar o efeito da concentração do contaminante na eficiência do fotocatalisador. Desta forma, realizou-se três reações utilizando 15, 30 e 45 mgL⁻¹ do paracetamol e 60 mg do fotocatalisador PAE (Figura 23).

Figura 23 - Reações para degradação do paracetamol em diferentes concentrações (15, 30 e 45 mgL⁻¹) utilizando 60 mg de PAE, e b) utilizando o fotocatalisador 60PAE/A e paracetamol 15 mgL⁻¹ das reações.



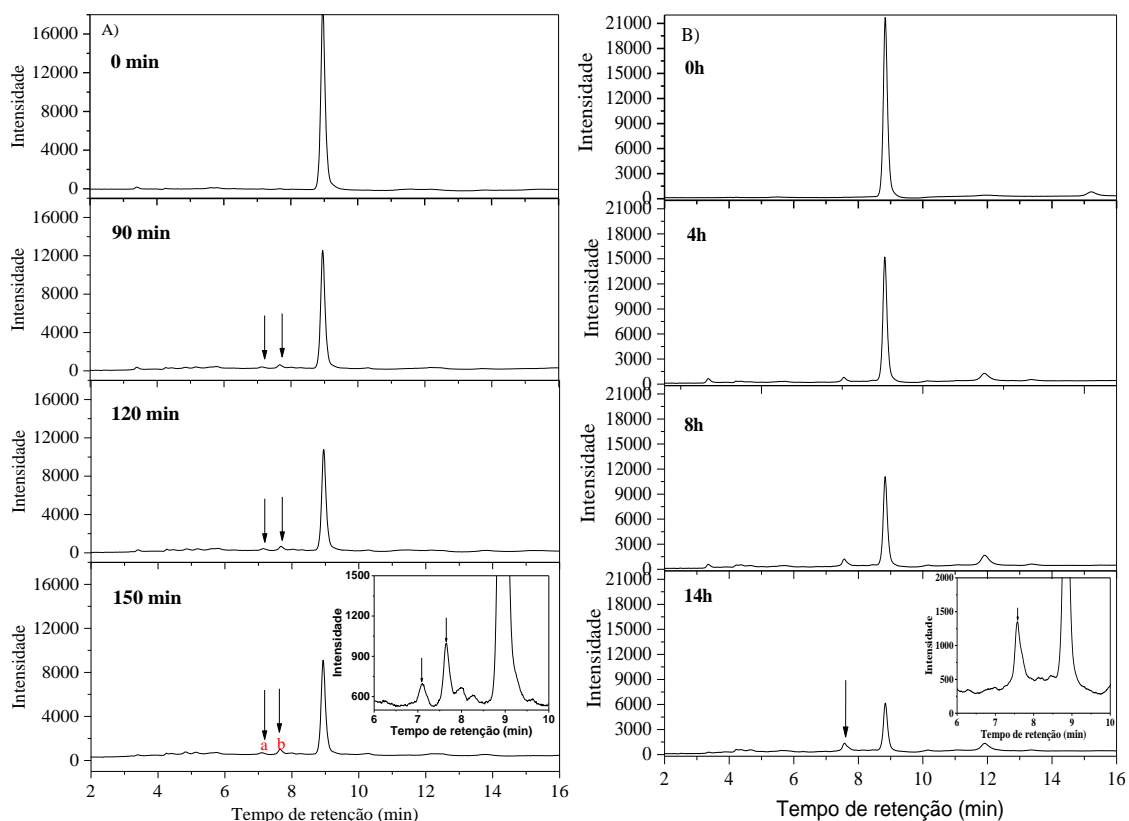
Fonte: próprio autor.

De acordo com a figura 23a pode-se observar que a degradação do paracetamol em solução 15 mgL⁻¹ foi de 47%, enquanto que, com 30 e 45 mgL⁻¹ apresentaram a degradação de 22% e 13%, respectivamente. A linearidade dos resultados indicam que a cinética de degradação do paracetamol é de pseudo-ordem zero, desta forma foi feita a linearização para se obter os valores das constantes de velocidades (k), cujos os valores obtidos são 2,7; 1,0 e 0,7 $\times 10^{-3}$ min⁻¹, para as reações realizadas com paracetamol 45, 30 e 15 mgL⁻¹, respectivamente. Estes resultados seguem a mesma tendência da porcentagem de degradação do paracetamol. Uma vez que a reação utilizado a solução de paracetamol menos concentrada (15 mgL⁻¹) foi mais eficiente, esta concentração foi selecionada para realizar as demais reações com o fotocatalisador 60PAE/A (Figura 23b) e estudo da sua degradação por HPLC.

Na figura 23b, observa-se uma degradação progressiva do paracetamol na presença do fotocatalisador 60PAE/A, evidenciando sua atividade fotocatalítica ao longo do tempo. A degradação fotocatalítica do paracetamol realizada pelo 60PAE/A foi de 47% após 14 horas de reação, porcentagem igual à reação do paracetamol com o PAE em 150 minutos. A maior eficiência do fotocatalisador PAE pode estar relacionada a maior quantidade de material ativo (ZnO) presente no PAE em relação ao composto 60PAE/A, resultando em maior geração de espécies reativas por unidade de massa. Além disso, a presença de areia pode ter alterado a dispersão da luz, reduzindo a incidência de fótons sobre o material.

A análise por HPLC foi realizada com o objetivo de identificar intermediários formados durante a degradação fotocatalítica do paracetamol na presença dos fotocatalisadores PAE e 60PAE/A. A Figura 24, apresenta os cromatogramas obtidos ao longo de reações na presença dos fotocatalisadores PAE (Figura 24a) e 60PAE/A (Figura 24b), evidenciando a degradação do paracetamol e o aparecimento de produtos intermediários.

Figura 24 - Cromatogramas de HPLC referentes à degradação fotocatalítica do paracetamol (15 mgL^{-1}) ao longo de reação na presença do PAE (a) e do 60PAE/A (b).



Fonte: próprio autor.

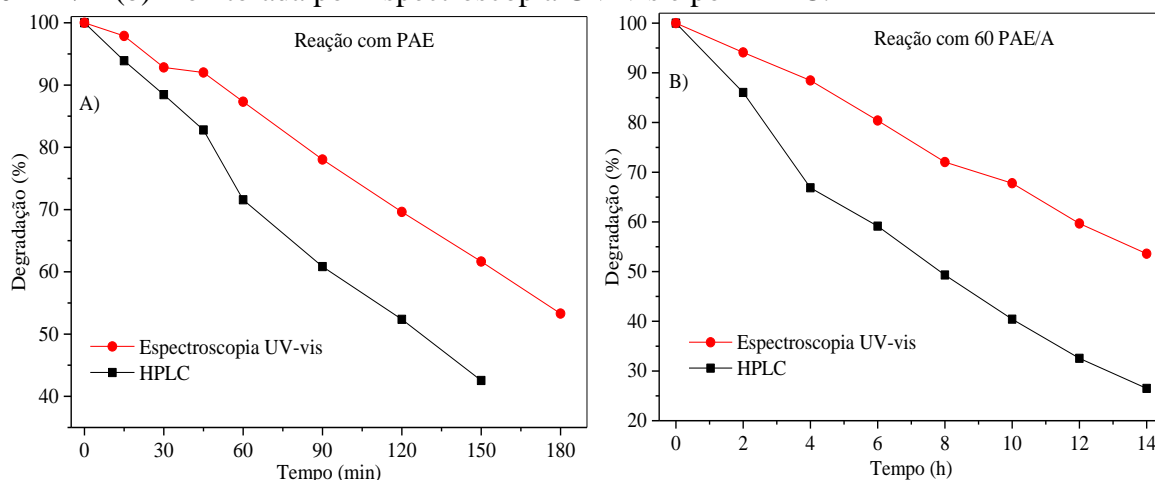
Após a análise por HPLC, confirmou-se a degradação do paracetamol, com a identificação de possíveis intermediários formados ao longo da reação. No tempo 0 minuto, observa-se um pico intenso, no tempo de retenção de 8,9 minutos, atribuído ao paracetamol

JALLOULI *et al.*, (2017). Nos demais cromatogramas, pode-se observar que a intensidade do pico referente ao paracetamol diminui com o tempo de reação, o que mostra que o contaminante está sendo degradado ao longo do processo fotocatalítico. Também é possível observar no cromatograma com tempo de reação 90 min, o aparecimento de dois picos com tempo de retenção 7 e 7,6 min que podem ser atribuídos a formação de hidroquinona e benzoquinona, respectivamente. Nota-se que a intensidade desses sinais aumenta com o tempo de reação. No detalhe do cromatograma obtido com 150 min de reação, pode-se observar com maior detalhe os sinais referentes aos intermediários identificados. Essas espécies intermediárias também foram identificadas por JALLOULI *et al.*, (2017) e MOCTEZUMA *et al.*, (2012) em seus estudos sobre a degradação do paracetamol.

Os resultados obtidos para a reação realizada com o fotocatalisador 60PAE/A foram semelhante, porém foi possível observar/identificar somente a formação da benzoquinona, que aparece no cromatograma obtido com 4 horas de reação. Conforme discutido anteriormente, a intensidade do pico referente ao paracetamol diminui de intensidade, enquanto que o sinal da benzoquinona aumenta com o tempo de reação. Estes resultados mostram que a concentração dos intermediários aumenta enquanto a concentração do paracetamol diminui à medida que a reação ocorre. Certamente com maior tempo de reação os intermediários formados também serão degradados pelos radicais hidroxilas gerados durante o processo fotocatalítico até a completa mineralização dos compostos orgânicos presentes no meio reacional. No cromatograma obtido com 14h de reação pode-se observar com maior detalhe o sinal referente a benzoquinona em 7,8 min.

A Figura 25 apresenta um gráfico com a porcentagem de degradação do paracetamol obtidos por UV-vis (absorbância em 243 nm) e pelos cromatogramas (área do pico em 8,9 min) em função do tempo de reação realizada com o PAE e PAE/A.

Figura 25 - Degradação fotocatalítica do paracetamol (15 mgL^{-1}) com o PAE (a) e com o 60PAE/A (b) monitorada por Espectroscopia UV-vis e por HPLC.



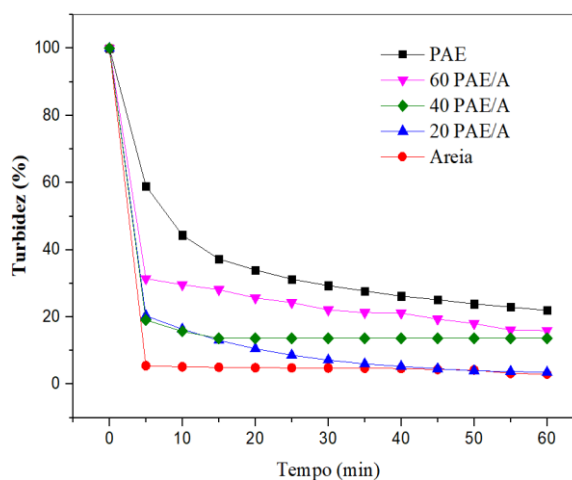
Fonte: próprio autor.

Pode-se observar que a degradação do paracetamol (15 mgL^{-1}) com 60 mg de PAE monitorada por HPLC mostrou maior eficiência (58%) em comparação com a monitorada por espectroscopia UV-vis (47%). Resultados semelhantes foram obtidos com a reação realizada com o PAE/A, onde a reação monitorada por UV-vis e HPLC apresentou eficiência igual à 47 e 74%, respectivamente. Porém é importante ressaltar que esta eficiência foi alcançada com 14 horas de reação.

4.2.5 Cinética de Sedimentação dos fotocatalisadores de alta densidade

Com o objetivo de demonstrar que os fotocatalisadores preparados apresentam separação mais rápida e eficiente do meio aquoso em comparação ao PAE puro, foi realizado um teste de cinética de sedimentação. A eficiência do processo foi monitorada por meio de medições de turbidez ao longo do tempo. A Figura 23 mostra a cinética de sedimentação dos materiais estudados quando 10 mg foram misturados com 10 mL de água destilada. A sedimentação ocorreu de forma natural.

Figura 26 - Cinética de sedimentação dos fotocatalisadores de Alta Densidade.



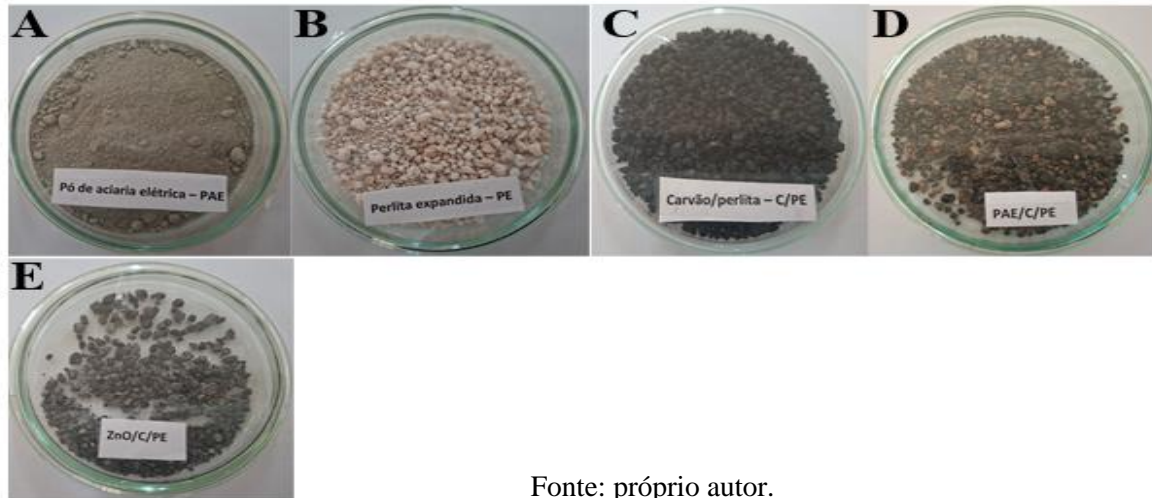
Fonte: próprio autor.

Nota-se que nos primeiros minutos a separação foi mais rápida para todos os materiais. Portanto, a diferença na sedimentação deve-se pela combinação das propriedades individuais dos componentes e como eles interagem no compósito. Os materiais com maior teor de PAE tendem a sedimentar menos devido à presença de partículas menores, enquanto os materiais com mais areia têm características de sedimentação dominadas pelas propriedades da areia. No final do experimento (60 minutos), nota-se que cerca de 78, 84, 86, 95 e 98% das amostras PAE, 60PAE/A, 40PAE/A, 20PAE/A e areia, sedimentaram-se, respectivamente. Percebe-se que a eficiência aumentou com o teor de areia no material, uma vez que a mesma possui maior tamanho de partículas/grãos e maior densidade. A areia, constituída principalmente por partículas de sílica (SiO_2), tende a ter uma boa sedimentação devido à sua densidade relativamente alta e à falta de interações que possam estabilizar as partículas em suspensão. As partículas de areia, sendo predominantemente maiores e uniformes, sedimentam-se rapidamente. O PAE, com a taxa de sedimentação de 78%, possui características (densidade menor que a areia, distribuição de tamanho de partículas menores, formação de agregados com diferentes propriedades de sedimentação) que retardam a sedimentação em comparação com a areia e seus compósitos.

4.3 Caracterização dos Fotocatalisadores de Baixa Densidade

Após a obtenção do compósito C/PE e dos fotocatalisadores PAE/C/PE e ZnO/C/PE os rendimentos obtidos foram 20, 65 e 61 %, respectivamente. O menor rendimento da amostra C/PE, está relacionado com a decomposição térmica do bio-óleo para formação do carvão. A Figura 27 apresenta fotos das amostras de PAE, PE, C/PE, PAE/C/PE e ZnO/C/PE

Figura 27 – Foto das amostras PAE, PE, C/PE, PAE/C/PE e ZnO/C/PE.



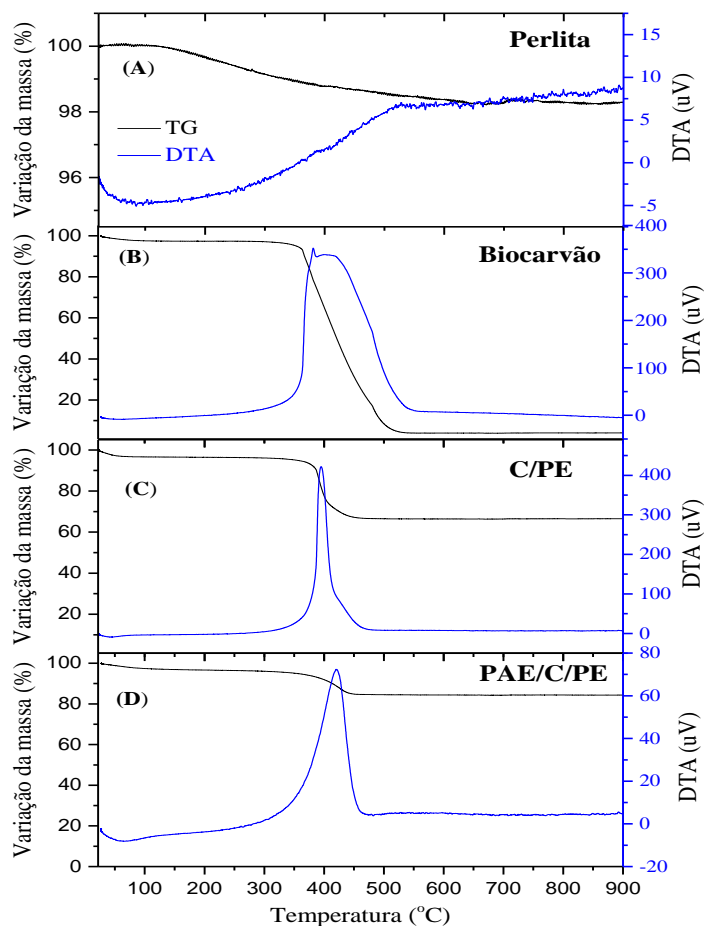
Fonte: próprio autor.

Na Figura 27a, nota-se que o PAE é um pó de cor acinzentado e a PE são partículas brancas que possuem maior dimensão. Após revestir as partículas de PE com carvão, houve uma drástica mudança da cor branca para preta (Figura 24c), indicando que o bio-óleo sofreu decomposição térmica formando carvão. Na Figura 27d e 27e, nota-se que após suportar o PAE e ZnO no compósito C/PE, houve novamente mudança na cor das partículas, conforme a combinação das cores preta e cinza e preta e branca. Estes resultados são indícios de que o processo de obtenção dos fotocatalisadores de baixa densidade funcionou.

