Universidade Federal da Paraíba
Centro de Tecnologia

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

RESÍDUOS SEM PURIFICAÇÃO UTILIZADOS COMO MATÉRIA-PRIMA PARA SÍNTESE DE PRODUTOS DESTINADOS AO TRATAMENTO DE EFLUENTES

Por

Arthur Marinho Cahino

Tese de Doutorado apresentada à Universidade Federal da Paraíba para obtenção do grau de Doutor

João Pessoa – Paraíba **Julho de 2024**

Universidade Federal da Paraíba
Centro de Tecnologia

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

RESÍDUOS SEM PURIFICAÇÃO UTILIZADOS COMO MATÉRIA-PRIMA PARA SÍNTESE DE PRODUTOS DESTINADOS AO TRATAMENTO DE EFLUENTES

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor.

Arthur Marinho Cahino

Orientador: Profa. Dra. Elisângela Maria Rodrigues Rocha

João Pessoa – Paraíba **Julho de 2024**

Catalogação na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

C132r Cahino, Arthur Marinho.
Resíduos sem purificação utilizados como matéria-prima para síntese de produtos destinados ao tratamento de efluentes / Arthur Marinho Cahino. - João Pessoa, 2024.
112 f. : il.

Orientação: Elisângela Maria Rodrigues Rocha.
Tese (Doutorado) - UFPB/CT.

1. Resíduos alternativos. 2. Casca de ovo. 3. Fotocatálise solar heterogênea. 4. Óxidos. 5. Pilhas pós-consumo. I. Rocha, Elisângela Maria Rodrigues. II. Título.

UFPB/BC CDU 628.4.04(043)

Elaborado por WALQUELINE DA SILVA ARAUJO - CRB-15/514

PPGECAM
Programa de Pós-Graduação
Engenharia Civil e Ambiental
UFPB Universidade Federal da Paraíba

Mestrado e Doutorado

RESIDUOS SEM PURIFICAÇÃO UTILIZADOS COMO MATÉRIA PRIMA PARA SÍNTESE DE PRODUTOS DESTINADOS AO TRATAMENTO DE EFLUENTES

ARTHUR MARINHO CAHINO

Tese aprovada em 26 de julho de 2024.
Período Letivo: 2024.1

gov.br Documento assinado digitalmente
ELISANGELA MARIA RODRIGUES ROCHA
Data: 30/07/2024 15:28:20-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof(a). Dr(a). Elisângela Maria Rodrigues Rocha – UFPB
Orientador(a)

gov.br Documento assinado digitalmente
GERALDA GILVANIA CAVALCANTE
Data: 30/07/2024 16:32:42-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Profa. Dra. Geralda Gilvania Cavalcante de Lima – UEPB
Examinador(a) Externo(a)

gov.br Documento assinado digitalmente
JOELDA DANTAS
Data: 01/08/2024 10:13:37-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Profa. Dra. Joelda Dantas – UFPB
Examinador(a) Externo(a)

gov.br Documento assinado digitalmente
INALMAR DANTAS BARBOSA SEGUNDO
Data: 02/08/2024 15:29:46-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Dr. Inalmar Dantas Barbosa Segundo – USP
Examinador(a) Externo(a)

gov.br Documento assinado digitalmente
LARISSA GRANJEIRO LUCENA
Data: 01/08/2024 16:33:15-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof(a). Dr(a). Larissa Granjeiro Lucena – UFPB
Examinador(a) Interno(a)

gov.br Documento assinado digitalmente
VIVIAN STUMPF MADEIRA
Data: 04/08/2024 19:55:20-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof(a). Dr(a). Vivian Stumpf Madeira – UFPB
Examinador(a) Interno(a)

João Pessoa/PB
2024

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, cuja força me permitiu seguir sempre em frente.

Aos meus pais, Zeca e Lígia, minha eterna gratidão por serem minha inspiração, por nunca deixarem faltar nada e por me moldarem na pessoa que sou hoje. À minha irmã, Raíssa, sempre presente e me auxiliando de todas as formas necessárias.