4.3.1 Análise Termogravimétrica (TG)

Os perfis da decomposição térmica da perlita expandida, biocarvão, C/PE e PAE/C/PE são mostrados na Figura 28.

Figura 28 - Curvas de TGA e DTA das amostras (a) Perlita (PE), (b) biocarvão, (c) C/PE e (d) PAE/C/PE.



Fonte: próprio autor.

Observa-se no gráfico da Figura 28a, que corresponde a perlita expandida, uma pequena perda de massa, em torno de 1,7%, que ocorre de maneira gradual na faixa de temperatura de 25 °C à 526 °C. Essa perda pode ser atribuída à volatilização da água adsorvida nos poros estruturados abertos da PE, assim como à liberação de moléculas de água presas nos poros internos da PE e, finalmente, à perda de água fortemente ligada por hidrogênio (ROULIA *et al.*, 2006). Essa perda de massa é caracterizada por um evento endotérmico, evidenciado na curva DTA. Após essa etapa, é observado um nível de estabilidade térmica da perlita expandida até a temperatura final de 900 °C e essas informações corroboram com os resultados obtidos por ALMEIDA e colaboradores (2023). Portanto, pode-se afirmar que a perlita expandida é um material muito estável termicamente devido a sua principal composição química, SiO₂ e Al₂O₃, representando o aluminossilicato.

Os termogramas apresentados nas Figuras 28b, 28c e 28d, das amostras de biocarvão, C/PE e PAE/C/PE, respectivamente, são semelhantes entre si. O primeiro evento térmico que ocorre entre 25 °C e 285 °C e é referente à perda de água (cerca de 3,6%). O segundo evento observado para as três amostras (biocarvão, C/PE e PAE/C/PE) é referente à oxidação do carvão, que é observado entre 285 °C e 560 °C (Equação 4.5).

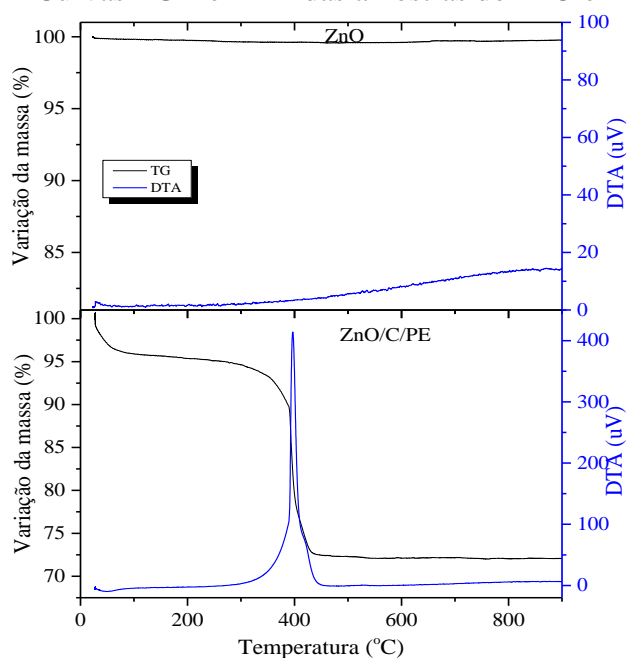


Este evento é acompanhado por um sinal exotérmico da análise térmica diferencial (DTA), o que comprova a oxidação do carvão. Resultado semelhante foi observado por Giusto *et al.*, (2017), ao realizar análise térmica de amostras de carvão ativado obtido a partir de bagaço de cana-de-açúcar.

Nota-se nas Figuras 28b, 28c e 28d, que a perda de massa referente à oxidação do carvão para as amostras biocarvão, C/PE e PAE/C/PE foram de 92,8, 30,2 e 11,6%, respectivamente. Estes valores representam o teor de carvão presente nas amostras.

A Figura 29 apresenta os resultados de TGA e DTA obtidos para as amostras ZnO, e ZnO/C/PE.

Figura 29 - Curvas TGA e DTA das amostras do ZnO e ZnO/C/PE.



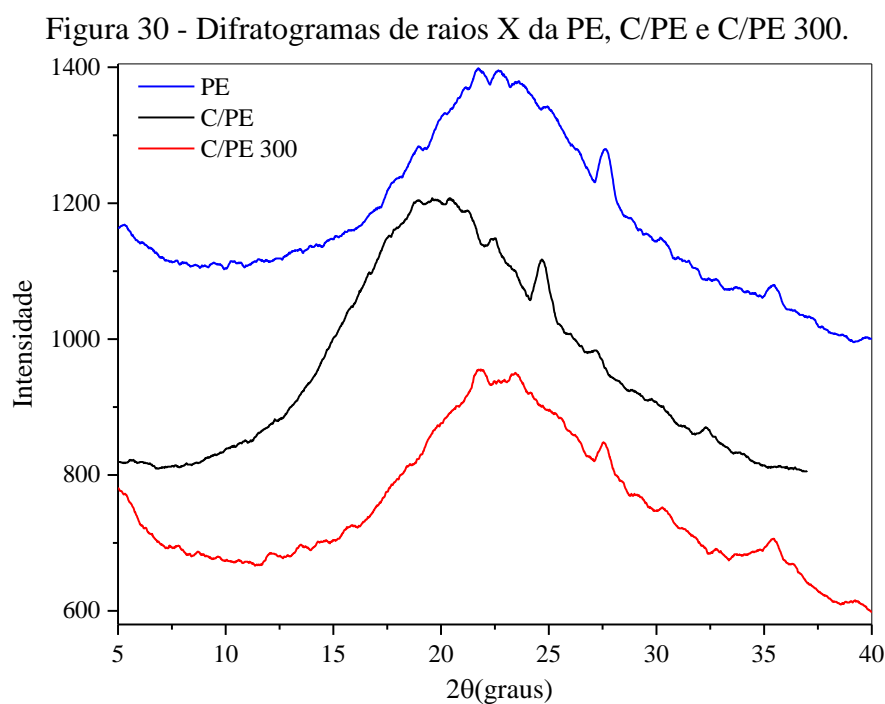
Fonte: próprio autor.

Observa-se nos termogramas de TGA e DTA que a curva do ZnO é estável em toda faixa de temperatura, mantendo-se próxima de 100% durante todo o aquecimento. A estabilidade térmica do ZnO é confirmada pela perda insignificante de massa. O ZnO é estável em temperaturas altas, tanto em atmosfera oxidante quanto inerte, e apresenta temperatura de fusão acima de 1975 °C (JONES *et al.*, 2013). O. A curva TGA do ZnO/C/PE, é similar às

curvas obtidas para as amostras C/PE e PAE/C/PE, onde pode-se observar dois eventos, sendo que o primeiro ocorre até 139 °C apresenta perda de massa de 4,8%, atribuída à eliminação de água adsorvida. O segundo evento, observado entre 139 °C e 478 °C, há uma perda de massa de 23,2%, relacionada à decomposição térmica da fração orgânica ativa no carvão. Diante destes resultados, pode-se afirmar que a perlita expandida apresenta resistência a altas temperaturas e pode ser utilizada como material de suporte para aumentar as propriedades de estabilidade térmica de diferentes materiais, formando compósitos.

4.3.2 Difratomia de raios X (DRX)

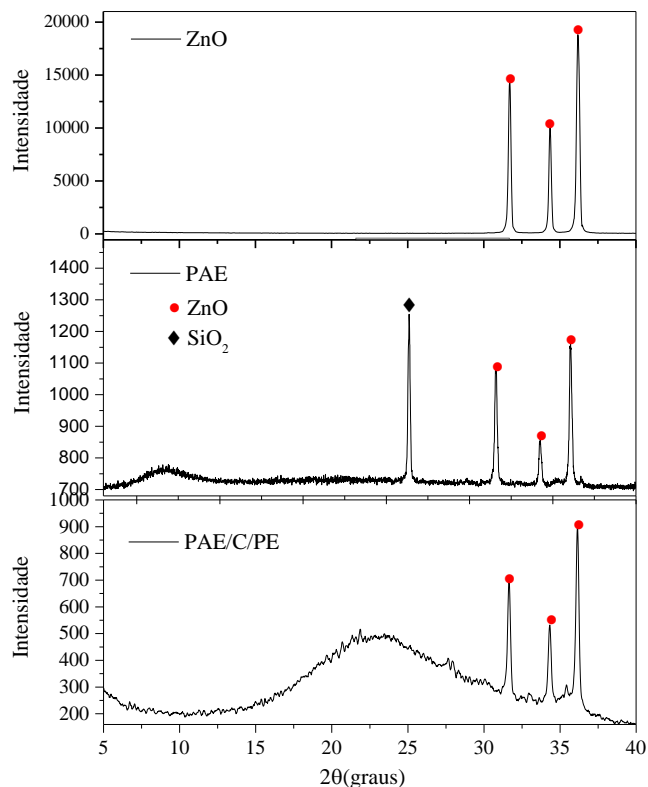
Foi investigada a composição das amostras PE, C/PE e C/PE 300 por meio da técnica de difratometria de raios X. Os difratogramas obtidos são apresentados na Figura 30.



Observa-se na Figura 30 que os difratogramas não apresentaram picos de difração definidos. Essa observação corrobora com o trabalho de KOLVARI e HOSSEINI (2015), que relataram a presença apenas de um amplo halo de difração na faixa de 2θ entre 15° e 30°, característico de materiais com estrutura amorfa. Verifica-se que a PE apresenta um halo amplo e intenso nesse intervalo, evidenciando sua estrutura amorfa predominante, comum em materiais vítreos.

Na Figura 31 estão apresentados os difratogramas do ZnO, PAE e PAE/C/PE.

Figura 31 - Difratogramas de raios X do ZnO, PAE e PAE/C/PE.



Fonte: próprio autor.

Observa-se no difratogramas do ZnO a presença de três linhas de difração intensas localizadas em $31,70^\circ$, $34,40^\circ$ e $36,18^\circ$. Esses sinais são atribuídos aos planos (100), (002) e (101) da estrutura hexagonal do ZnO (wurtzita), conforme indicado pela carta-padrão JCPDS nº 1-1136. De forma semelhante, o difratograma do PAE também exibe esses três sinais característicos do ZnO, além de um pico adicional em $25,5^\circ$, associado à presença de SiO_2 (JCPDS nº 1-649). O difratograma do PAE/C/PE apresenta linhas de difração bem definidas atribuídas ao ZnO, além de um halo de difração entre 15° e 30° (2θ), característico da natureza amorfa do C/PE. Esses resultados comprovam que o PAE foi impregnado com sucesso no compósito C/PE, e são consistentes com os padrões observados em materiais semelhantes descritos na literatura (MOHAGHEGHIAN; GHANEEI-MOTLAGH; AYAGH; SHIRZAD-SIBONI, 2025).

Para o cálculo do tamanho de cristalito nos materiais ZnO, PAE e PAE/C/PE, utilizou-se o pico de difração mais intenso do ZnO, correspondente ao plano de reflexão (101), como referência para a determinação dos valores de θ e da largura à meia altura (β). Os valores calculados estão apresentados no Quadro 7.

Quadro 7 - Valores de tamanho médio de cristalito calculados a partir da Equação de Scherrer.

Material	2θ (graus)	β (graus)	D₍₁₀₁₎ (nm)
ZnO	36,18	0,24543	34,45
PAE	36,07	0,17961	47,05
PAE/C/PE	36,14	0,22529	37,52

Fonte: próprio autor.

Observa-se que os tamanhos médios de cristalitos ($D_{(101)}$) dos materiais foram estimados pela equação de Scherrer, indicando variações significativas no estado cristalino entre as amostras analisadas. O ZnO puro apresentou tamanho médio de cristalito de aproximadamente 34,3 nm, valor típico para nanocristais de ZnO sintetizados em condições controladas, refletindo alta cristalinidade, uma vez que menores larguras de pico (β) estão associadas a partículas maiores e, conseqüentemente, maior ordem estrutural (KAHOULI *et al.*, 2015).

Amostras de PAE (pó de aciaria elétrica) apresentaram o maior tamanho médio de cristalito (47,05 nm), indicando um menor grau de confinamento manométrico em comparação ao ZnO. Esse aumento no tamanho pode ser atribuído à presença de fases metálicas de óxidos de forma heterogêneas que compõem o PAE, favorecendo o crescimento cristalino de algumas fases predominantes durante o processo térmico. Por outro lado, o compósito PAE/C/PE apresentou tamanho médio de cristalito de 37,52 nm, próximo ao do ZnO puro. Tal resultado sugere que a adição de carvão e perlita expandida ao PAE favoreceu a dispersão das fases cristalinas, restringindo o crescimento dos cristalitos e mantendo uma estrutura predominantemente nanocristalina. Além disso, a largura do pico (β) relativamente alta nesta amostra reforça a presença de partículas de menores dimensões, típicas de sistemas nanoestruturados.

4.3.3 Fluorescência de raios X (FRX)

A composição química dos materiais foi analisada por fluorescência de raios X. Os resultados estão apresentados no Quadro 8.

Quadro 8 - Fluorescência de raios X da PE, C/PE, PAE, PAE/C/PE, ZnO e ZnO/C/PE.

Amostras	Elementos (%)					
	Mg	Al	Si	K	Fe	Zn
PE	0,00	9,09	59,66	3,61	0,62	0,00
C/PE	0,00	6,29	44,72	2,81	2,79	0,00
PAE	11,58	0,17	1,50	0,00	5,93	56,40
PAE/C/PE	2,97	4,82	38,88	2,24	4,76	9,38
ZnO	0,00	0,00	0,22	0,01	0,03	78,46
ZnO/C/PE	0,00	3,00	32,07	1,63	5,11	27,68

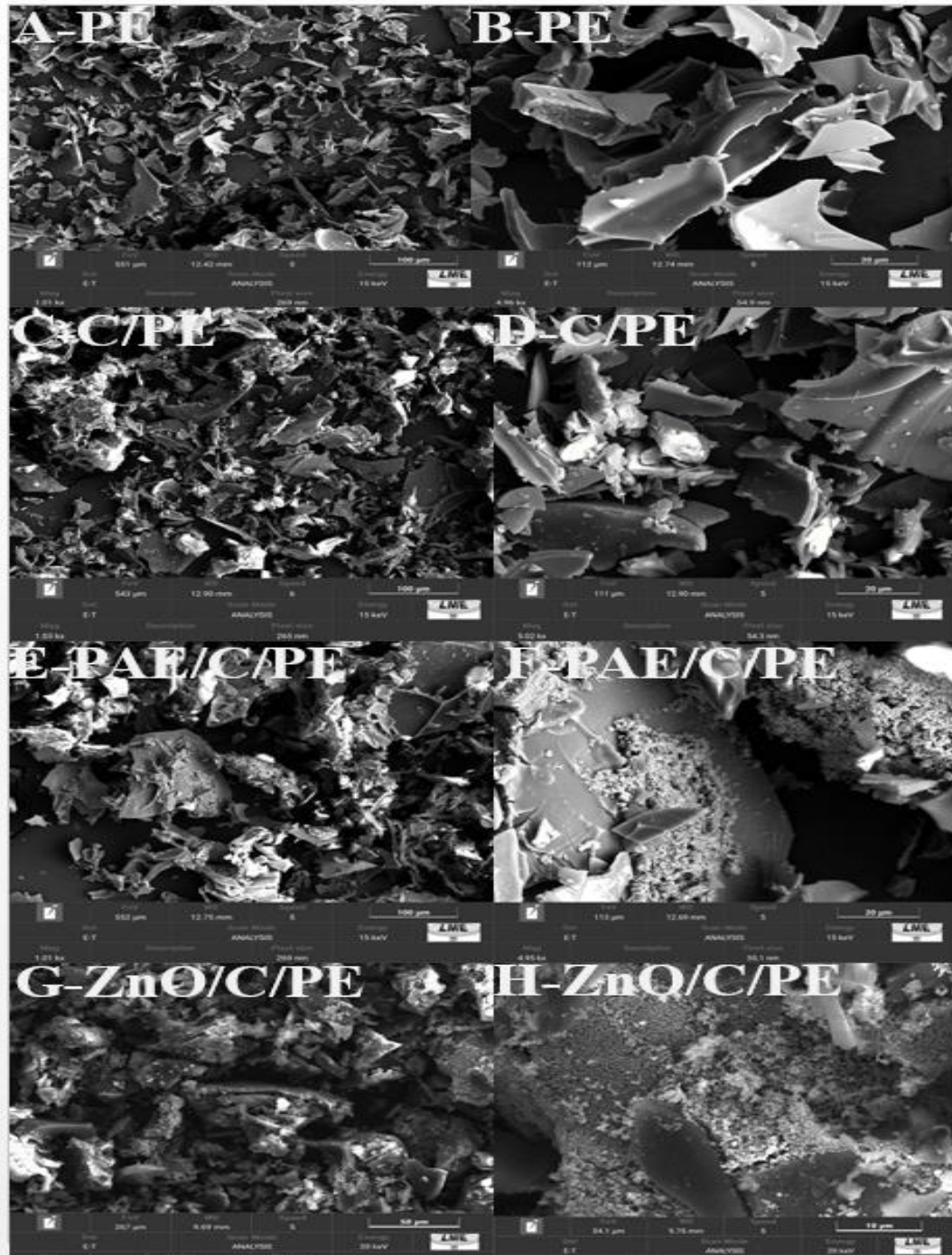
Fonte: próprio autor.

A perlita expandida apresenta majoritariamente (59,66%) de silício, seguido por Al (9,09%), além da presença de ferro e potássio em sua composição. Essa variação na composição se deve à sua formação natural como um mineral vítreo de origem vulcânica. O alto teor de sílica favorece sua expansão térmica e o comportamento de intumescimento quando aquecido, tornando-a um componente ideal. O potássio presente na perlita expandida pode atuar como agente fundente durante a sinterização, facilitando a formação de uma estrutura porosa interconectada (RUNGRUENG *et al.*, 2025). A amostra do C/PE apresenta a composição semelhante à da perlita, com diminuição na porcentagem dos elementos devido a interação da PE com o bio-óleo para formação do biocarvão. Para amostra do PAE, observa-se maiores porcentagens de zinco (56,4%) e magnésio (11,58%), o que mostra que são os principais constituintes. Quando o PAE é suportado no C/PE, há uma diminuição do teor de zinco e do magnésio para 9,38 e 2,97, respectivamente. A amostra de ZnO puro apresenta uma porcentagem de 78,46% de Zn, valor muito próximo ao teórico para uma amostra pura de ZnO (80,3% de zinco e 19,7% de oxigênio). O resultado obtido para o fotocatalisador ZnO/C/PE apresentou um teor de Zn igual a 27,68% e 32,07% de Si, mostrando que o teor de PE é superior ao teor de ZnO, conforme esperado, uma vez que há perdas durante a imobilização do semiconductor sobre a superfície do suporte flutuante C/PE.

4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

Na Figura 32 estão apresentadas as imagens de MEV da PE, C/PE, PAE/C/PE e ZnO/C/PE, obtidas com ampliações de 1000x e 5000x.

Figura 32 - Imagens de MEV (a, b) PE, (c, d) C/PE, (e, f) PAE/C/PE e (g, h) ZnO/C/PE.



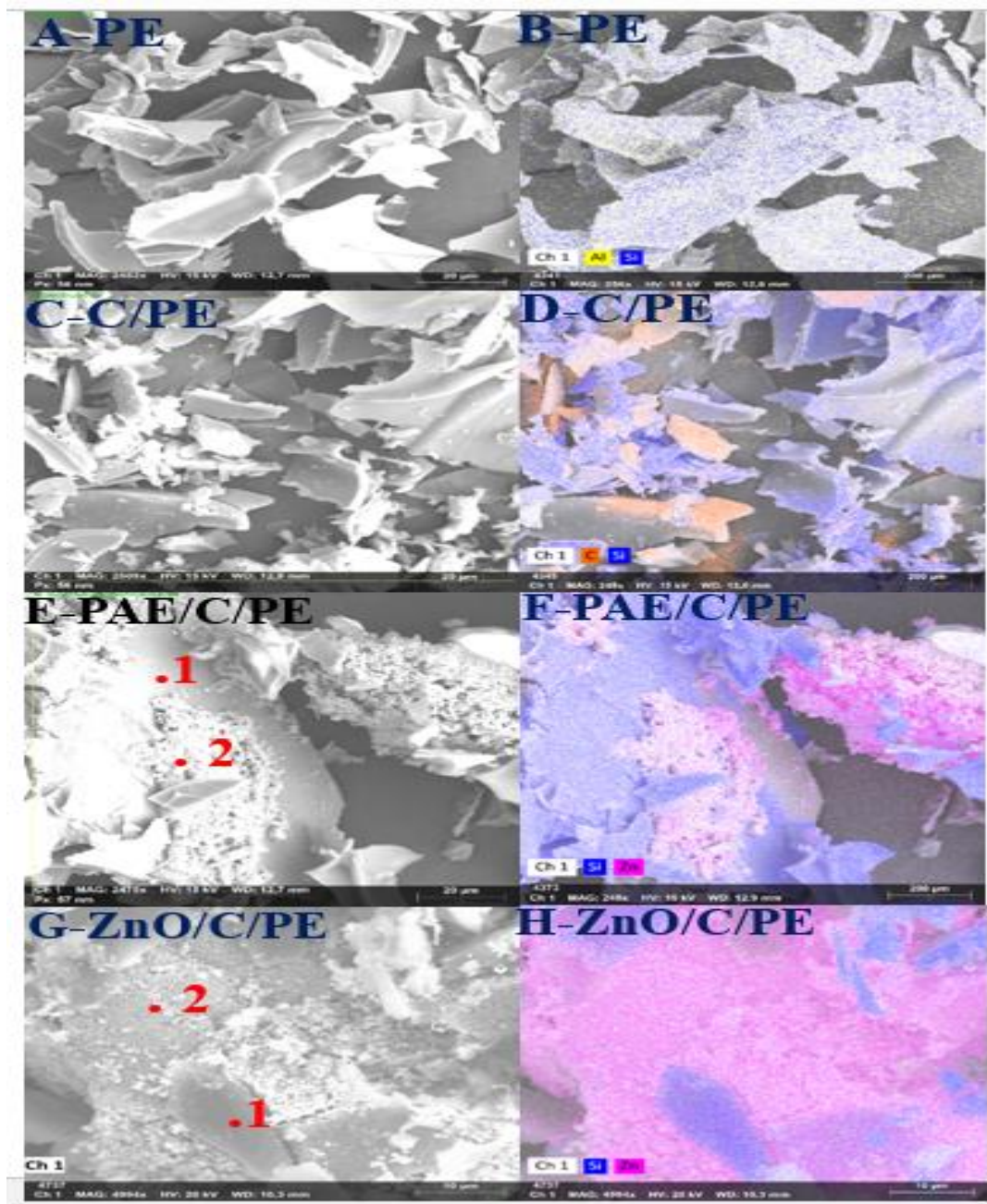
Fonte: próprio autor.

As Figuras 32a e 32b representam as micrografias da perlita expandida. A amostra apresenta característica lamelar, com estruturas irregulares e fragmentos de diversos formatos.

Além disso, observa-se estruturas com tamanhos variados e superfícies rugosas. Na Figura 32b, observa-se com mais clareza as bordas irregulares, fraturas e a morfologia lamelar de alguns fragmentos. As superfícies são relativamente lisas em algumas regiões. Observa-se estruturas fragmentadas em forma de placa. Na literatura, essa abordagem microscópica foi observada por OLIVEIRA; ALMEIDA; DAMASCENO; FERNANDES (2019); MATHEW *et al.*, (2018). Nas Figuras 32c e 32d que representam a C/PE, observa-se superfícies mais escuras e compactadas, presença de fragmentos angulosos e planos. Há aglomerados mais evidentes na Figura 32c do que na 32d com variação granulométrica com tendência a partículas menores. Na figura 32d, a textura superficial é mais compacta com placas quebradiças e fragmentos lamelares justapostos, presença de microestruturas arredondadas e irregulares. Algumas formas geométricas apresentam regiões levemente globulares e pontilhados finos. As Figuras 32e e 32f representam o PAE/C/PE cuja estrutura do C/PE é visível, mas com regiões recobertas com partículas menores aglomeradas. A distribuição do PAE na superfície é irregular, com regiões com maior concentração. Nota-se também aglomerados densos com formas poliédricas e irregulares aderidos sobre superfície do C/PE. Observa-se micro cavidades e uma textura granular fina. Finalmente, as Figuras 32g e 32h representam as micrografias do ZnO/C/PE, com nitidez, observa-se a presença de ZnO na superfície do C/PE como aglomerados brilhantes com tamanhos variados distribuídos de forma não uniforme (Figura 32g), enquanto que na Figura 32h exibe morfologia esférica uniforme, distribuição regular do ZnO aderidas na superfície da matriz (C/PE) com distribuição parcialmente homogênea. Na literatura, MOHAGHEGHIAN; GHANEEI-MOTLAGH; AYAGH; SHIRZAD-SIBONI (2025) evidencia o preparo do ZnO/PE cujos os resultados se assemelham ao descrito neste trabalho.

A Figura 33 representa resultados de EDS/mapeamento da PE, C/PE, PAE/C/PE e ZnO/C/PE com ampliação de 5000x e o Quadro 9 as porcentagens atômicas semiquantitativas obtida por EDS para as mesmas amostras.

Figura 33 - Imagens de EDS e mapeamento da (a, b) PE, (c, d) C/PE, (e, f) PAE/C/PE e (g, h) ZnO/C/PE.



Fonte: próprio autor.

As imagens da micrografia do mapeamento foram analisadas a partir de áreas definidas, onde mostram a estrutura física e a composição elementar da PE (a e b), a predominância dos elementos é indicada pelas cores. Na Figura 33b, correspondente a PE, observam-se partículas irregulares, lamelares e com porosidade aparente mas com colorações diferentes que indicam a presença do alumínio (amarelo) e silício (azul). De acordo com a imagem, nota-se que o silício e o alumínio estão presentes de forma homogênea na amostra. Nota-se no Quadro 9 que após o oxigênio, o silício é o elemento presente em maior quantidade na PE, conforme observado no resultado de DRX, onde a fase SiO_2 foi identificada em grandes quantidades.

Quadro 9 - Porcentagem atômica semiquantitativa obtida por EDS para as amostras: PE, C/PE, PAE/C/PE e ZnO/C/PE.

Elemento	Porcentagem atômica semiquantitativa obtida por EDS							
	PE	C/PE	PAE/C/PE	ZnO/C/PE	PAE/C/PE		ZnO/C/PE	
					P1	P2	P1	P2
C	13,09	54,64	46,89	-----	---	---	---	-----
O	51,11	30,30	30,00	23,90	---	---	---	45,16
Na	1,03	0,36	2,00	45,92	---	---	----	
Al	5,29	2,16	2,30	2,44	13,93	5,48	16,85	----
Si	26,82	10,91	11,04	11,85	82,16	21,71	68,23	0,08
K	2,24	0,93	0,86	1,03	---	---	----	-----
Fe	0,42	0,70	1,57	---	---	---	----	----
Zn	----	-----	3,90	14,86	1,35	64,84	14,92	54,76
Mg	---	----	1,44	-----	2,56	7,97	---	-----

Fonte: próprio autor.

Nas Figuras 33c e 33d, correspondem ao C/PE, observa-se a presença do silício junto ao carvão, o que comprova a presença de carvão sobre a PE. No Quadro 9 pode-se observar um aumento no teor de carbono na amostra C/PE em relação à PE e também redução nos teores de todos os elementos identificados (O, Na, Al, Si, K e Fe), o que reforça os resultados que comprovam o revestimento da PE com carvão.

Nas imagens das amostras PAE/C/PE e ZnO/C/PE (Figuras 33f e 33h), observa-se partículas de PAE e ZnO (cor rosa) distribuídas de forma heterogênea na superfície do C/PE, rica em silício que está indicado em azul. A presença de PAE e ZnO, também foi reforçada pelos resultados apresentados no Quadro 9, onde as imagens dos fotocatalisadores PAE/C/PE e ZnO/C/PE apresentaram 3,9 e 14,86% de zinco, respectivamente. Análise da porcentagem atômica semiquantitativa por EDS também foi realizada para os pontos 1 e 2 marcados nas imagens “e” e “g” da Figura 33, as quais indicam ser partículas de PAE/ZnO e a superfície do C/PE, respectivamente. Esta hipótese é confirmada não somente pelas imagens de mapeamento, mas também pelos resultados apresentados na Quadro 9, onde nota-se que no ponto 1 das imagens “e” e “g” o teor de silício é maior e no ponto 2, a predominância é do elemento zinco. Estes resultados mostram que tanto o PAE quanto o ZnO foram suportados na superfície do C/PE.

4.3.5 Análise elementar CHNS

O Quadro 10 apresenta os resultados de análise elementar CHNS para as amostras C/PE, C/PE 300 e PAE/C/PE.

Quadro 10 - Valores da análise elementar (CHNS).

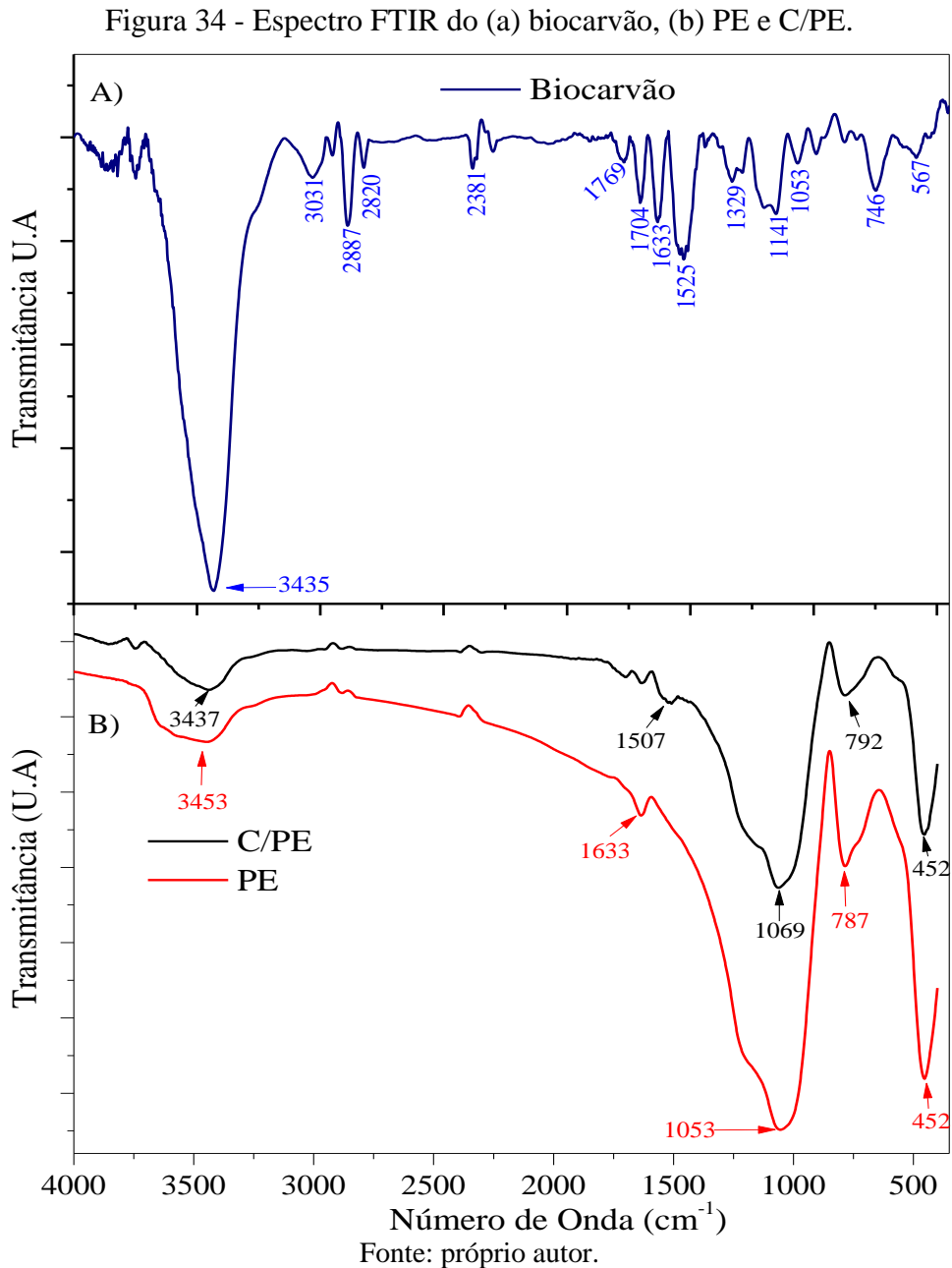
Amostras	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
C/PE	26,57	0,00	0,00	0,00
C/PE 300	23,115	0,00	0,00	0,00
PAE/C/PE	20,995	0,00	0,00	0,00

Fonte: próprio autor.

Observa-se que o carbono é o principal elemento presente nas três amostras: C/PE, C/PE 300 (carvão/ perlita expandida submetida a calcinação à 300 °C) e PAE/C/PE. O teor de carbono diminui ao longo da modificação das amostras, passando de 26,57% para 23,115% e 20,995%, respectivamente. A diminuição observada de C/PE a C/PE300 pode estar associada, a oxidação da superfície do carvão durante o tratamento térmico na presença de oxigênio. Em seguida, a redução observada na amostra PAE/C/PE pode ser devido a impregnação de um componente essencialmente inorgânico, que diminui a fração carbonácea da matriz.

4.3.6 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras de biocarvão, PE e C/PE foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os resultados estão apresentados na Figura 34.



A Figura 34 mostra o espectro de FTIR do biocarvão, registrado na faixa de 4.000 a 400 cm^{-1} , no qual foram identificadas bandas atribuídas à diferentes grupos funcionais. A banda larga e intensa em 3435 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação O–H, indicando a presença de grupos hidroxila associados a álcoois, ácidos e fenóis ou ainda à água adsorvida na superfície do carvão (KUMAR; MISHRA; UPADHYAY, 2019). A banda em 3031 cm^{-1} pode estar relacionada ao estiramento C–H de ligações aromáticas, sugerindo a presença de estruturas

aromáticas residuais, enquanto que as bandas em 2940, 2887 e 2820 cm^{-1} correspondem ao estiramento C–H de grupos metila e metileno ($-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2-$), indicando a presença de cadeias alifáticas remanescentes. A banda em 1704 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação C=O, característica de grupos carbonílicos, como ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos ou ésteres, que podem ser produtos da decomposição térmica da biomassa durante a pirólise. As bandas em 1633 e 1525 cm^{-1} podem estar associadas ao estiramento C=C de anéis aromáticos e/ou ao estiramento assimétrico de grupo carboxilato $-\text{COO}^-$ (DOSHI; SRIVASTAVA; PATHAK; DIKSHIT, 2014).

A banda em 1329 cm^{-1} pode estar relacionada ao estiramento C–N de amins ou C–O de álcoois ou fenóis. As bandas em 1141 e 1053 cm^{-1} correspondem ao estiramento da ligação C=O, comum em álcoois, fenóis e éteres, presentes originalmente no líquido pirolenhoso. Enquanto que a banda em 742 cm^{-1} está associada à deformação fora do plano das ligações C–H em anéis aromáticos substituídos, apresentando baixa intensidade, possivelmente devido à sua associação com elétrons π . SURESH BABU *et al.*, (2024), em seu trabalho sobre a produção de biocarvão a partir de biomassa residual usando pirólise lenta, investigaram sobre os efeitos da temperatura de pirólise e do tempo de retenção no rendimento e nas propriedades do biocarvão. Por meio da análise de FTIR, os autores obtiveram espectros semelhantes ao apresentado na Figura 34a, reforçando a presença de estruturas aromáticas no biocarvão. Resultados similares também foram relatados por TOMCZYK; SOKOŁOWSKA; BOGUTA, (2020), bem como por JANU *et al.*, (2021), os quais observaram que os biocarvões gerados por pirólise exibem bandas características em torno de 3000-3600 cm^{-1} (O–H), 2900 cm^{-1} (C–H), $\sim 1735 \text{ cm}^{-1}$ (C=O), $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ (C=C aromáticos) e $\sim 1238 \text{ cm}^{-1}$ (C–O–C).