À minha namorada, Carol, que sempre me deu forças e, mesmo nos momentos mais difíceis da pesquisa, acreditou no meu potencial e nunca deixou de estar ao meu lado.

À minha orientadora, Elisangela Rocha, que sempre fez parte da minha trajetória acadêmica, e que, com muita paciência e compreensão durante minhas ausências, se mostrou ser a pessoa ideal para me guiar nesta grande jornada que foi esse doutorado.

Agradeço à banca examinadora por se disponibilizar a avaliar o trabalho.

Às professoras e amigas Pollyana Caetano e Joelda Dantas, cuja contribuições pontuais ao longo desses quatro anos foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos do grupo de pesquisa em Processos Oxidativos Avançados e Toxicidade, que sempre me incentivaram e compartilharam alegrias e tristezas no laboratório. Um agradecimento especial à Amanda Gondim, cujo papel na reta final foi crucial para a execução dos experimentos e análise dos resultados obtidos.

Aos técnicos do Laboratório de Saneamento e à coordenadora, prof. Carmem Gadelha, pelo auxílio e disponibilização da infraestrutura necessária para a realização dos experimentos.

Aos técnicos dos laboratórios pelos quais passei para realizar análises, especialmente ao LabMaq-CEAR-UFPB e ao LACQUA-CT-UFPB, onde certamente fiz bons amigos.

Aos colegas de doutorado, que dividiram comigo as dificuldades e prazeres da vida na pós-graduação.

À FAPESQ-PB e à CAPES, pelo apoio financeiro concedido.

E, por fim, a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho, mesmo que não mencionados nominalmente aqui, meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

Os resíduos sólidos são considerados um dos maiores responsáveis pelas agressões ao meio ambiente, tornando necessário o desenvolvimento de pesquisas com o objetivo de reinseri-los na cadeia produtiva como novo material, viabilizando sua utilização nos mais diversos setores econômicos. Essa pesquisa buscou investigar o uso de resíduos alternativos, como a casca do ovo e a pasta eletrolítica de pilhas pós consumo, como matérias primas para a síntese de produtos destinados ao tratamento de efluentes. Avaliou-se a utilização do óxido de cálcio (CaO) proveniente da casca do ovo de galináceo (material 1) calcinada a 600, 700, 800 e 900 ºC por 2 horas e do óxido de zinco (ZnO) proveniente de pasta eletrolítica de pilhas pós-consumo (material 2) calcinado a 500 ºC por 4 horas, ambos como fotocatalisadores heterogêneos alternativos sem purificação. Os materiais obtidos foram caracterizados através de Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Refletância Difusa para o cálculo do *band gap*, Termogravimetria (TG) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). Os materiais foram testados por meio de planejamento fatorial 2^2 e cinética de degradação do corante Rubi GDN e do efluente têxtil *in natura*. Os resultados das caracterizações por DRX e FTIR comprovaram que os principais componentes são óxidos de cálcio para a casca do ovo e óxido de zinco para a pasta eletrolítica. A investigação do *band gap* mostrou que os materiais possuem energia próxima a 3,0 eV, semelhante a catalisadores comerciais como TiO_2 e ZnO e, portanto, possuem reconhecida propriedades óticas para aplicação em processo de fotocatálise solar. A curva termogravimétrica informou a ótima estabilidade do CaO e ZnO alcançada após 780 ºC e 690 ºC, respectivamente. As micrografias para o CaO permitiram concluir que, à medida que se aumenta a temperatura de calcinação, o material vai tomando formas mais regulares. Para o ZnO, as micrografias obtidas permitiram concluir que o material possui formas regulares, bem definidas e com baixo grau de porosidade. O EDS permitiu verificar que a composição química dos materiais é de aproximadamente 75% de CaO para o produto sintetizado a partir da casca do ovo e para o produto ZnO produzido a partir do resíduo da pilha. A partir dos ensaios de fotocatálise heterogênea solar do Rubi GDN, foi possível verificar que 1,0 g/L de CaO calcinado a 900 ºC alcançou 57% de remoção de cor em uma concentração inicial de 20 mg/L do corante e após 120 minutos de exposição à radiação solar. Foi possível verificar que a utilização do ZnO resultou na remoção de 28,5% da cor após 120 minutos de exposição à radiação solar, quando se utilizou 1,0 g/L de ZnO. A partir de um planejamento fatorial 2^3 com o efluente têxtil *in natura* e o material a base ZnO sem purificação, obteve eficiência máxima de degradação de 31% (1,25 g/L de catalisador, pH 12 e 120 minutos de exposição à radiação). Concluiu-se que materiais investigados possuem potencial como catalisadores heterogêneos alternativos, mesmo sem processos de purificação dos resíduos alternativos estudados, sendo novos produtos a serem aplicados como alternativa à remoção de cor de efluentes têxteis e sustentável com base nos princípios da economia circular.