No espectro de absorção do FTIR da perlita expandida (PE), observam-se bandas características localizadas nas regiões de 452, 787, 900–1053 e 3300–3600 cm^{-1} , as quais estão associadas, respectivamente, às vibrações de flexão do grupo O–Si–O, ao estiramento simétrico das ligações Si–O–Al típicas de estruturas de aluminossilicatos, ao estiramento assimétrico de Si–O–Si e possivelmente de ligações Si–O–metal, bem como às vibrações de estiramento dos grupos hidroxila (–OH) remanescentes, resultantes do processo de expansão térmica da perlita. A estrutura química da perlita expandida (PE) apresenta uma ampliação na região entre 4000 e 1000 cm^{-1} e as bandas características evidenciam sua composição característica. A banda larga centrada em 3453 cm^{-1} é atribuída às vibrações de estiramento O–H dos grupos Si–OH indicando a presença de grupos hidroxilas na superfície do material. Estes resultados assemelham-se aos resultados de caracterização estudada por RAJI *et al.*, (2019), ALMEIDA; SILVA;

DAMASCENO; FERNANDES (2019). Uma inflexão em torno de 1633 cm^{-1} está relacionada à vibração angular de OH da molécula de água adsorvida.

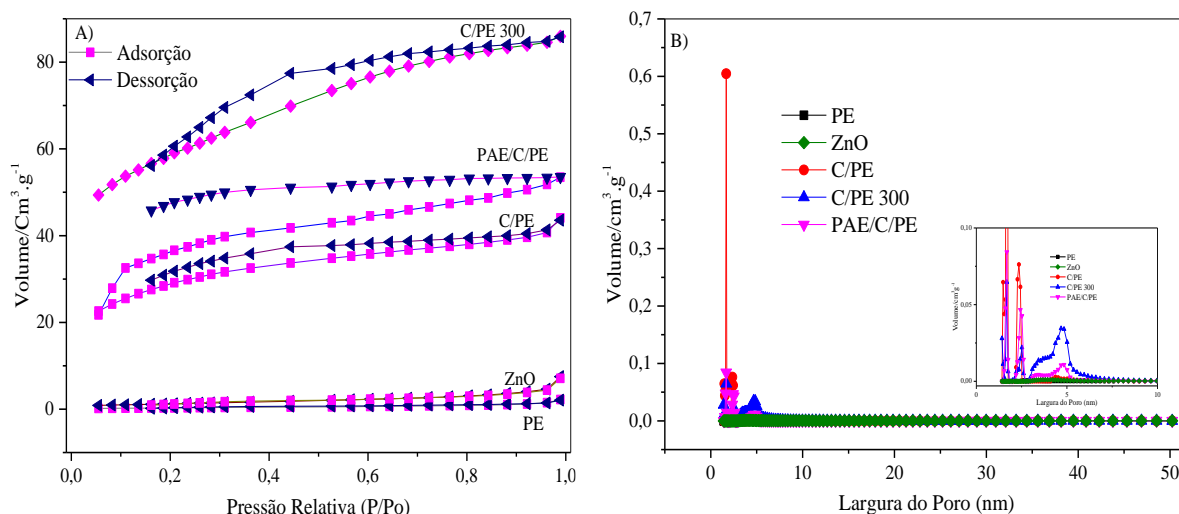
A faixa de 500 cm^{-1} a 1500 cm^{-1} é caracterizada pela presença das principais estruturas de absorção, com uma banda intensa em aproximadamente 1053 cm^{-1} e uma banda intenso em torno de 1135 cm^{-1} . A banda intensa em 1053 cm^{-1} e 787 cm^{-1} correspondem ao estiramento assimétrico e simétrico das ligações Si-O-Si ou Al-O-Si, oriundas do processo de condensação dos grupos silanol (Si-OH) em ligações siloxano (Si-O-Si ou Si-O-Al), o qual ocorre durante a etapa de expansão térmica da perlita (DE OLIVEIRA *et al.*, 2019). A banda em torno de 452 cm^{-1} é atribuída à vibração de flexão da ligação Si-O e Al-O-, respectivamente. Resultados semelhantes foram relatados por VICENTIN; DA ROCHA (2021) e DE OLIVEIRA *et al.*, (2019), e confirmam a presença de uma matriz amorfa silicatada hidratada, típica da perlita natural.

Para o espectro do C/PE reflete as mudanças estruturais e químicas, indicando transformações térmicas. Observa-se na banda 3437 cm^{-1} ligeiro deslocamento com menor intensidade do que na perlita pura (3453 cm^{-1}) que é devido a desidroxilação parcial durante a pirólise a 500° C . Na banda de 1069 cm^{-1} o estiramento assimétrico Si-O-Si pode indicar modificações na rede silicatada devido a carbonização e/ou interação com compostos do bio-óleo, enquanto que na banda 787 cm^{-1} permanece bem definido como sinal que a estrutura básica da perlita (aluminossilicatos) foi mantida, apesar do tratamento térmico e tem correspondência com a banda mais intensa e definida com 452 cm^{-1} que correspondem a -O-Si ou Al-O- em relação a perlita pura pode estar relacionada a modificações estruturais mais profundas, como a reorganização da rede tetraédrica (HUANG *et al.*, 2023; VICENTIN; DA ROCHA, 2021). Na caracterização a PE e C/PE observa-se a ausência de bandas orgânicas (C-H, C=O, etc.), bandas típicas dos grupos orgânicos como C-H ($2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$) ou C=O ($\sim 1700\text{ cm}^{-1}$) que está relacionado aos compostos voláteis do bio-óleo que foram eliminados durante a pirólise, indicando a formação de um carvão inorgânico estável.

Os resultados do FTIR obtido para a PE e C/PE se assemelham com os resultados dos autores ÇELEN; BALÇIK TAMER; BERBER, (2024); SILVA *et al.*, (2021) obtido nos seus trabalhos abordando sobre a perlita expandida e seus compósitos.

4.3.7 Análise de Área Superficial Específica (BET)

Os resultados da análise de área superficial específica utilizando a metodologia BET permitem a avaliação da modificação da área superficial dos materiais. A Figura 35 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 e a distribuição de poros obtidas pelo método BJH.

Figura 35 - (a) Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ e (b) distribuição de poros.

Fonte: próprio autor.

Observa-se que as isotermas seguem, em sua maioria, o tipo IV, de acordo com a classificação da IUPAC (THOMMES *et al.*, 2015), indicando materiais mesoporosos, embora ZnO e PE, mostram comportamento de sólidos não porosos. A PE apresenta volume adsorvido baixo ($\sim 0\text{--}2\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) indicando baixa porosidade e área superficial reduzida com poros macroscópicos não acessíveis ao N₂, esses resultados se assemelham ao ZnO exceto na sua área superficial. Para o C/PE há um aumento no volume de adsorção ($\sim 20\text{--}40\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) com estrutura porosa, a área superficial baixa. Já o PAE/C/PE apresenta volume de adsorção ainda maior ($\sim 50\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$). A adição do PAE no C/PE favorece a formação de uma estrutura porosa, com heterogeneidade superficial que aumentam a captação de moléculas com capacidade de adsorção, e finalmente o C/PE300 tem maior o volume de adsorção ($\sim 80\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) em comparação aos outros materiais. Provavelmente a segunda carbonização em ar favoreceu a desobstrução de poros e aumentou a área superficial.

Os valores da área superficial específica, volume e diâmetro de poros para cada amostra, são apresentados no Quadro 11.

Quadro 11 - Valores da área superficial BET, volume e diâmetro de poros obtidos para a PE, C/PE, C/PE 300, PAE/C/PE e ZnO.

Amostras	Área superficial (m ² .g ⁻¹)	Volume de poro (cm ³ .g ⁻¹)	Diâmetro do poro (nm)
PAE*	2	---	---
PE	1.2	$0,33 \times 10^{-2}$	3,21
C/PE	155	$2,71 \times 10^{-2}$	4,89
C/PE 300	216	$3,91 \times 10^{-2}$	3,76
PAE/C/PE	107.4	$2,41 \times 10^{-2}$	3,17
ZnO	4.6	$1,06 \times 10^{-2}$	3,21

* Almeida *et al.*, (2023). Fonte: próprio autor.

Observa-se que o resultado da área superficial para a PE é extremamente baixa, por ser uma material de origem vítrea com baixa porosidade intrínseca. Por outro lado, o compósito C/PE possui área superficial igual a $155 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, valor 129 vezes maior do que a área superficial da PE. Este aumento está relacionado com a camada de carvão formada sobre a superfície da PE, o qual possui maior volume de poros ($2,71 \times 10^{-2} \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) em relação à PE ($0,33 \times 10^{-2} \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$). Este aumento se deve a natureza carbonácea, e que certamente durante o processo de pirólise do bio-óleo, ocorreu a formação de poros na estrutura do carvão. A amostra C/PE 300, obtida a partir do tratamento térmico do C/PE a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera oxidante, apresentou maior área superficial ($216 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e volume de poros ($3,91 \times 10^{-2} \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$). Este aumento pode estar relacionado com a desobstrução de poros na amostra C/PE, ocorrida pela oxidação de espécies químicas remanescentes na estrutura do carvão após decomposição térmica do bio-óleo (HANDISO; PääKKÖNEN; WILSON, 2024). Por outro lado, a incorporação do pó de aciaria elétrica (PAE) ao compósito carbonizado (C/PE) reduziu a área superficial para $107,4 \text{ m}^2/\text{g}$. Esse efeito pode ser explicado pela obstrução dos poros ou pela presença de partículas metálicas do PAE, que agem como bloqueadores físicos da superfície porosa. O PAE segundo ALMEIDA *et al.*, (2023) tem área superficial pequena ($2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Já o ZnO puro apresentou uma área superficial de apenas $4,6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, valor típico de óxido de zinco, e normalmente, as nanoestruturas de ZnO apresentam uma área superficial entre de $3 \text{ m}^2/\text{g}$ e $50 \text{ m}^2/\text{g}$ (MONDAL; ISLAM; SINGH; SHARMA, 2022), contudo, apresenta baixa porosidade, o que justifica sua limitação como adsorvente, embora mantenha boa atividade fotocatalítica quando disperso em matrizes com maior área superficial.

4.3.8 Quantificação de grupos ácidos e básicos e valores de pH_{pcz}

Pode-se observar no Quadro 12, a quantificação das funções superficiais ácidas e básicas das amostras e os valores de pH_{pcz} para o PAE, C/PE, C/PE 300, PAE/C/PE e ZnO/C/PE.

Quadro 12 - Valores de pH_{pcz} e Número de Funções Ácidas e Básicas do Biocarvão, PAE, C/PE, C/PE 300, PAE/C/PE e ZnO/C/PE.

Amostras	pH _{pcz}	Número de funções básicas	Número de funções ácidas	Número total de funções
Biocarvão	-	9,83	4,53	14,37
PAE	11,1	-	-	-
C/PE	4,36	0,63	0,00	0,63
C/PE 300	2,64	0,10	2,99	3,09
PAE/C/PE	10,9	2,45	1,38	3,83
ZnO/C/PE	7,14	2,60	1,84	4,44

Fonte: próprio autor.

O valor de pH_{pcz} obtido para o PAE mostra que este resíduo possui carga superficial neutra em pH 11,1, um valor alto. Este resultado certamente está relacionado com a presença de MgO, um óxido básico, que forma Mg(OH)₂ quando colocado em meio aquoso. Desta forma, o PAE possui carga superficial positiva em pH menor do que 11,1 e carga superficial negativa em valores maiores do que 11,1. Por outro lado, os compósitos C/PE e C/PE 300 apresentam valores de pH_{pcz} iguais à 4,36 e 2,64, respectivamente. O menor valor obtido para a amostra C/PE 300, está relacionado com a presença de maior número de funções ácidas em sua superfície, conforme apresentado no Quadro 12. Estas funções formaram-se durante o tratamento térmico da amostra C/PE realizado à 300 graus em atmosfera oxidante, que pode ter ocasionado a formação de grupos funcionais do tipo carboxílicos, fenóis, lactonas, entre outros. Por outro lado, a amostra C/PE não apresenta funções ácidas, e 0,63 de funções básicas. No Quadro 12 também pode-se observar que após a impregnação do PAE e ZnO no compósito C/PE, houve um aumento nos valores do pH_{pcz} para os fotocatalisadores PAE/C/PE e ZnO/C/PE, principalmente para aquele impregnado com o PAE. Este maior aumento, certamente está relacionado com a presença de MgO no resíduo. Nota-se também que os fotocatalisadores possuem funções ácidas e básicas, sendo que a concentração dessas últimas estão presentes em maior quantidade.

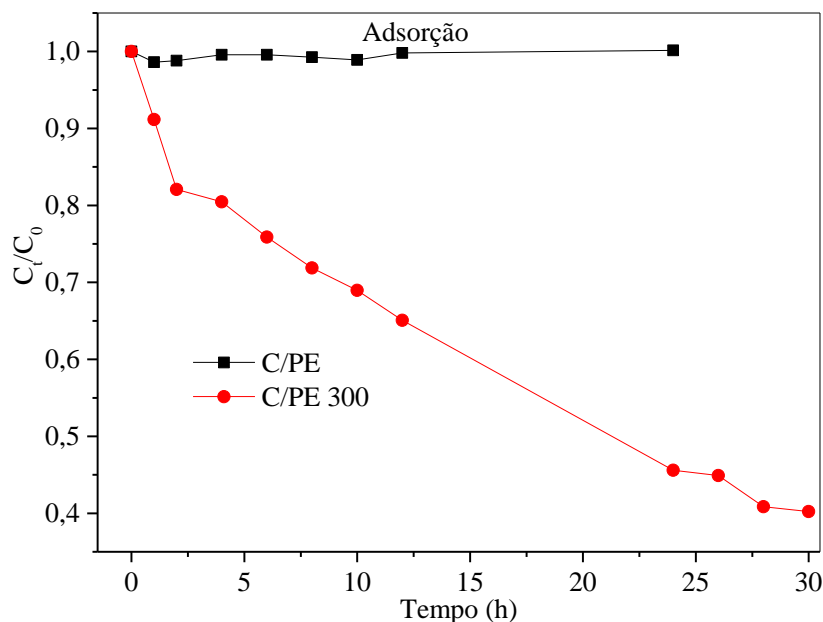
4.4 Reações fotocatalíticas utilizando fotocatalisadores de baixa densidade

4.4.1 Testes preliminares de adsorção

Antes de se realizar as reações fotocatalíticas, foram realizados testes de adsorção para avaliar a eficiência de remoção do contaminante (corante PR). De acordo com os gráficos da

Figura 36, observa-se o comportamento de adsorção do corante PR pelas amostras C/PE e C/PE 300.

Figura 36 - Cinética de adsorção do corante PR (40 mgL^{-1}) pelos materiais C/PE e C/PE 300.



Fonte: próprio autor.

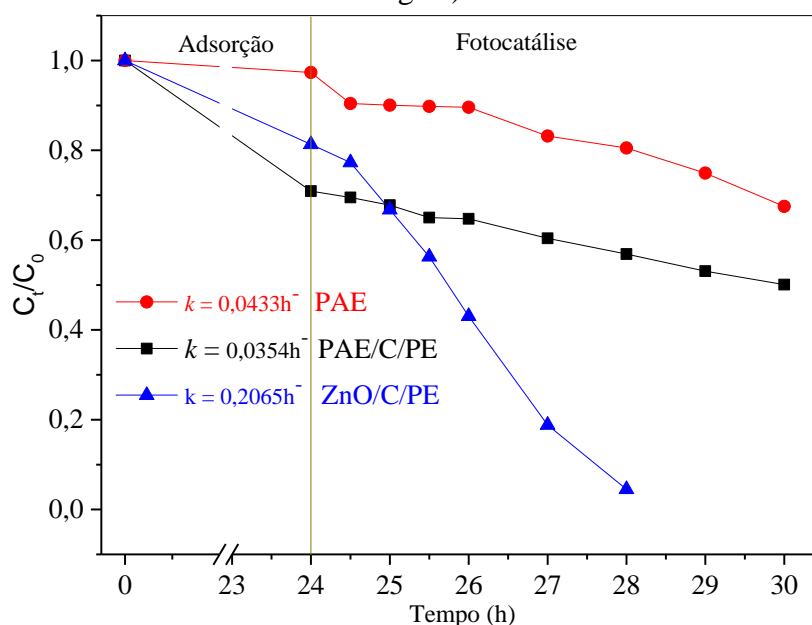
De acordo com dados da Figura 36, observa-se resultados diferentes para os testes de adsorção do PR pelas amostras C/PE e C/PE 300. Durante 24h de adsorção, o material C/PE apresentou baixa taxa de descoloração do corante PR, cerca de 1%. Esse resultado sugere que o material possui baixa área superficial, o que pode ter desfavorecido o processo de adsorção. No entanto a resultado de área superficial específica, mostra que o C/PE possui área superficial igual à $155 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, e desta forma seria esperado maior capacidade adsortiva do corante. A baixa capacidade para adsorver o corante PR pode estar relacionado com a ausência de grupos ácidos na superfície e predominância da presença de grupos básicos (Quadro 12). A superfície com caráter básico tende a apresentar densidade eletrônica negativa, o que resulta em repulsão eletrostática com o corante aniônico PR, o que inibe fortemente a adsorção. A ausência de grupos funcionais ácidos, capazes de interagir quimicamente com as moléculas-alvo, impede outros tipos de interação, tais como ligação de hidrogênio e dipolo-dipolo (HOANG *et al.*, 2025). Como o C/PE é quimicamente inerte do ponto de vista ácido, ele não oferece grupos doadores ou receptores de prótons que possam promover tais interações. Por outro lado, a amostra C/PE 300, adsorveu cerca de 60% do corante após 30h de contato. Esta maior adsorção está relacionada com a maior área superficial ($216 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e presença de grupos funcionais ácidos e praticamente ausência de grupos básicos (Quadro 12). Os grupos ácidos, tornam a superfície do material carregada positivamente em pH baixo, devido a protonação dos grupos

ácidos. Desta forma, a adsorção de moléculas carregadas negativamente, como o corante PR é favorecida.

Na cinética de adsorção (Figura 36) nota-se que a adsorção é mais rápida durante as 2,5 horas e depois a velocidade diminui e permanece constante até 26h de contato. Este tempo longo de adsorção, indica que o processo pode ser físico. Após 24h de adsorção, observa-se uma tendência à estabilização, ou seja, a capacidade de adsorção diminui progressivamente, aproximando-se do equilíbrio.

A Figura 37 apresenta as reações fotocatalíticas do corante PR (40 mgL^{-1}) realizadas com os fotocatalisadores: PAE, PAE/C/PE e ZnO/C/PE.

Figura 37- Reações fotocatalíticas do PAE, PAE/C/PE e ZnO/C/PE com o corante PR (40 mgL^{-1}).