Palavras-chaves: casca de ovo; fotocatálise solar heterogênea; óxidos, pilhas pós-consumo.

ABSTRACT

Solid waste is considered one of the main contributors to environmental harm, making it necessary to develop research aimed at reintegrating waste into the production chain as a new material, enabling its use in various economic sectors. This research aimed to investigate the use of alternative residues, such as eggshells and post-consumer battery electrolyte paste, as raw materials for synthesizing products intended for effluent treatment. The application of the obtained products (CaO and ZnO) was evaluated for color removal and the degradation of the Ruby GDN dye in an aqueous solution. The use of calcium oxide (CaO) derived from calcined chicken eggshells (Residue 1) at 600, 700, 800, and 900 °C for 2 hours, and zinc oxide (ZnO) derived from post-consumer battery electrolyte paste (Residue 2) calcined at 500 °C for 4 hours, was assessed as alternative heterogeneous photocatalysts without purification, meaning without additional enhancement processes. The obtained products were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Diffuse Reflectance for band gap calculation, Thermogravimetry (TG), and Scanning Electron Microscopy (SEM) with Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). The catalysts were tested using a 22 factorial design and the kinetic degradation of the Ruby GDN dye and untreated textile effluent. XRD and FTIR characterization results showed that the main components are calcium oxides for the eggshell and zinc oxide for the electrolyte paste. Band gap analysis revealed that the materials possess energy values very close to 3.0 eV, similar to commercial catalysts like TiO_2 and ZnO, thus having recognized optical properties for photocatalysis applications. The thermogravimetric curve indicated excellent stability of CaO and ZnO at high temperatures, reaching stability after 780 °C and 690 °C, respectively. Micrographs for CaO showed that as calcination temperature increased, the material developed more regular shapes. For ZnO, the micrographs indicated well-defined, regular shapes with low porosity. EDS analysis verified a chemical composition of approximately 75% CaO for the product synthesized from eggshells and 75% ZnO for the catalyst produced from battery residue. Testing with Ruby GDN showed that 1.0 g/L of CaO calcined at 900 °C achieved 57% color removal at an initial dye concentration of 20 mg/L after 120 minutes of solar radiation exposure. The use of ZnO positively influenced color removal of Ruby GDN, achieving a total removal of 28.5% after 120 minutes of solar radiation exposure with 1.0 g/L of ZnO. Finally, a 2^3 factorial design was conducted using untreated textile effluent with unpurified ZnO catalyst, reaching a maximum degradation efficiency of 31% (1.25 g/L catalyst, pH 12, and 120 minutes of exposure to radiation). It was concluded that alternative heterogeneous catalysts, even without purification processes for the alternative residues studied, can be a sustainable option for textile effluent color removal, based on the principles of the circular economy.

Keywords: eggshell; post-consumer batteries; heterogeneous solar photocatalysis; oxides.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de fotoativação de um catalisador. 24
Figura 2 – Estudo bibliométrico acerca da fotocatálise solar entre 2019-2024 dividido pelo país de origem do autor principal da pesquisa. 25
Figura 3 – Estudo bibliométrico acerca da fotocatálise solar entre 2019-2024 dividido pelo ano de publicação da pesquisa. 26
Figura 4 – Fluxograma da metodologia *ProKnow-C*. 31
Figura 6 – Curva ABC de relevância acumulada do portfólio bibliográfico. 33
Figura 5 – Fluxograma para seleção do portfólio bibliográfico entre 2015 e 2020. 34
Figura 7 – Número de publicações por ano nas referências do portfólio e no portfólio final no período de 2015 a 2020. 35
Figura 8 – Número de publicações por país nas referências do portfólio e no portfólio final no período de 2015 a 2020. 36
Figura 9 – Quadro ilustrativo das etapas da análise sistemática realizada na presente pesquisa. 37
Figura 10 – Análise do portfólio bibliográfico final quanto as lentes 1 (a) e 2 (b). 39
Figura 11 – Produção nacional de ovos no período 2016-2023. 44
Figura 12 – Curva de calibração do corante Rubi GDN. 46
Figura 13 – Registro fotográfico do experimento em andamento. 48
Figura 14 – TG e DTG do pó de casca de ovo. 49
Figura 15 – Difratogramas do oxido de cálcio (CaO) em diferentes calcinações avaliados na pesquisa. 50
Figura 16 – Granulometria do CaO em diferentes temperaturas de calcinação: OV6 (a), OV7 (b), OV8 (c), OV9 (d). 52
Figura 17 – FTIR do CaO calcinado entre 600 e 900 ºC avaliados na pesquisa. 54
Figura 18 – Cálculo do *band gap* da casca do ovo calcinado nas temperaturas: 600 ºC (a), 700 ºC (b), 800 ºC (c) e 900 ºC (d). 55
Figura 19 – Isotermas de adsorção e dessorção da casca do ovo calcinado a 900 ºC, 800 ºC, 700 ºC e 600 ºC. 56
Figura 20 – Imagens de MEV e EDS do CaO calcinado a: (a) 600 ºC, (b) 700 ºC, (c) 800 ºC e (d) 900 ºC. 58
Figura 21 – Ponto de carga zero da casca do ovo calcinada a 600 ºC (a), 700 ºC (b) e 800 ºC (c) e 900 ºC (d). 61
Figura 22 – Experimentos com CaO em diferentes temperaturas de calcinação na degradação do corante Rubi GDN (pH inicial = 7,50 e [CaO] = 1,0 g/L). 63
Figura 23 – Adsorção do corante por 60 e 120 minutos em CaO. 64
Figura 24 – Fotocatálise solar do CaO por 60 e 120 minutos. 64
Figura 25 – Separação dos constituintes da pilha. 68
Figura 26 – Tanques de equalização (a) e decantação (b) da ETE da indústria têxtil Y. 69
Figura 27 – Tanque de filtração (a) e local de lançamento do efluente têxtil (b). 69
Figura 28 – TG e DTG da pasta eletrolitica proveniente de pilha alcalina. 75
Figura 29 – Difratograma do óxido de zinco (ZnO) avaliado na pesquisa. 76
Figura 30 – Granulometria do catalisador ZnO. 77
Figura 31 – FTIR do ZnO avaliado na pesquisa. 78
Figura 32 – *Band gap* do catalisador ZnO proveniente de pilhas alcalinas. 79
Figura 33 – Isotermas de adsorção e dessorção do ZnO proveniente de pilhas alcalinas. 80
Figura 34 – Imagens de MEV e EDS do ZnO calcinado a 500 ºC. 81
Figura 35 – Ponto de carga zero do catalisador ZnO de pilha pós-consumo. 82