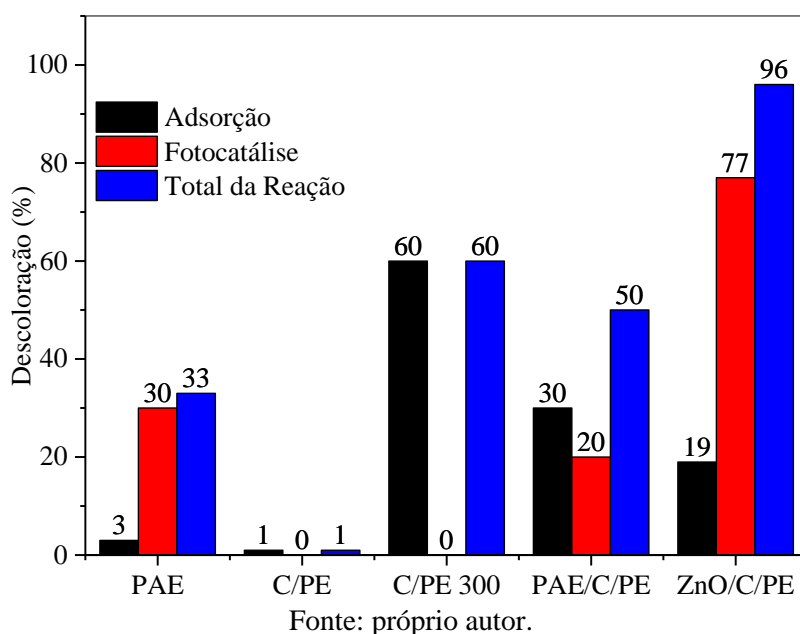
Fonte: próprio autor.

Observa-se na Figura 37 que durante as 24h de testes de adsorção, o PAE não apresentou resultado significativo, adsorvendo apenas 3% do corante. O PAE/C/PE e ZnO/C/PE apresentaram 30% e 19% de adsorção, respectivamente. Diante desses resultados, de acordo com ALMEIDA *et al.*, (2023), o PAE apresenta baixa área superficial ($2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), menos poros, enquanto que, o PAE/C/PE é favorecida a adsorção por apresentar estrutura conjunta do PAE e C/PE com boa área superficial ($107,4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), mais porosa e sítios ativos favorecendo boa interação física com as moléculas do corante, e o ZnO/C/PE apresentou uma porcentagem moderadamente baixa devido ao possível bloqueio superficial do ZnO puro. Após 24h de adsorção, a lâmpada foi acionada e a reação fotocatalítica foi iniciada. Os resultados das reações realizadas com o PAE, PAE/C/PE e ZnO/C/PE apresentaram descoloração do corante PR em 30, 20 e 77%, respectivamente, confirmando a fotossensibilidade destes compostos à radiação

UV. É notável que, quando utilizado o PAE puro, este foi responsável por descoloração em torno de 30%, enquanto que, o PAE/C/PE descolorou em 20%. Estes resultados estão relacionados com a quantidade do ZnO presentes no meio racional. O fotocatalisador ZnO/C/PE apresentou alta eficiência (77%) devido à presença do ZnO puro no C/PE que é um ótimo fotocatalisador devido à estrutura semicondutora (*band gap* ~3,3eV), que permite a geração eficiente de pares elétron-lacuna (e^-/h^+) sob luz UV, possui alta atividade e estabilidade química, sendo favorável a absorção eficiente da luz UV facilitando a formação de radicais ativos ($\bullet\text{OH}$) (PETER *et al.*, 2023). Ainda na Figura 37, nota-se que os resultados das reações fotocatalíticas apresentam certa linearidade, o que permite assumir que as reações possuem cinética pseudo-ordem zero em relação à concentração do corante. Desta forma, pode calcular as constantes de velocidade das reações pela coeficiente angular das retas após linearização.

A Figura 38 apresenta a porcentagem de descoloração do PR empregando os materiais produzidos.

Figura 38 - Porcentagem de descoloração do corante PR (40 mgL^{-1}) utilizando PAE, C/PE, C/PE 300, PAE/C/PE e ZnO/C/PE.



Os resultados apresentados mostram diferenças significativas entre os materiais testados quanto à descoloração do corante PR, evidenciando a contribuição específica de cada fotocatalisador para os processos de adsorção e fotocatalise. O material ZnO/C/PE foi o mais eficiente, alcançando 96% de descoloração total, dos quais 77% atribuídos à fotocatalise, confirmando a alta atividade do ZnO como semicondutor na geração de espécies reativas sob radiação. Em contraste, o compósito PAE/C/PE apresentou 50% de descoloração total, com 30% por adsorção e 20% por fotocatalise, sugerindo que embora o PAE e o carvão aumentem

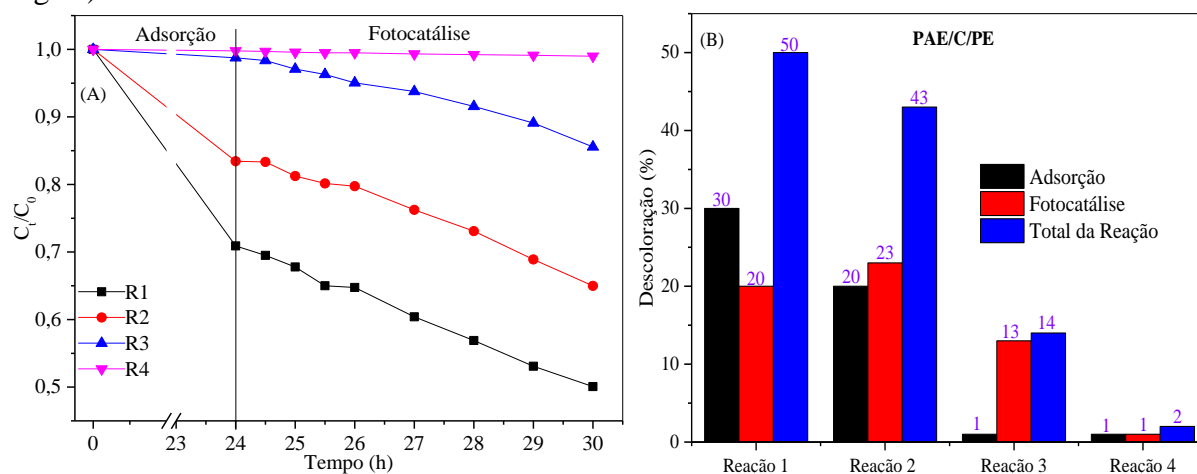
a área superficial e favoreçam a captura inicial do corante, sua atividade fotocatalítica é limitada atuando mais como suporte do que como catalisador ativo. Já o material C/PE 300, atingiu 60% de descoloração exclusivamente por adsorção, indicando que o tratamento térmico potencializou a porosidade e a afinidade superficial com o corante PR, sem conferir capacidade fotocatalítica.

O C/PE praticamente não apresentou eficiência (1%), assim como o PAE puro, cuja adsorção foi mínima (3% adsorção e 30% fotocatalise, totalizando 33%). Isso evidencia que a combinação sinérgica de ZnO com suportes como carvão e perlita expandida é essencial para maximizar o desempenho fotocatalítico, enquanto a modificação térmica do carvão aumenta a eficiência adsorvente, mas não confere atividade fotocatalítica. Portanto, a eficiência global depende tanto da presença de um semicondutor ativo quanto da capacidade de adsorção dos suportes, sendo que a combinação ZnO/C/PE foi a mais promissora no processo de descoloração do PR. Apesar do fotocatalisador PAE/C/PE ter apresentado menor atividade fotocatalítica para descolorir o PR do que o PAE, ele apresentou melhor capacidade de adsorção, e desta forma, possui maior capacidade de descontaminação de um efluente, pois apresenta dois efeitos sinérgicos, adsorção e atividade fotocatalítica. Por se tratar de um resíduo, o PAE combinado com o C/PE é uma opção interessante, pois apresenta eficiência fotocatalítica, capacidade de adsorção e pode ser recuperado facilmente após aplicação, devido sua baixa densidade e capacidade flotação em meio aquoso.

4.4.2 Reações de Reuso dos fotocatalisadores

Testes de reuso foram realizados com os fotocatalisadores PAE/C/PE e ZnO/C/PE para avaliar sua eficiência na descoloração do corante PR em vários ciclos catalíticos. Os resultados para o PAE/C/PE e ZnO/C/PE estão apresentados nas Figura 39 e Figura 41, respectivamente.

Figura 39 - Reações fotocatalíticas de reuso do PAE/C/PE na descoloração do corante PR (40 mgL^{-1}).



Fonte: próprio autor.

Os resultados apresentados na Figura 39a mostram que o fotocatalisador PAE/C/PE possui uma capacidade significativa de descoloração do corante PR com destaque para a reação 1, onde a adsorção contribuiu com 30% e a fotocatalise com 20%, totalizando 50% de remoção. Porém nota-se uma redução na capacidade de adsorção e na atividade fotocatalítica do PAE/C/PE com o seu reuso, sendo que na quarta reação o fotocatalisador não apresentou nenhuma capacidade para descolorir a solução do corante PR. Na Figura 39b, pode-se observar que a capacidade de adsorção reduz de 30 para 20, e 1%, nas reações 1, 2, 3 e 4, respectivamente. A eficiência fotocatalítica também reduz de 20 para 13 e 1, nas reações 1, 3 e 4 respectivamente, até praticamente ficar inativa na reação 4, indicando perda progressiva da atividade, tanto adsorvente quanto fotocatalítica. Essa redução pode estar relacionada à saturação das superfícies ativas, bloqueio de sítios por resíduos do corante ou alteração da morfologia e estrutura superficial do material após repetidos usos, limitando a geração de espécies reativas e a captura eficiente dos contaminantes. Outra hipótese para a redução na atividade fotocatalítica é a lixiviação das partículas de PAE da superfície do fotocatalisador. Este resultado é confirmado pelos resultados de FRX (Quadro 13) obtidos para o fotocatalisador PAE/C/PE antes e após quatro reações de reuso. Os resultados apresentados no Quadro 13 mostram que depois dos 4 ciclos de reação o teor de Zn diminuiu de 9,38 para 2,96% enquanto que o teor de Si aumentou de 38,88 para 46,41%, comprovando que houve lixiviação das partículas de PAE na superfície do fotocatalisador PAE/C/PE.

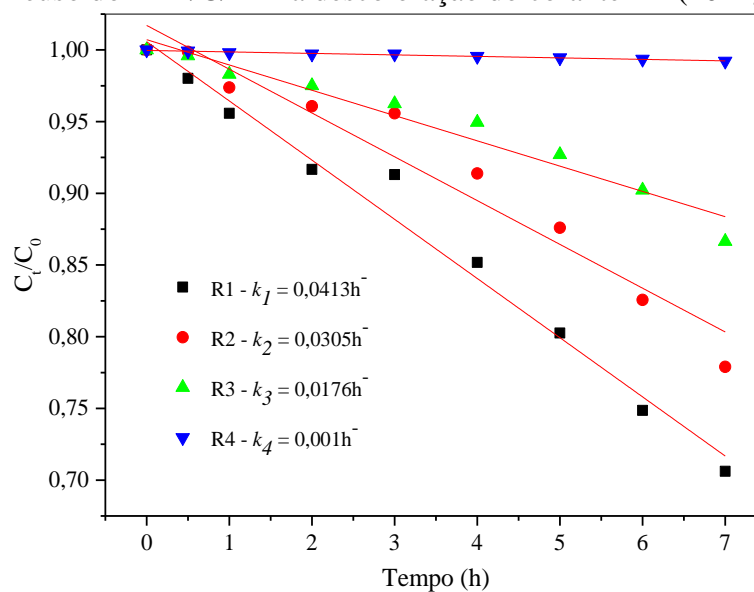
Quadro 13 - Fluorescência de raios X do PAE/C/PE antes e após 4 ciclos de reação.

Amostra	Elementos (%)					
	Mg	Al	Si	K	Fe	Zn
PAE/C/PE	2,97	4,82	38,88	2,24	4,76	9,38
PAE/C/PE(4x)	0,54	6,40	46,41	0,00	3,73	2,96

Fonte: próprio autor.

Os resultados da Figura 40 apresentam a linearização das curvas de descoloração do PR nos diferentes ciclos catalíticos.

Figura 40 - Curvas de linearização do modelo cinético de pseudo-ordem zero para as reações fotocatalíticas de reuso do PAE/C/PE na descoloração do corante PR (40 mgL^{-1}).

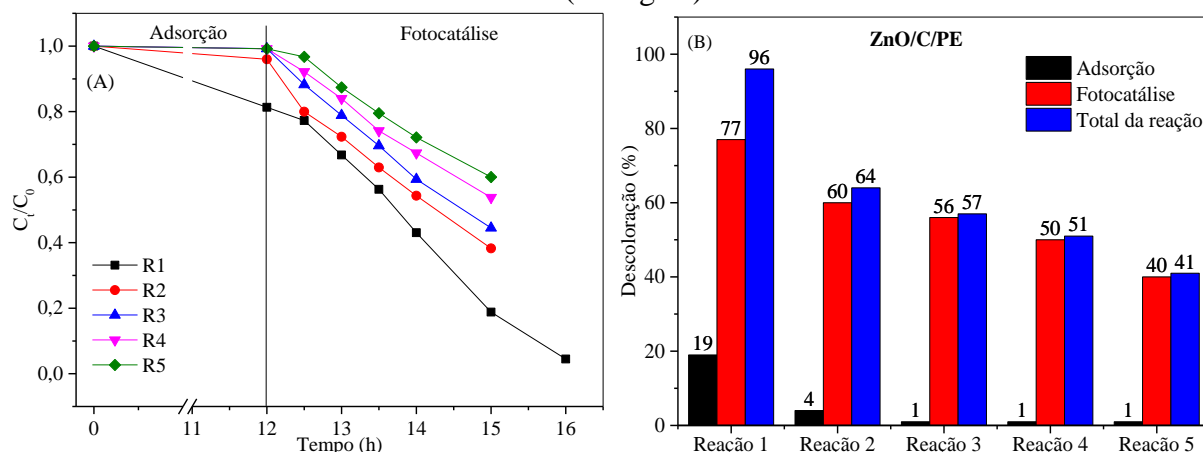


Fonte: próprio autor.

Para avaliar a cinética da descoloração do PR, foram elaboradas curvas de C_t/C_0 ao longo do tempo de reação. Os resultados lineares apresentados na Figura 40, confirmam que a reação segue uma cinética de pseudo-ordem zero em relação à concentração do corante. Os valores obtidos para a constante cinética (k) no 1º, 2º, 3º e 4º ciclo catalítico foram, respectivamente: 0,0413; 0,0305; 0,0176; 0,001 h^{-1} . Estes valores confirmam a redução da atividade fotocatalítica do PAE/C/PE à medida que o material foi reutilizado em até quatro reações.

A Figura 41 representa a porcentagem de descoloração do corante PR nas reações fotocatalíticas de reuso do ZnO/C/PE.

Figura 41 - (a) Reações fotocatalíticas de reuso do ZnO/C/PE e (b) descoloração do corante PR (40 mgL^{-1}).

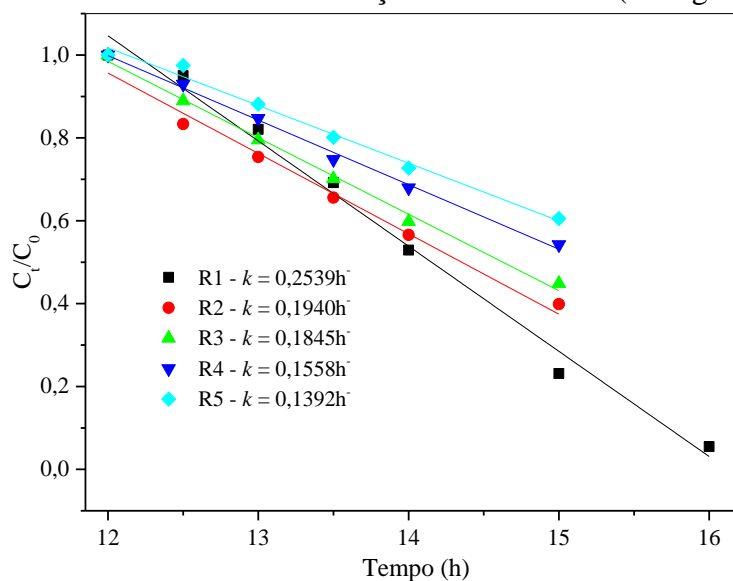


Fonte: próprio autor.

Observa-se que o fotocatalisador ZnO/C/PE apresenta um bom desempenho fotocatalítico em cinco ciclos consecutivos de remoção do corante PR, discriminando os testes da adsorção e da reação fotocatalítica. Na Reação 1, observa-se melhor eficiência, com 96% de descoloração total, sendo 77% atribuídos à fotocatalise e 19% à adsorção, revelando a alta atividade inicial do ZnO na geração de radicais reativos e uma contribuição significativa da superfície adsorvente. A partir da Reação 2, ocorre uma queda acentuada na capacidade de adsorção (reduzida a 4%) e, nas reações seguintes, praticamente nula (1%), indicando rápida saturação dos sítios adsorventes. Em relação à atividade fotocatalítica do ZnO/C/PE, nota-se uma diminuição a medida que o fotocatalisador é reutilizado. Na Figura 41b, percebe-se claramente a redução da capacidade de adsorção e eficiência fotocatalítica, sendo que esta última, reduz de 77 para 40% entre as reações 1 e 5. Apesar desta redução, pode-se dizer que o fotocatalisador ZnO/C/PE ainda apresenta boa atividade após o quarto ciclo de reuso.

Os resultados da Figura 42 apresentam a linearização das curvas de descoloração do PR nos diferentes ciclos catalíticos.

Figura 42 - Curvas de linearização do modelo cinético de pseudo-ordem zero para as reações fotocatalíticas de reuso do ZnO/C/PE na descoloração do corante PR (40 mgL^{-1}).



Fonte: próprio autor.

A cinética do processo foi avaliada utilizando o modelo de pseudo-ordem zero, cuja equação linearizada foi aplicada aos dados experimentais. Os valores das constantes de descoloração do PR (Figura 42), confirmam a redução na velocidade e eficiência do fotocatalisador nas reações de reuso.

No início e no final das reações de reuso dos fotocatalisadores PAE/C/PE e ZnO/C/PE, foram medidos os valores de turbidez das soluções do corante PR (Quadro 14).

Quadro 14 - Valores de turbidez das soluções do corante PR antes e após as reações fotocatalíticas de reuso dos fotocatalisadores PAE/C/PE e ZnO/C/PE.

Amostra	Início	Turbidez (NTU)				
		R1	R2	R3	R4	R5
PAE/C/PE	23	529	398	324	308	----
ZnO/C/PE	25	580	410	418	358	274

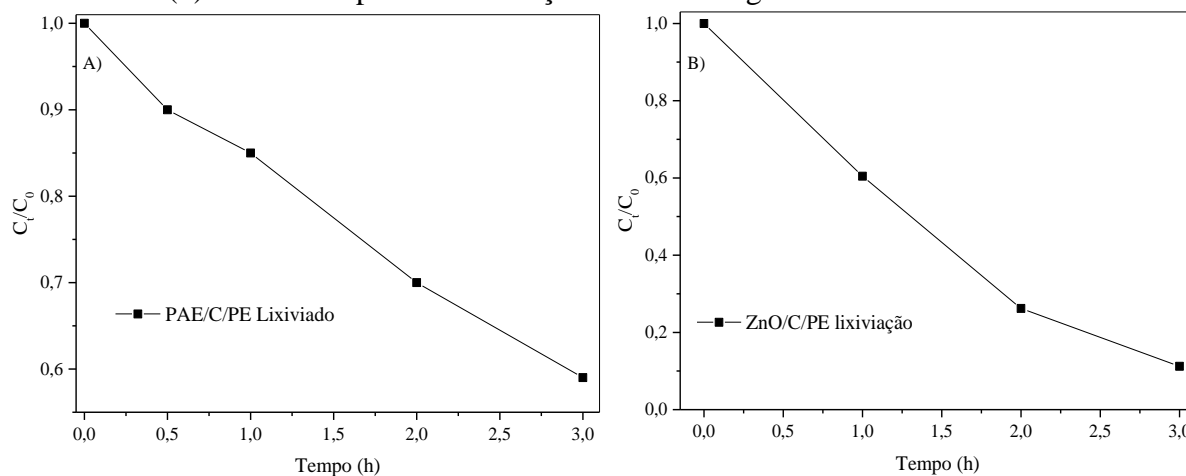
Fonte: próprio autor.

Os resultados apresentados no Quadro 14 mostram que após as reações de reuso dos fotocatalisadores PAE/C/PE e ZnO/C/PE houve diminuição na turbidez das soluções do início do corante. Estes resultados indicam que durante as reações houve lixiviação de partículas do PAE e ZnO dos fotocatalisadores de baixa densidade. Este resultado explica a redução de atividade fotocatalítica dos fotocatalisadores quando os mesmos foram reutilizados em até 5 reações, uma vez que a quantidade de PAE e ZnO nos fotocatalisadores diminuiu com o uso dos mesmos.

Com o objetivo de comprovar mais uma vez que houve lixiviação de partículas de PAE e ZnO dos fotocatalisadores PAE/C/PE e ZnO/C/PE, respectivamente, após a primeira reação os fotocatalisadores foram separados da solução do corante utilizando-se uma peneira. A solução resultante teve a concentração de corante corrigida para 40 mgL^{-1} e uma nova reação fotocatalítica foi realizada na presença da radiação UV (potência de 51 W). A Figura 43 apresenta os resultados destas reações.

A Figura 43 representa o resultado das reações realizadas como o lixiviado após uso dos fotocatalisadores PAE/C/PE e ZnO/C/PE.

Figura 43 – Reações fotocatalíticas realizadas com os lixiviado dos fotocatalisadores (a) PAE/C/PE e (b) ZnO/C/PE para descoloração do PR 40 mgL⁻¹.



Fonte: próprio autor.

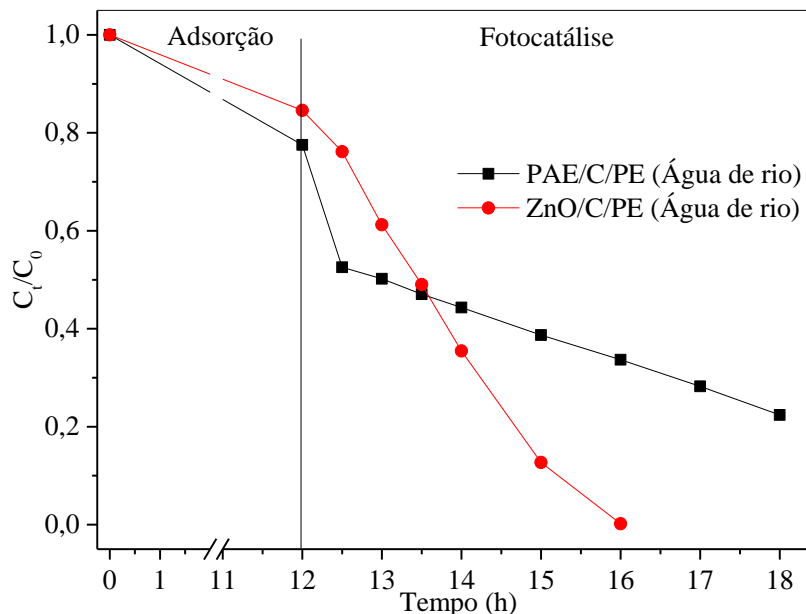
Observa-se que as reações realizadas com os lixiviados do PAE/C/PE e ZnO/C/PE, apresentaram eficiência de 41 e 90%, respectivamente, para descolorir o corante PR. Uma vez que o corante PR é estável à radiação UV (Figura 21), pode-se concluir que a descoloração observada na Figura 43 está relacionada com a presença de PAE e ZnO no meio reacional devido a lixiviação dos fotocatalisadores de baixa densidade. Estes resultados corroboram com aqueles obtidos por FRX (Quadro 13) e de turbidez das soluções finais após cada reação (Quadro 14).

4.4.3 Reações realizadas em matriz de água do rio

Para avaliar a eficiência dos fotocatalisadores em uma matriz mais complexa e diferente de água destilada, reações foram realizadas utilizando água de rio para preparar a solução do corante PR 40 mgL⁻¹.

A Figura 44 apresenta os resultados dos testes de adsorção e da reação fotocatalítica da solução do corante preparada em água de rio, utilizando os fotocatalisadores PAE/C/PE e ZnO/C/PE.

Figura 44 - Adsorção e reações fotocatalíticas do PAE/C/PE e ZnO/C/PE para descolorir o corante PR (40 mgL^{-1}) presente em água de rio.



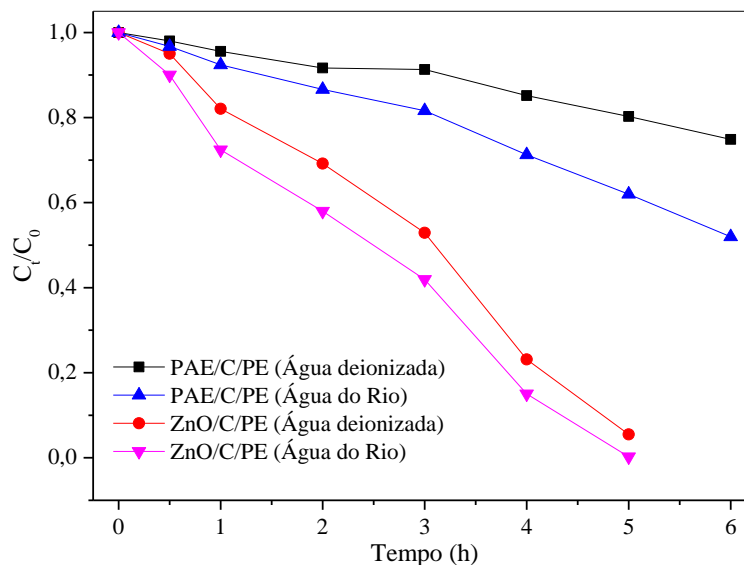
Fonte: próprio autor.

Observa-se, na Figura 44, que no teste de adsorção realizado por 12 horas, o fotocatalisador PAE/C/PE apresentou 23% de capacidade para descolorir a solução do PR, enquanto o ZnO/C/PE apresentou 16%. Após esse período, a lâmpada UV foi acionada, iniciando a reação fotocatalítica, cujos resultados indicaram 77% de descoloração do corante quando o PAE/C/PE foi utilizado e 84% na reação com o ZnO/C/PE.

A maior eficiência do ZnO/C/PE deve-se principalmente à presença de ZnO puro utilizado na obtenção do fotocatalisador em relação ao PAE que menor quantidade de ZnO.

A figura 45 apresenta os resultados comparativos das reações fotocatalíticas do PAE/C/PE e ZnO/C/PE com a solução do corante PR preparada em água de rio e água deionizada.

Figura 45 - Reações fotocatalíticas do PAE/C/PE e ZnO/C/PE com solução de corante PR (40 mgL⁻¹) em água de rio e água deionizada.



Fonte: próprio autor.

Pode-se observar na Figura 45 que o fotocatalisador PAE/C/PE promoveu 30% de descoloração da solução do corante PR preparada em água deionizada e 59%, em água de rio. Já o fotocatalisador ZnO/C/PE apresentou 95% de descoloração na solução em água deionizada e 99% em água de rio. Para entender tal diferença as águas de rio e deionizada foram caracterizadas quanto ao pH, temperatura, turbidez, condutividade elétrica, sólidos solúveis e sólidos totais. Estes resultados são apresentados no Quadro 15.

Quadro 15 - Características físico-químicas das matrizes aquosas estudadas.

Parâmetro	Água do rio	Água deionizada
pH	7,3	5,98
Temperatura (°C)	25	25
Turbidez (NTU)	16,9	0,09
Condutividade ($\mu\text{P cm}^{-1}$)	82,26	3,46
Sólidos solúveis (ppm)	81	0
Sólidos totais (mg/L)	3400	0,06

Fonte: próprio autor.

Nota-se que a água de rio apresenta maiores valores dos parâmetros analisados em relação à água deionizada, conforme era esperado. Sendo assim, devido às características físico-químicas da água de rio e deionizada, esperava-se que as reações realizadas na matriz, água de rio, apresentassem resultados menos eficientes, pois a maior turbidez, presença de íons, sólidos dissolvidos e totais e possivelmente presença de outros compostos orgânicos, podem interferir

negativamente na eficiência fotocatalítica. Porém os resultados obtidos para ambos catalisadores mostram o contrário, as reações em água de rio apresentaram maior eficiência.

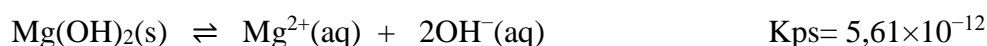
De acordo com ALMEIDA *et al.*, (2023) as reações fotocatalíticas apresentam maior eficiência em valores de pH mais elevados, uma vez que a presença de íons hidroxila no meio reacional contribui para a geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), devido à transferência de elétrons para as lacunas presentes na banda de valência (BV) do semiconductor excitado. Sendo assim, para avaliar a contribuição do pH do meio reacional na eficiência fotocatalítica dos fotocatalisadores, a variação de pH das reações foi avaliada. O Quadro 16 apresenta os valores de pH monitorados durante as reações fotocatalíticas do PAE/C/PE e ZnO/C/PE nas diferentes matrizes aquosas.

Quadro 16 - Valores de pH da solução de corante nas diferentes matrizes aquosas durante as reações fotocatalíticas com PAE/C/PE e ZnO/C/PE.

Amostra	Água	pH inicial	pH após 24h de adsorção	pH final (28 e 30h de reação)
PAE/C/PE	Deionizada	6,2	8,4	8,4
	Rio	7,5	9,7	9,7
ZnO/C/PE	Deionizada	6,2	6	6
	Rio	7,5	7	7

Fonte: próprio autor.

De acordo com o Quadro 16 observa-se que o PAE/C/PE aumenta os valores do pH tanto da água deionizada quanto a água de rio. Este aumento pode estar relacionado com a presença de íons básicos (como Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+}) no carvão, o que promove o aumento do pH do meio pela troca catiônica com íons H^{+} ou pela presença de carbonatos deste cátions. (AL-HASANI *et al.*, 2022). Outro fator que pode estar contribuindo para a elevação do pH quando o fotocatalisador PAE/C/PE é utilizado, é a presença de MgO no PAE. Este óxido pode formar $\text{Mg}(\text{OH})_2$ quando colocado em contato com água, e por sua vez o hidróxido de magnésio apesar de ser muito pouco solúvel, ele é capaz de elevar o pH do meio e neutralizar compostos ácidos (DI LIBERTO; MALEKI; PACCHIONI, 2022; PETTAUER; BALDERMANN; EDER; DIETZEL, 2024).



Diante do exposto, nota-se que o fotocatalisador PAE/C/PE aumenta o pH das soluções do corante PR quando dissolvido em água deionizada e em água de rio, sendo que esta última apresentou maior valor de pH. Desta forma, pode-se explicar a melhor eficiência fotocatalítica de ambos catalisadores quando utilizados para descolorir o PR presente em água de rio, uma

vez que em pH maiores a geração dos radicais $\bullet\text{OH}$ (responsável pela oxidação da matéria orgânica) é favorecida (ALMEIDA *et al.*, 2023).

Sendo assim, os resultados obtidos mostram que foi possível aproveitar os resíduos PAE e bio-óleo combinados com PE, um material inerte, não tóxico e de baixo custo, para obter um fotocatalisador de baixa densidade. Este catalizador apresentou ótima eficiência fotocatalítica em reações para descolorir a solução de preto remazol, tanto por processo de adsorção quanto pela degradação do corante, uma vez que houve grande aumento de área superficial ao se obter o compósito C/PE. O fotocatalisador obtido com ZnO comercial (ZnO/C/PE) também apresentou excelente atividade fotocatalítica, o que apresenta uma outra opção de fotocatalisador de baixa densidade. Este tipo de fotocatalisador possui como grande vantagem, a facilidade de recuperação após uma reação, possibilidade de reuso, menor custo operacional, aproveitamento de resíduos, o que contribui para a economia circular e alguns dos objetivos do desenvolvimento sustentável da ONU (6. Água potável e saneamento, 9. Indústria inovação e infraestrutura, 11. Cidades e comunidades sustentáveis, 12. Consumo e produção responsáveis).

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostram que foi possível preparar fotocatalisadores de alta e baixa densidades a partir do resíduos pó de aciaria elétrica (PAE), bio-óleo e com os materiais de baixo custo, areia de construção civil e perlita expandida. Os resultados de caracterização mostram que foi possível impregnar o PAE na superfície da areia como também impregnar o PAE e o ZnO na superfície do C/PE preparado neste trabalho. Resultados de DRX mostram que as principais fases presentes no PAE são ZnO e MgO, e no fotocatalisador PAE/C/PE e ZnO/C/PE é o ZnO e carvão amorfo, como também os resultados do FRX mostraram a composição dos materiais precursores, o que era esperado. As reações fotocatalíticas mostram que os materiais PAE, 20PAE/A, 40PAE/A e 60PAE/A, PAE/C/PE, ZnO/C/PE possuem atividade fotocatalítica para descolorir o corante têxtil preto remazol (PR), como também a identificação de intermediários pela degradação do paracetamol utilizando o PAE e 60PAE/A. Os fotocatalisadores PAE, 20PAE/A, 40PAE/A e 60PAE/A destacaram-se por sua eficiente sedimentação (78 a 95%), enquanto os compósitos PAE/C/PE e ZnO/C/PE apresentaram boa fluabilidade e aderência superficial, facilitando sua separação do meio reacional.

Os resultados demonstraram que todos os materiais sintetizados exibem desempenho fotocatalítico satisfatório na degradação dos contaminantes-alvo, além de apresentarem viabilidade de reuso e separação simples do meio reacional, características desejáveis para aplicação em larga escala.

Desta forma, conclui-se que os fotocatalisadores preparados de forma simples e inovadora apresentaram alta eficiência fotocatalítica para descolorir o corante PR e degradar o paracetamol.

Futuras investigações poderão ampliar o escopo de poluentes avaliados e aprofundar o entendimento dos mecanismos de degradação envolvidos, especialmente por meio de estudos voltados à identificação de intermediários reacionais e cinética de degradação, em colaboração com grupos de pesquisa especializados em Química Orgânica e Ambiental.

REFERÊNCIAS

- ABDEL-MAKSOUUD, Y. K.; IMAM, E.; RAMADAN, A. R. Sand supported TiO₂ photocatalyst in a tray photo-reactor for the removal of emerging contaminants in wastewater. **Catalysis Today**, 313, p. 55-62, 2018. Article.
- ABU-DIEF, A. M.; ABDEL-FATAH, S. M. Development and functionalization of magnetic nanoparticles as powerful and green catalysts for organic synthesis. **Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences**, 7, n. 1, p. 55-67, 2018/03/01/ 2018.
- ADAM, F.; APPATURI, J. N.; THANKAPPAN, R.; NAWI, M. A. M. Silica–tin nanotubes prepared from rice husk ash by sol–gel method: Characterization and its photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, 257, n. 3, p. 811-816, 2010/11/15/ 2010.
- AHMAD, K.; GHATAK, H. R.; AHUJA, S. M. A review on photocatalytic remediation of environmental pollutants and H₂ production through water splitting: A sustainable approach. **Environmental Technology & Innovation**, 19, Aug 2020. Review.
- AHMED, H. R. Heterogeneous catalysts in advanced oxidation processes: A comprehensive review on antibiotic removal from wastewater. **Separation and Purification Technology**, 374, p. 133670, 2025/11/28/ 2025.
- AKŞIT, D.; POZAN SOYLU, G. S. Photocatalytic degradation of paracetamol by semiconductor oxides under UV and sunlight illumination. **Turkish Journal of Chemistry**, 46, n. 6, p. 1866-1874, 2022. Article.
- ALCARAZ, L.; URBIETA, A.; RABANAL, M. E.; FERNANDEZ, P. *et al.* Photocatalytic activity of electric-arc furnace flue dusts. **Journal of Materials Research and Technology-Jmr&T**, 9, n. 2, p. 1261-1272, Mar-Apr 2020.
- ALHARSHAN, G. A.; ABORAIA, A. M.; UOSIF, M. A. M.; SHARAF, I. M. *et al.* Optical Band Gap Tuning, DFT Understandings, and Photocatalysis Performance of ZnO Nanoparticle-Doped Fe Compounds. **Materials**, 16, n. 7, 2023. Article.
- AL-HASANI, H.; AL-SABAHI, J.; AL-GHAFRI, B.; AL-HAJRI, R. *et al.* Effect of water quality in photocatalytic degradation of phenol using zinc oxide nanorods under visible light irradiation. **Journal of Water Process Engineering**, 49, p. 103121, 2022/10/01/ 2022.
- ALKAN, M.; DEMIRBAŞ, Ö.; DOĞAN, M. Zeta potential of unexpanded and expanded perlite samples in various electrolyte media. **Microporous and Mesoporous Materials**, 84, n. 1, p. 192-200, 2005/09/15/ 2005.
- ALMEIDA, M. M.; SACZK, A. A.; FELIX, F. D. S.; PENIDO, E. S. *et al.* Characterization of electric arc furnace dust and its application in photocatalytic reactions to degrade organic contaminants in synthetic and real samples. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 438, 2023. Article.
- AMETA, R.; SOLANKI, M. S.; BENJAMIN, S.; AMETA, S. C. Photocatalysis. *In: Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology*, 2018. p. 135-175.