Figura 36 – Adsorção da pilha alcalina por 60 e 120 minutos com corante Rubi GDN. 86
Figura 37 – Fotocatálise solar da pilha alcalina por 60 e 120 minutos com corante Rubi GDN. 86
Figura 38 – Cinética de remoção do rubi GDN com concentração de 10 mg/L 87
Figura 39 – Cinética de remoção do rubi GDN com concentração de 20 mg/L 87
Figura 40 – Cinética de degradação do efluente têxtil em pH 7 (a) e em pH 10 (b) usando catalisador ZnO proveniente de pilha alcalina pós-consumo. 88
Figura 41 – Aspecto visual das amostras de efluente *in natura* sob pH natural (~7,20) (a) e pH 10 (b). 89
Figura 42 – Fotocatálise solar do ZnO com efluente têxtil *in natura*..... 89
Figura 43 – Diagrama de Pareto em função dos efeitos padronizados para a eficiência de degradação fotocatalítica do efluente têxtil utilizando o catalisador ZnO. 90
Figura 44 – Curvas de contorno para resposta remoção de cor do efluente têxtil *in natura* em função do pH e da concentração do catalisador (a), em função do pH e tempo (b) e em função do tempo e concentração do catalisador (c). 92
Figura 45 – Espectros de absorbância da amostra bruta de efluente têxtil *in natura* e do melhor resultado do planejamento fatorial (amostra n. 8) após o fototratamento utilizando o ZnO. 93
Figura 46 – Estabilidade do catalisador ZnO proveniente da pilha alcalina pós-consumo comprovada por meio do reuso no corante Rubi GDN. 94
Figura 47 – Aspecto visual das amostras após o primeiro ciclo (a) e terceiro ciclo (b) de fototratamento do corante Rubi GDN utilizando o catalisador ZnO. 94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros físico-químicos de efluentes têxteis em diferentes países. 27
Tabela 2 – Portfólio bibliográfico selecionado após metodologia *ProKnow-C* no período de 2015 a 2020. 37
Tabela 3 – Variáveis e níveis do planejamento fatorial 2^2 com corante têxtil Rubi GDN e CaO. 47
Tabela 4 – Matriz de ensaios do planejamento fatorial 2^2 com corante têxtil Rubi GDN e CaO. 47
Tabela 5 – Cristalinidade e tamanho de cristalito do CaO. 51
Tabela 6 – Diametro D_{50} e $D_{Médio}$ obtido a partir da distribuição granulométrica. 53
Tabela 7 – Valores de área superficial, volume de poro e raio de poro dos materiais estudados 57
Tabela 8 – Métodos de análise dos parâmetros físico-químicos. 70
Tabela 9 – Variáveis e níveis do planejamento fatorial 2^2 com corante e catalisador ZnO. 70
Tabela 10 – Matriz de ensaios do planejamento fatorial 2^2 com corante têxtil e catalisador heterogêneo alternativo (C). 71
Tabela 11 – Variáveis e níveis do planejamento fatorial 2^3 com efluente têxtil e catalisador ZnO. 73
Tabela 12 – Matriz de ensaios do planejamento fatorial 2^3 com efluente têxtil e catalisador ZnO. 73
Tabela 13 – Caracterização do efluente têxtil. 83

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 13

1.1. HIPÓTESES 17

1.2. OBJETIVOS 17

1.2.1. Objetivo geral 17

1.2.2. Objetivos específicos 17

2. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA: CARACTERÍSTICAS GERAIS E ESPECIFICIDADES ..... Erro! Indicador não definido.

2.1. TRATAMENTOS FÍSICO-QUÍMICOS PARA EFLUENTES 18

2.2. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS 19

2.3. RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA 22

2.4. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA SOLAR 23

2.5. CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS EFLUENTES TÊXTEIS E CORANTES 27

2.6. CORANTE TÊXTIL RUBI GDN 28

3. CATALISADORES ALTERNATIVOS HETEROGÊNEOS: UMA AVALIAÇÃO BIBLIOMÉTRICA E SISTEMÁTICA DE SUA APLICAÇÃO EM PROCESSOS FOTOCATALÍTICOS SOLARES ... 29