ARABATZIS, I. M.; ANTONARAKI, S.; STERGIOPOULOS, T.; HISKIA, A. *et al.* Preparation, characterization and photocatalytic activity of nanocrystalline thin film TiO₂ catalysts towards 3,5-dichlorophenol degradation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 149, n. 1-3, p. 237-245, 2002. Article.

ARDIANI, N. R.; SETIANTO, S.; SANTOSA, B.; WIBAWA, B. M. *et al.*, 2020, **Quantitative analysis of iron sand mineral content from the south coast of cidaun, west Java using rietveld refinement method**. Disponível em: <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85096427644&doi=10.1063/5.0003018&partnerID=40&md5=420e9d57432e994c314a166ec9ffd3be>. Acesso em: 28 de abril 2025.

ASTUTI, W.; SULISTYANINGSIH, T.; PRADNYA, I. N.; WULANSARIE, R. *et al.* Biochar-ZnO Composites from Petung Bamboo Stems to Increase Adsorption and Photocatalytic Degradation of Methylene Blue in Wastewater. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, 1248, n. 1, p. 012031, 2023/09/01 2023.

ATAGÜR, M.; SARIKANAT, M.; UYSALMAN, T.; POLAT, O. *et al.* Mechanical, thermal, and viscoelastic investigations on expanded perlite-filled high-density polyethylene composite. **Journal of Elastomers and Plastics**, 50, n. 8, p. 747-761, 2018. Article.

BAIG, A.; SIDDIQUE, M.; PANCHAL, S. A Review of Visible-Light-Active Zinc Oxide Photocatalysts for Environmental Application. **Catalysts**, 15, n. 2, 2025. Review.

BARACHO, R. V.; CARVALHO, L. B.; ANDRADE, J. M.; VENCESLAU, A. F. A. *et al.* Obtention and characterization of a silica and cyclodextrin hybrid material. **Quimica Nova**, 38, n. 8, p. 1063-1067, 2015. Article.

BASHEER, E. A. M.; ABDULBARI, H. A.; MAHMOOD, W. K. Enhanced titanium dioxide photocatalyst embolized on micropores silicon wafer: an experimental approach. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, 95, n. 10, p. 2730-2738, 2020. Article.

BELESSIOTIS, G. V.; FALARA, P. P.; IBRAHIM, I.; KONTOS, A. G. Magnetic Metal Oxide-Based Photocatalysts with Integrated Silver for Water Treatment. **Materials**, 15, n. 13, 2022. Review.

BOLLMANN, J.; PITCHAIMUTHU, S.; KÜHNEL, M. F. Challenges of Industrial-Scale Testing Infrastructure for Green Hydrogen Technologies. **Energies**, 16, n. 8, Apr 2023.

BRACONNIER, B.; PÁEZ, C. A.; LAMBERT, S.; ALIÉ, C. *et al.* Ag- and SiO₂-doped porous TiO₂ with enhanced thermal stability. **Microporous and Mesoporous Materials**, 122, n. 1, p. 247-254, 2009/06/01/ 2009.

BRAGA COSTA SANTOS, E.; DANTAS MUNIZ, D.; PERAZZO BARBOSA, N.; AMARO SANTOS CORREIA, E. *et al.* Brazilian steel waste: electrical arc furnace dust chemical, thermal and morphological characterization. **Journal of Materials Research and Technology**, 14, p. 2775-2781, 2021/09/01/ 2021.

BUITRAGO, L. J. H.; PRADA, I. D.; AMARAL-LABAT, G.; BENEDUCE NETO, F. *et al.* Microstructural, thermochemistry and mechanical evaluation of self-reducing pellets using

electric arc furnace (EAF) dust containing zinc for Waelz process. **Revista Materia**, 23, n. 2, 2018. Article.

CAROFIOLIO, M.; BARUI, S.; CAUDA, V.; LAURENTI, M. Doped zinc oxide nanoparticles: Synthesis, characterization and potential use in nanomedicine. **Applied Sciences (Switzerland)**, 10, n. 15, 2020. Review.

ÇELEN, U.; BALÇIK TAMER, Y.; BERBER, H. The potential use of natural expanded perlite as a flame retardant additive for acrylonitrile-butadiene-styrene based composites. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, 30, n. 1, p. 277-293, 2024. Article.

CHAHID, A.; ZAHRAOUI, B.; LAHCENE, D.; BOSCA, F. *et al.* Photocatalytic degradation of pharmaceuticals using natural sand-based TiO₂ catalysts: Preparation, characterization, and reactivity. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 462, 2025. Article.

CHAUHAN, A. K.; KATARIA, N.; GARG, V. K. Green fabrication of ZnO nanoparticles using Eucalyptus spp. leaves extract and their application in wastewater remediation. **Chemosphere**, 247, May 2020. Article.

CORONADO, J. M. A historical introduction to photocatalysis. **Green Energy and Technology**, 71, p. 1-4, 2013. Article.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. Elements of X-ray Diffraction: New International Edition. Pearson Education: Harlow, UK 2014.

DAI, L.; LI, B.; LI, Z.; YU, C. Floatable photocatalysts: Design principles and application advances. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 12, n. 4, 2024. Review.

DE ARAÚJO, J. A.; SCHALCH, V. Recycling of electric arc furnace (EAF) dust for use in steel making process. **Journal of Materials Research and Technology**, 3, n. 3, p. 274-279, 2014/07/01/ 2014.

DE MOURA, S. G.; DAUZAKIER, L. C. L.; PEREIRA, L. O.; RAMALHO, T. C. *et al.* Magnetic photocatalysts from δ -FeOOH and TiO₂ and application in reactions for degradation of methylene blue and paracetamol with UV-C and sunlight. **Environmental Science and Pollution Research**, 28, n. 31, p. 42093-42106, 2021. Article.

DE MOURA, S. G.; RAMALHO, T. C.; DE OLIVEIRA, L. C. A.; DAUZAKIER, L. C. L. *et al.* Photocatalytic degradation of methylene blue dye by TiO₂ supported on magnetic core shell (Si@Fe) surface. **Journal of the Iranian Chemical Society**, 19, n. 3, p. 921-935, 2022. Article.

DE OLIVEIRA PEREIRA, L.; MARQUES SALES, I.; PEREIRA ZAMPIERE, L.; SILVEIRA VIEIRA, S. *et al.* Preparation of magnetic photocatalysts from TiO₂, activated carbon and iron nitrate for environmental remediation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 382, p. 111907, 2019/09/01/ 2019.

DE OLIVEIRA, A. G.; JANDORNO, J. C.; DA ROCHA, E. B. D.; DE SOUSA, A. M. F. *et al.* Evaluation of expanded perlite behavior in PS/Perlite composites. **Applied Clay Science**, 181, 2019. Article.

DE PAULA, L. N.; DOS REIS GIUSTO, L. A.; ARDISSON, J. D.; MAGALHÃES, F. Efficient reduction of nitrobenzene into aniline using Fe-rich waste from electric furnace dust. **Environmental Chemistry Letters**, 13, n. 3, p. 347-351, 2015. Article.

DI LIBERTO, G.; MALEKI, F.; PACCHIONI, G. pH Dependence of MgO, TiO₂, and γ -Al₂O₃ Surface Chemistry from First Principles. **The Journal of Physical Chemistry C**, 126, n. 24, p. 10216-10223, 2022/06/23 2022.

DINIZ, C. V.; DA FONSECA, M. E.; BINATTI, I.; ARDISSON, J. D. *et al.* Magnetic catalysts based on electric arc furnace dust used to remove pollutants. **Research on Chemical Intermediates**, 44, n. 7, p. 4339-4351, 2018. Article.

DŁUGOSZ, M.; ŻMUDZKI, P.; KWIECIEŃ, A.; SZCZUBIAŁKA, K. *et al.* Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous solution using a floating TiO₂-expanded perlite photocatalyst. **Journal of Hazardous Materials**, 298, p. 146-153, 2015/11/15/ 2015.

DOSHI, P.; SRIVASTAVA, G.; PATHAK, G.; DIKSHIT, M. Physicochemical and thermal characterization of nonedible oilseed residual waste as sustainable solid biofuel. **Waste Management**, 34, n. 10, p. 1836-1846, 2014/10/01/ 2014.

EL-SAADONY, M. T.; SAAD, A. M.; EL-WAFAI, N. A.; ABOU-ALY, H. E. *et al.* Hazardous wastes and management strategies of landfill leachates: A comprehensive review. **Environmental Technology & Innovation**, 31, p. 103150, 2023/08/01/ 2023.

FAKHAR, A.; GALGO, S. J. C.; CANATOY, R. C.; RAFIQUE, M. *et al.* Advancing modified biochar for sustainable agriculture: a comprehensive review on characterization, analysis, and soil performance. **Biochar**, 7, n. 1, 2025. Review.

FITRI, M. A.; OTA, M.; HIROTA, Y.; UCHIDA, Y. *et al.* Fabrication of TiO₂-graphene photocatalyst by direct chemical vapor deposition and its anti-fouling property. **Materials Chemistry and Physics**, 198, p. 42-48, 2017. Article.

GALLONI, M. G.; FALLETTA, E.; MAHDI, M.; CERRATO, G. *et al.* An Innovative Sunlight-Driven Device for Photocatalytic Drugs Degradation: from laboratory- to real-Scale Application. A First Step Toward Vulnerable Communities. **Advanced Sustainable Systems**, 8, n. 7, 2024. Article.

GHOSH, S. S.; CHOUBEY, C.; SIL, A. Photocatalytic response of Fe, Co, Ni doped ZnO based diluted magnetic semiconductors for spintronics applications. **Superlattices and Microstructures**, 125, p. 271-280, 2019. Article.

GLAŽAR, D.; SIMONČIČ, B. TiO₂ and ZnO as Advanced Photocatalysts for Effective Dye Degradation in Textile Wastewater. **Tekstilec**, 66, n. 3, p. 178-198, 2023. Article.

GLAŽAR, D.; SIMONČIČ, B. TiO₂ and ZnO as Advanced Photocatalysts for Effective Dye Degradation in Textile Wastewater. **Tekstilec**, 66, n. 3, p. 178-198, 2023. Article.

GOODARZI, N.; ASHRAFI-PEYMAN, Z.; KHANI, E.; MOSHFEGH, A. Z. Recent Progress on Semiconductor Heterogeneous Photocatalysts in Clean Energy Production and Environmental Remediation. **Catalysts**, 13, n. 7, 2023. Review.

GROENEVELD, I.; KANELLI, M.; ARIESE, F.; VAN BOMMEL, M. R. Parameters that affect the photodegradation of dyes and pigments in solution and on substrate – An overview. **Dyes and Pigments**, 210, p. 110999, 2023/02/01/ 2023.

HALEEM, A.; SHAFIQ, A.; CHEN, S. Q.; NAZAR, M. A Comprehensive Review on Adsorption, Photocatalytic and Chemical Degradation of Dyes and Nitro-Compounds over Different Kinds of Porous and Composite Materials. **Molecules**, 28, n. 3, 2023. Review.

HAMA AZIZ, K. H.; MUSTAFA, F. S.; KARIM, M. A. H.; HAMA, S. Pharmaceutical pollution in the aquatic environment: advanced oxidation processes as efficient treatment approaches: a review. **Materials Advances**, 6, n. 11, p. 3433-3454, 2025. Review.

HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Sand supported mixed-phase TiO_2 photocatalysts for water decontamination applications. **Advanced Engineering Materials**, 16, n. 2, p. 248-254, 2014. Article.

HANDISO, B.; PÄÄKKÖNEN, T.; WILSON, B. P. Effect of pyrolysis temperature on the physical and chemical characteristics of pine wood biochar. **Waste Management Bulletin**, 2, n. 4, p. 281-287, 2024/12/01/ 2024.

HASSAAN, M. A.; EL-NEMR, M. A.; ELKATORY, M. R.; RAGAB, S. *et al.* Principles of Photocatalysts and Their Different Applications: A Review. **Topics in Current Chemistry**, 381, n. 6, 2023. Review.

HERNÁNDEZ-ALONSO, M. D.; FRESNO, F.; SUÁREZ, S.; CORONADO, J. M. Development of alternative photocatalysts to TiO_2 : Challenges and opportunities. **Energy and Environmental Science**, 2, n. 12, p. 1231-1257, 2009. Review.

HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, A.; MEDINA-RAMÍREZ, I. **Photocatalytic semiconductors: Synthesis, characterization, and environmental applications**. 2015. 1-289 p. (Photocatalytic Semiconductors: Synthesis, Characterization, and Environmental Applications, Book.

HOANG, V. H.; NGUYEN, T. M. P.; NGUYEN, T. D.; NGUYEN, T. H. V. *et al.* Recycling paper sludge into hydrochar and ZnO nanocomposite for enhanced ammonium adsorption in aqueous solutions. **RSC Advances**, 15, n. 9, p. 6634-6651, 2025. Article.

HUANG, H.; WU, Z.; ZHOU, Z.; XU, Q. *et al.* Study on Sustained-Release Pesticides Blended with Fosthiazate-Stearic Acid/Expanded Perlite. **Journal of Renewable Materials**, 11, n. 1, p. 257-272, 2023. Article.

HUO, P.; YAN, Y.; LI, S.; LI, H. *et al.* Floating photocatalysts of fly-ash cenospheres supported AgCl/TiO_2 films with enhanced Rhodamine B photodecomposition activity. **Desalination**, 256, n. 1, p. 196-200, 2010/06/01/ 2010.

INSTITUTO AÇO BRASIL, 2024, disponível em:
<https://www.acobrasil.org.br/site/noticia/instituto-aco-brasil-lanca-anuario-estatistico-2024/>.
Acesso em: 26 de abril de 2025.

IRANI, M.; AMJADI, M.; MOUSAVIAN, M. A. Comparative study of lead sorption onto natural perlite, dolomite and diatomite. **Chemical Engineering Journal**, 178, p. 317-323, 2011/12/15/ 2011.

JACINTO, M. J.; FERREIRA, L. F.; SILVA, V. C. Magnetic materials for photocatalytic applications—a review. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 96, n. 1, 2020. Review.

JALLOULI, N.; ELGHNIJI, K.; TRABELSI, H.; KSIBI, M. Photocatalytic degradation of paracetamol on TiO₂ nanoparticles and TiO₂/cellulosic fiber under UV and sunlight irradiation. **Arabian Journal of Chemistry**, 10, p. S3640-S3645, 2017. Article.

JANU, R.; MRLIK, V.; RIBITSCH, D.; HOFMAN, J. *et al.* Biochar surface functional groups as affected by biomass feedstock, biochar composition and pyrolysis temperature. **Carbon Resources Conversion**, 4, p. 36-46, 2021/01/01/ 2021.

JONES, F.; TRAN, H.; LINDBERG, D.; ZHAO, L. *et al.* Thermal stability of zinc compounds. **Energy and Fuels**, 27, n. 10, p. 5663-5669, 2013. Article.

KAHOULI, M.; BARHOUMI, A.; BOUZID, A.; AL-HAJRY, A. *et al.* Structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by direct precipitation method. **Superlattices and Microstructures**, 85, p. 7-23, 2015/09/01/ 2015.

KALAM, A.; AL-SEHEMI, A. G.; ASSIRI, M.; DU, G. *et al.* Modified solvothermal synthesis of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) magnetic nanoparticles photocatalysts for degradation of methylene blue with H₂O₂/visible light. **Results in Physics**, 8, p. 1046-1053, 2018. Article.

KANG, W.; CHEN, S.; YU, H.; XU, T. *et al.* Photocatalytic ozonation of organic pollutants in wastewater using a flowing through reactor. **Journal of Hazardous Materials**, 405, 2021. Article.

KANG, X.; LIU, S.; DAI, Z.; HE, Y. *et al.* Titanium dioxide: From engineering to applications. **Catalysts**, 9, n. 2, 2019. Review.

KAPELUSZNA, E.; KOTWICA, Ł.; NOCUŃ-WCZELIK, W. Comparison of the effect of ground waste expanded perlite and silica fume on the hydration of cements with various tricalcium aluminate content – Comprehensive analysis. **Construction and Building Materials**, 303, p. 124434, 2021/10/11/ 2021.

KAUR, K.; BADRU, R.; SINGH, P. P.; KAUSHAL, S. Photodegradation of organic pollutants using heterojunctions: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 8, n. 2, 2020. Review.

KOCIJAN, M.; ĆURKOVIĆ, L.; BDIKIN, I.; OTERO-IRURUETA, G. *et al.* Immobilised rGO/TiO₂ Nanocomposite for Multi-Cycle Removal of Methylene Blue Dye from an Aqueous Medium. **Applied Sciences (Switzerland)**, 12, n. 1, 2022. Article.

KOE, W. S.; LEE, J. W.; CHONG, W. C.; PANG, Y. L. *et al.* An overview of photocatalytic degradation: photocatalysts, mechanisms, and development of photocatalytic membrane. **Environmental Science and Pollution Research**, 27, n. 3, p. 2522-2565, 2020. Review.

KOLVARI, E.; KOUKABI, N.; HOSSEINI, M. M. Perlite: A cheap natural support for immobilization of sulfonic acid as a heterogeneous solid acid catalyst for the heterocyclic multicomponent reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 397, p. 68-75, 2015/02/01/ 2015.

KUMAR, M.; MISHRA, P. K.; UPADHYAY, S. N. Pyrolysis of Saccharum munja: Optimization of process parameters using response surface methodology (RSM) and evaluation of kinetic parameters. **Bioresource Technology Reports**, 8, p. 100332, 2019/12/01/ 2019.

KUSPANOV, Z.; BAKBOLAT, B.; BAIMENOV, A.; ISSADYKOV, A. *et al.* Photocatalysts for a sustainable future: Innovations in large-scale environmental and energy applications. **Science of the Total Environment**, 885, Aug 2023.

LANZERSTORFER, C. Electric arc furnace (EAF) dust: Application of air classification for improved zinc enrichment in in-plant recycling. **Journal of Cleaner Production**, 174, p. 1-6, 2018/02/10/ 2018.

LI, C.; LIU, W.; JIAO, F.; YANG, C. *et al.* Separation and recovery of zinc, lead and iron from electric arc furnace dust by low temperature smelting. **Separation and Purification Technology**, 312, p. 123355, 2023/05/01/ 2023.

LI, P.; QU, J.; WU, J.; ZHANG, J. *et al.* Calcination-Induced Oxygen Vacancies Enhancing the Photocatalytic Performance of a Recycled Bi₂O₃/BiOCl Heterojunction Nanosheet. **ACS Omega**, 7, n. 50, p. 46250-46259, 2022. Article.

LI, X.; CHEN, Y.; TAO, Y.; SHEN, L. *et al.* Challenges of photocatalysis and their coping strategies. **Chem Catalysis**, 2, n. 6, p. 1315-1345, 2022. Review.

LIN, X.; PENG, Z.; YAN, J.; LI, Z. *et al.* Pyrometallurgical recycling of electric arc furnace dust. **Journal of Cleaner Production**, 149, p. 1079-1100, 2017. Review.

LIU, G.; ZHANG, X.; CHEN, X.; HE, Y. *et al.* Additive manufacturing of structural materials. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, 145, p. 100596, 2021/07/01/ 2021.

LIU, X. Y.; SAYED, M.; BIE, C. B.; CHENG, B. *et al.* Hollow CdS-based photocatalysts. **Journal of Materiomics**, 7, n. 3, p. 419-439, May 2021.

LÓPEZ-VÁSQUEZ, A.; SUÁREZ-ESCOBAR, A.; LÓPEZ-SUÁREZ, F. E. Black Sand-Based Photocatalyst for Hydrogen Production from EDTA Solutions Under UV-Vis Irradiation. **Topics in Catalysis**, 63, n. 11-14, p. 1325-1335, 2020. Article.

- LOW, J.; ZHANG, C.; MA, J.; MURZIN, D. Y. *et al.* Heterogeneous photocatalysis: what is being overlooked? **Trends in Chemistry**, 5, n. 2, p. 121-132, 2023. Review.
- MAGALHAES, F.; LAGO, R. M. Floating photocatalysts based on TiO₂ grafted on expanded polystyrene beads for the solar degradation of dyes. **Solar Energy**, 83, n. 9, p. 1521-1526, Sep 2009.
- MAGALHÃES, M. D. S.; FALESCHINI, F.; PELLEGRINO, C.; BRUNELLI, K. Influence of alkali addition on the setting and mechanical behavior of cement pastes and mortars with electric arc furnace dust. **Construction and Building Materials**, 214, p. 413-419, 2019/07/30/ 2019.
- MAIELLO, A.; BRITTO, A. L. N. P.; VALLE, T. F. Implementation of the Brazilian national policy for waste management. **Revista de Administracao Publica**, 52, n. 1, p. 24-51, 2018. Article.
- MANSOUR, F.; AL-HINDI, M.; SAAD, W.; SALAM, D. Environmental risk analysis and prioritization of pharmaceuticals in a developing world context. **Science of The Total Environment**, 557-558, p. 31-43, 2016/07/01/ 2016.
- MAO, T.; LIU, M.; LIN, L.; CHENG, Y. *et al.* A Study on Doping and Compound of Zinc Oxide Photocatalysts. **Polymers**, 14, n. 21, 2022. Review.
- MATHEW, R. T.; COONEY, R. P.; ZUJOVIC, Z.; DOYLE, C. *et al.* A Sustained Release Anchored Biocide System Utilizing the Honeycomb Cellular Structure of Expanded Perlite. **ACS Applied Bio Materials**, 1, n. 6, p. 1959-1971, 2018. Article.
- MESSAOUDI, Z. A.; LAHCENE, D.; BENAÏSSA, T.; MESSAOUDI, M. *et al.* Adsorption and Photocatalytic Degradation of Crystal Violet Dye under Sunlight Irradiation Using Natural and Modified Clays by Zinc Oxide. **Chemical Methodologies**, 6, n. 9, p. 661-675, 2022. Article.
- MIRSADEGHI, S.; ZANDAVAR, H.; RAJABI, H. R.; SAJADIASL, F. *et al.* Superior degradation of organic pollutants and H₂O₂ generation ability on environmentally-sound constructed Fe₃O₄-Cu nanocomposite. **Journal of Materials Research and Technology**, 14, p. 808-821, 2021. Article.
- MOCHANE, M. J.; MOTLOUNG, M. T.; MOKHENA, T. C.; MOFOKENG, T. G. Morphology and Photocatalytic Activity of Zinc Oxide Reinforced Polymer Composites: A Mini Review. **Catalysts**, 12, n. 11, 2022. Review.
- MOCTEZUMA, E.; LEYVA, E.; AGUILAR, C. A.; LUNA, R. A. *et al.* Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates and total reaction mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, 243, p. 130-138, 2012. Article.
- MOHAGHEGHIAN, A.; GHANEEI-MOTLAGH, R.; AYAGH, K.; SHIRZAD-SIBONI, M. Visible-light photocatalytic degradation of two textile dyes by recyclable ZnO-Perlite: kinetic models and cost analysis. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, 105, n. 5, p. 1185-1207, 2025. Article.

MOLINARI, R.; LAVORATO, C.; ARGURIO, P. Visible-light photocatalysts and their perspectives for building photocatalytic membrane reactors for various liquid phase chemical conversions. **Catalysts**, 10, n. 11, p. 1-38, 2020. Review.

MONDAL, K.; ISLAM, M.; SINGH, S.; SHARMA, A. Fabrication of High Surface Area Microporous ZnO from ZnO/Carbon Sacrificial Composite Monolith Template. **Micromachines**, 13, n. 2, 2022. Article.

MORALES, J. M. N.; TULLI, F.; LOTO, A. M.; MORÁN VIEYRA, F. E. *et al.* Photocatalytic efficiency of TiO₂ films immobilized by annealing on glassy support as a function of material mass loading. **Molecular Catalysis**, 553, p. 113721, 2024/01/15/ 2024.

NADIKATLA, S. K.; CHINTADA, V. B.; GURUGUBELLI, T. R.; KOUTAVARAPU, R. Review of Recent Developments in the Fabrication of ZnO/CdS Heterostructure Photocatalysts for Degradation of Organic Pollutants and Hydrogen Production. **Molecules**, 28, n. 11, 2023. Review.

NASUHA, N.; ISMAIL, S.; HAMEED, B. H. Activated electric arc furnace slag as an effective and reusable Fenton-like catalyst for the photodegradation of methylene blue and acid blue 29. **Journal of Environmental Management**, 196, p. 323-329, 2017. Article.

NAVARRO-GÁZQUEZ, P. J.; MUÑOZ-PORTERO, M. J.; BLASCO-TAMARIT, E.; SÁNCHEZ-TOVAR, R. *et al.* Synthesis and applications of TiO₂/ZnO hybrid nanostructures by ZnO deposition on TiO₂nanotubes using electrochemical processes. **Reviews in Chemical Engineering**, 2022. Review.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. Heterogeneous photocatalysis and its environmental applications. **Quimica Nova**, 21, n. 1, p. 69-72, 1998. Article.

O'NEILL, S.; ROBERTSON, J. M. C.; HÉQUET, V.; CHAZARENC, F. *et al.* Comparison of Titanium Dioxide and Zinc Oxide Photocatalysts for the Inactivation of Escherichia coli in Water Using Slurry and Rotating-Disk Photocatalytic Reactors. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 2023. Article.

O'NEILL, S.; ROBERTSON, J. M. C.; HÉQUET, V.; CHAZARENC, F. *et al.* Comparison of Titanium Dioxide and Zinc Oxide Photocatalysts for the Inactivation of Escherichia coli in Water Using Slurry and Rotating-Disk Photocatalytic Reactors. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 2023. Article.

OLIVEIRA, É. S.; ALMEIDA, J. M. F. D.; DAMASCENO, E.; FERNANDES, N. S. Evaluation of the applicability of thermogravimetry in the monitoring of the organofunctionalization process of expanded perlite. **Thermochimica Acta**, 672, p. 107-117, 2019. Article.

ORTIZ, I.; RIVERO, M. J.; MARGALLO, M. Advanced oxidative and catalytic processes. *In: Sustainable Water and Wastewater Processing*, 2019. p. 161-201.

- PARK, D.; NAM, S.-N.; JUNG, B.; SOO CHOI, J. *et al.* Removal of selected contaminants of dyes and pharmaceuticals using MXene-based nanoadsorbents: A review. **Separation and Purification Technology**, 341, p. 126864, 2024/08/09/ 2024.
- PAVEL, M.; ANASTASESCU, C.; STATE, R. N.; VASILE, A. *et al.* Photocatalytic Degradation of Organic and Inorganic Pollutants to Harmless End Products: Assessment of Practical Application Potential for Water and Air Cleaning. **Catalysts**, 13, n. 2, 2023. Review.
- PEI, P.; WANG, J.; WANG, Y.; HU, W. *et al.* Waste control by waste: Extraction of valuable metals from mixed metallurgical dust by boiling furnace roasting. **Separation and Purification Technology**, 346, p. 127452, 2024/10/30/ 2024.
- PETER, R.; OMERZU, A.; KAVRE PILTAVER, I.; SPERANZA, R. *et al.* Large enhancement of visible light photocatalytic efficiency of ZnO films doped in-situ by copper during atomic layer deposition growth. **Ceramics International**, 49, n. 22, p. 35229-35238, 2023. Article.
- PETTAUER, M.; BALDERMANN, A.; EDER, S.; DIETZEL, M. Hydration of MgO: Reaction Kinetics and pH Control on Brucite Crystal Morphology. **Crystal Growth & Design**, 24, n. 7, p. 3085-3092, 2024/04/03 2024.
- PREDA, S.; UMEK, P.; ZAHARESCU, M.; ANASTASESCU, C. *et al.* Iron-Modified Titanate Nanorods for Oxidation of Aqueous Ammonia Using Combined Treatment with Ozone and Solar Light Irradiation. **Catalysts**, 12, n. 6, 2022. Article.
- RAFIQ, A.; IKRAM, M.; ALI, S.; NIAZ, F. *et al.* Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 97, p. 111-128, 2021. Review.
- RAJI, M.; NEKHLAOU, S.; EL HASSANI, I. E. E. A.; ESSASSI, E. M. *et al.* Utilization of volcanic amorphous aluminosilicate rocks (perlite) as alternative materials in lightweight composites. **Composites Part B: Engineering**, 165, p. 47-54, 2019. Article.
- RASHAD, A. M. A synopsis about perlite as building material – A best practice guide for Civil Engineer. **Construction and Building Materials**, 121, p. 338-353, 2016/09/15/ 2016.
- ROULIA, M.; CHASSAPIS, K.; KAPOUTSIS, J. A.; KAMITSOS, E. I. *et al.* Influence of thermal treatment on the water release and the glassy structure of perlite. **Journal of Materials Science**, 41, n. 18, p. 5870-5881, 2006. Article.
- RUNGRUENG, P.; HANKOY, M.; KITIWAN, M.; KEAWPRAK, N. *et al.* Fabrication and characterization of lightweight aggregates with expanded perlite and NPK nutrient incorporation. **Open Ceramics**, 22, p. 100790, 2025/06/01/ 2025.
- SALEH, T. A.; TUZEN, M.; SARI, A.; ALTUNAY, N. Factorial design, physical studies and rapid arsenic adsorption using newly prepared polymer modified perlite adsorbent. **Chemical Engineering Research and Design**, 183, p. 181-191, 2022. Article.

SAMADI, M.; ZIRAK, M.; NASERI, A.; KHORASHADIZADE, E. *et al.* Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis. **Thin Solid Films**, 605, p. 2-19, 2016. Review.

SEIFIKAR, F.; HABIBI-YANGJEH, A. Floating photocatalysts as promising materials for environmental detoxification and energy production: A review. **Chemosphere**, 355, 2024. Review.

SERPONE, N. Heterogeneous photocatalysis and prospects of TiO₂-based photocatalytic DeNO_xing the atmospheric environment. **Catalysts**, 8, n. 11, 2018. Review.

SHABAN, M.; ABUKHADRA, M. R.; HAMD, A.; AMIN, R. R. *et al.* Photocatalytic removal of Congo red dye using MCM-48/Ni₂O₃ composite synthesized based on silica gel extracted from rice husk ash; fabrication and application. **Journal of Environmental Management**, 204, p. 189-199, 2017/12/15/ 2017.

SILBER, A.; BAR-YOSEF, B.; LEVKOVITCH, I.; SORYANO, S. pH-Dependent surface properties of perlite: Effects of plant growth. **Geoderma**, 158, n. 3, p. 275-281, 2010/09/15/ 2010.

SILVA, I. D. N.; DAMASCENO JÚNIOR, E.; ALMEIDA, J. M. F. D.; DIAS, E. F. *et al.* Experimental design for optimization of the photocatalytic degradation process of the remazol red dye by the TiO₂/expanded perlite composite. **Environmental Technology (United Kingdom)**, 42, n. 10, p. 1493-1505, 2021. Article.

SOFILIĆ, T.; RASTOVČAN-MIOČ, A.; CERJAN-STEFANOVIĆ, Š.; NOVOSEL-RADOVIĆ, V. *et al.* Characterization of steel mill electric-arc furnace dust. **Journal of Hazardous Materials**, 109, n. 1, p. 59-70, 2004/06/18/ 2004.

SON, B. T.; LONG, N. V.; NHAT HANG, N. T. Fly ash-, foundry sand-, clay-, and pumice-based metal oxide nanocomposites as green photocatalysts. **RSC Advances**, 11, n. 49, p. 30805-30826, 2021. Review.

SUN, Y.; ZHANG, W.; LI, Q.; LIU, H. *et al.* Preparations and applications of zinc oxide based photocatalytic materials. **Advanced Sensor and Energy Materials**, 2, n. 3, p. 100069, 2023/09/01/ 2023.

SURESH BABU, K. K. B.; NATARAJ, M.; TAYAPPA, M.; VYAS, Y. *et al.* Production of biochar from waste biomass using slow pyrolysis: Studies of the effect of pyrolysis temperature and holding time on biochar yield and properties. **Materials Science for Energy Technologies**, 7, p. 318-334, 2024/01/01/ 2024.

SZABÓ, R.; DOLGOS, F.; DEBRECZENI, Á.; MUCSI, G. Scale-up experiments of expanded perlite-geopolymer composite block with special regard to the effect of water. **Construction and Building Materials**, 464, 2025. Article.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015. Article.

TOMCZYK, A.; SOKOŁOWSKA, Z.; BOGUTA, P. Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, 19, n. 1, p. 191-215, 2020. Review.

TRIFUNOVIĆ, V.; MILIĆ, S.; AVRAMOVIĆ, L.; JONOVIĆ, R. *et al.* Investigation of hazardous waste A case study of electric arc furnace dust characterization. **Hemijska Industrija**, 76, n. 4, p. 237-249, 2022. Article.

TRUONG, H. B.; RABANI, I.; HUY, B. T.; TRAN, N. H. T. *et al.* Using floating photocatalyst mpg-C3N4/expanded perlite to treat natural organic matter under visible light. **Chemical Engineering Journal**, 466, 2023. Article.

TURKTEN, N.; BEKBOLET, M. Photocatalytic performance of titanium dioxide and zinc oxide binary system on degradation of humic matter. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 401, p. 112748, 2020/10/01/ 2020.

VASSEGHIAN, Y.; BERKANI, M.; ALMOMANI, F.; DRAGOI, E.-N. Data mining for pesticide decontamination using heterogeneous photocatalytic processes. **Chemosphere**, 270, May 2021. Article.

VAZQUEZ, J. C. – Evaluación analítica y optimización de procesos de oxidación avanzada en planta piloto solar. Tese (Tese em Ciências Químicas). Departamento de Hidrogeología y Química Analítica, Universidad de Almería (2002)

VICENTIN, B. M.; DA ROCHA, R. D. C. Expanded perlite: Potential for removing antibiotics from water. **Water SA**, 47, n. 4, p. 417-422, 2021. Article.

WANG, J.; CHEN, R.; XIA, Y.; WANG, G. *et al.* Cost-effective large-scale synthesis of oxygen-defective ZnO photocatalyst with superior activities under UV and visible light. **Ceramics International**, 43, n. 2, p. 1870-1879, 2017/02/01/ 2017.

WANG, J.; ZHANG, Y.; CUI, K.; FU, T. *et al.* Pyrometallurgical recovery of zinc and valuable metals from electric arc furnace dust - A review. **Journal of Cleaner Production**, 298, May 20 2021. Review.

WANG, J.; ZHUAN, R.; CHU, L. The occurrence, distribution and degradation of antibiotics by ionizing radiation: An overview. **Science of the Total Environment**, 646, p. 1385-1397, 2019. Review.

XIAO, M.; WANG, Z. L.; MAEDA, K.; LIU, G. *et al.* Addressing the stability challenge of photo(electro)catalysts towards solar water splitting. **Chemical Science**, 14, n. 13, p. 3415-3427, Mar 2023.

XING, Z.; ZHANG, J.; CUI, J.; YIN, J. *et al.* Recent advances in floating TiO₂-based photocatalysts for environmental application. **Applied Catalysis B: Environmental**, 225, p. 452-467, 2018/06/05/ 2018.

XU, Q.; HUANG, H.; YAN, J.; WU, Z. *et al.* Preparation, characterization and performance analysis of fothiazate/expanded perlite sustained-release pesticides. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, 33, p. 101116, 2023/06/01/ 2023.

YADAV, M.; GARG, S.; CHANDRA, A.; GLÄSER, R. *et al.* Green BiOI impregnated 2-dimensional cylindrical carbon block: A promising solution for environmental remediation and easy recovery of the photocatalyst. **Separation and Purification Technology**, 240, 2020. Article.

ZHANG, M.; LI, J.; ZENG, Q.; MOU, Q. An experimental study on the reduction behavior of dust generated from electric arc furnace. **Applied Sciences (Switzerland)**, 9, n. 17, 2019. Article.

ZHANG, Y.; PAN, C.; LI, J.; ZHU, Y. Recent Progress in Nonsacrificial H₂O₂ Generation Using Organic Photocatalysts and In Situ Applications for Environmental Remediation. **Accounts of Materials Research**, 5, n. 1, p. 76-88, 2024. Article.

ZHOU, K.; ZHU, Y.; YANG, X.; JIANG, X. *et al.* Preparation of graphene-TiO₂ composites with enhanced photocatalytic activity. **New Journal of Chemistry**, 35, n. 2, p. 353-359, 2011. Article.

ZHOU, X. Q.; HAYAT, Z.; ZHANG, D. D.; LI, M. Y. *et al.* Zinc Oxide Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Modification, and Applications in Food and Agriculture. **Processes**, 11, n. 4, 2023. Review.