3.1. INTRODUÇÃO 29

3.2. METODOLOGIA 30

3.2.1. Revisão bibliométrica e sistemática sobre catalisadores heterogêneos alternativos 30

3.2.2. Seleção do portfólio bibliográfico final 30

3.2.3. Avaliação bibliométrica do portfólio final e suas referencias 31

3.2.4. Análise sistemática do portfólio final 32

3.3. RESULTADOS 32

3.3.1. Seleção do portfólio final 32

3.3.2. Avaliação bibliométrica do portfólio final e suas referencias 34

3.3.3. Análise sistemática do portfólio final. 37

4. CARACTERIZAÇÃO MORFOESTRUTURAL DOS PRODUTOS SINTETIZADOS PELO TRATAMENTO TÉRMICO DOS RESÍDUOS NÃO PURIFICADOS UTILIZADOS COMO CATALISADORES 39

4.1. TERMOGRAVIMETRIA 39

4.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X 40

4.3. DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA 40

4.4. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER 41

4.5. CÁLCULO DO *BAND GAP* 41

4.6. ÁREA ESPECÍFICA E ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE N_2 A 77 K 41
4.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA 42
4.8. AVALIAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO DOS RESÍDUOS 42
5. DAS CASCAS DE OVO DE GALINACEOS PÓS-CONSUMO À SINTESE DE CaO: ANÁLISE DA CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO NO FOTOTRATAMENTO SOLAR DE CORANTES .. 43
5.1. INTRODUÇÃO 43
5.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 45
5.2.1. Preparação do material a base de CaO 45
5.2.2. Influência da temperatura de calcinação ao utilizar o material a base de CaO na remoção do corante Rubi GDN 46
5.2.3. Planejamento fatorial DCCR 2^2 para avaliação de variáveis utilizando CaO na remoção de cor do corante Rubi GDN 47
5.3. RESULTADOS 48
5.3.1. Caracterização dos produtos sintetizados pelo tratamento térmico dos resíduos à base de CaO 48
5.3.1.1. Termogravimetria 48
5.3.1.2. Difração de Raios X 49
5.3.1.3. Distribuição Granulométrica 52
5.3.1.4. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier 53
5.3.1.5. Cálculo do band gap 55
5.3.1.6. Área Específica e Isotermas de Adsorção e Dessorção de N_2 a 77 K 56
5.3.1.7. Microscopia Eletrônica de Varredura 58
5.3.1.8. Avaliação do ponto de carga zero dos materiais 61
5.3.2. Avaliação da eficiência dos produtos obtidos a base de CaO na remoção de cor do corante Rubi GDN 62
5.3.3. Planejamento fatorial DCCR 2^2 para avaliação de variáveis utilizando CaO na remoção de cor do corante Rubi GDN 64
6. DAS PILHAS ALCALINAS PÓS-CONSUMO AO CATALISADOR ZnO: ANÁLISE DA CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DO FOTOCATALISADOR NO TRATAMENTO SOLAR DE CORANTES E EFLUENTES TÊXTEIS 66
6.1. INTRODUÇÃO 66
6.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 67
6.2.1. Preparação do catalisador ZnO 67
6.2.2. Coleta e caracterização do efluente têxtil *in natura* 68

6.2.3. Planejamento fatorial DCCR 2^2 para avaliação de variáveis utilizando catalisador ZnO na remoção de cor do corante Rubi GDN 70
6.2.4. Cinética de degradação do corante Rubi GDN 71
6.2.5. Cinética de degradação do efluente têxtil *in natura* 72
6.2.6. Planejamento fatorial DCCR 2^3 para avaliação de variáveis utilizando catalisador ZnO na remoção de cor do efluente têxtil *in natura*..... 73
6.2.7. Avaliação da estabilidade do catalisador ZnO por meio do reuso no corante Rubi GDN 74
6.3. RESULTADOS..... 75
6.3.1. Caracterização do catalisador ZnO 75
6.3.1.1. Termogravimetria..... 75
6.3.1.2. Difração de Raios X..... 76
6.3.1.3. Distribuição Granulométrica..... 77
6.3.1.4. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier..... 78
6.3.1.5. Cálculo do band gap..... 79
6.3.1.6. Área Específica e Isotermas de Adsorção e Dessorção de N2 a 77 K..... 80
6.3.1.7. Microscopia Eletrônica de Varredura..... 81
6.3.1.8. Avaliação do ponto de carga zero dos materiais 82
6.3.2. Caracterização do efluente têxtil..... 83
6.3.3. Planejamento fatorial DCCR 2^2 para avaliação de variáveis utilizando catalisador ZnO na remoção de cor do corante Rubi GDN 85
6.3.4. Cinética de degradação do corante Rubi GDN 86
6.3.5. Cinética de degradação do efluente têxtil *in natura* 87
6.3.6. Planejamento fatorial DCCR 2^3 para avaliação de variáveis utilizando catalisador ZnO na remoção de cor do efluente têxtil *in natura*..... 89
6.3.7. Avaliação da estabilidade do catalisador ZnO por meio do reuso no corante Rubi GDN 93
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS 96
REFERENCIAS..... 98

1. INTRODUÇÃO

Os processos oxidativos avançados (POA's) têm se mostrado promissores, já que se baseiam na oxidação de contaminantes resistentes à degradação microbiológica, através da geração de radicais hidroxila, provocando, muitas vezes, a mineralização da matéria orgânica à dióxido de carbono e água (Rueda-Marquez *et al.*, 2020; Cheng *et al.*, 2016).

Dentre os POA's, tem-se a fotocatálise heterogênea, cujo princípio envolve a ativação de um catalisador através da luz solar ou artificial através da absorção de fótons com energia superior a energia de *band gap*, resultando na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução (Rueda-Marquez *et al.*, 2020; Bokare; Choi, 2014).

O conceito de *band gap* em fotocatálise refere-se à energia necessária para que um elétron passe da banda de valência para a banda de condução em um material semicondutor, possibilitando a ativação fotocatalítica pela geração de pares elétron-lacuna. Materiais com band gaps menores, como o Bi_2S_3, absorvem luz em faixas mais amplas, incluindo o espectro visível, o que é vantajoso para aproveitar melhor a luz solar, mas a baixa diferença de energia dificulta algumas reações de oxidação mais intensas (Ai *et al.*, 2022). Por outro lado, semicondutores com band gaps maiores, como o TiO_2, apresentam um alto potencial redox, mas só absorvem eficientemente na faixa do ultravioleta, o que reduz a eficiência sob iluminação solar (Qi *et al.*, 2021).

O Nordeste brasileiro tem um potencial de aproveitamento da radiação solar elevado devido ao clima quente e árido com baixa pluviosidade e alta incidência de luz solar, que contribui para o uso desta fonte de energia no país (Silva *et al.*, 2010). A radiação artificial também é bastante relatada como fonte de luz para os processos fotocatalíticos, mas possui a desvantagem de gerar um custo ao processo decorrente da aquisição, substituição e manutenção das lâmpadas, além do custo relacionado ao consumo de energia elétrica (Vaiano *et al.*, 2019).

Estudos demonstram que a radiação solar pode ser uma alternativa mais eficiente e sustentável em comparação à radiação artificial. Por exemplo, um estudo realizado por Maffessoni *et al.* (2021) comparou a eficiência da fotocatálise utilizando um reator de concentrador parabólico composto (CPC) sob radiação solar e lâmpadas UV-A artificiais para a degradação de moxifloxacina. Os resultados mostraram que a degradação do contaminante foi significativamente maior sob luz solar (65%) em comparação com a luz artificial (44%), destacando a eficácia da radiação solar devido à maior intensidade e ao espectro mais amplo de luz disponível (Maffessoni *et al.*, 2021).

A fotocatálise heterogênea é uma técnica amplamente utilizada para a descoloração de matrizes aquosas, como águas residuais, corantes têxteis e esgotos, através do uso de fotocatalisadores ativados por luz. Nos últimos cinco anos, estudos têm demonstrado a eficácia dessa abordagem. O estudo de Cabrera-Reina *et al.* (2019) demonstrou que a fotocatálise com TiO_2 sob radiação solar é altamente eficiente na degradação de antibióticos em soluções aquosas, indicando que essa técnica pode ser aplicada efetivamente em águas naturais e esgotos (Cabrera-Reina *et al.*, 2019).

No tratamento de corantes têxteis, a pesquisa de Bahrudin, Nawi e Nawawi (2019) destacou a eficiência de um fotocatalisador de TiO_2/polianilina na descoloração do alaranjado de metila, combinando fotocatálise e adsorção para alcançar uma descoloração significativa da solução de corante (Bahrudin; Nawi; Nawawi, 2019). Além disso, Dönmez, Dükkancı e Gündüz (2020) investigaram a descoloração do corante Reactive Yellow 84 utilizando catalisadores de TiO_2 contendo ferro, alcançando alta eficiência de descoloração e remoção de carbono orgânico total (COT) em condições otimizadas (Dönmez; Dükkancı; Gündüz, 2020).

Em termos de tratamento de esgoto, o estudo de Moreira *et al.* (2019) explorou a fotocatálise heterogênea sob luz visível para a degradação de micropoluentes orgânicos em efluentes tratados de uma estação de tratamento de águas urbanas, utilizando grafite de carbono nitretado (g-C_3N_4) como fotocatalisador, mostrando uma alta eficiência na remoção de vários poluentes em menos de 10 minutos (Moreira *et al.*, 2019).

Diante dos estudos relatados, é possível afirmar que a eficiência de um processo de fotocatálise está diretamente ligada a escolha do catalisador a ser utilizado em determinado tratamento. Além disso, é necessário definir corretamente qual a técnica de preparação destes catalisadores será a mais adequada.

Entre os principais métodos de preparação de catalisadores heterogêneos para fotocatálise é possível citar: sol-gel, hidrotermal, precipitação e dopagem. Cada um desses métodos possui suas próprias vantagens e desvantagens, impactando a eficiência e a aplicação dos fotocatalisadores (Feng *et al.*, 2019; Pant *et al.*, 2019; Ajala *et al.*, 2020).

A dopagem de catalisadores heterogêneos, por sua vez, envolve a incorporação de elementos adicionais, como metais ou não-metais, na estrutura dos fotocatalisadores para melhorar sua eficiência fotocatalítica. Por exemplo, a dopagem de TiO_2 com elementos como nitrogênio, carbono ou enxofre pode ampliar a absorção de luz visível e aumentar a separação de pares elétron-lacuna, resultando em maior atividade fotocatalítica (Huang *et al.*, 2021). Tanto as técnicas de dopagem quanto as metodologias de síntese de catalisadores heterogêneos

envolvem custos energéticos elevados, como no caso dos processos hidrotermais ou de sol-gel, que requerem temperaturas e pressões elevadas, encarecendo ainda mais o processo de produção (Feng *et al.*, 2019). Portanto, embora a dopagem e outras técnicas de modificação possam melhorar significativamente a eficiência dos fotocatalisadores, elas também impõem desafios econômicos e ambientais que podem limitar sua aplicabilidade em larga escala.

Contudo, um desafio da fotocatálise heterogênea é o principalmente relacionados ao custo elevado e à limitação de reuso de alguns catalisadores convencionais o que motiva o uso de catalisadores alternativos, por serem mais econômicos na medida que permitem o reaproveitamento mais fácil e eficiente, motivando uma abordagem mais sustentável no tratamento de efluentes (Burlacu *et al.*, 2020; Viana *et al.*, 2023)

Um estudo realizado por Burlacu *et al.* (2020) investigou a reutilização de resíduos de vidro combinado com casca de ovo revestido com óxido de zinco para criar um material de óxido esponjoso para ser utilizado na fotocatálise heterogênea. A caracterização realizada pelos autores comprovou que o material possui distribuição homogênea e composição estrutural adequada para a degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos emergentes em águas residuais (Burlacu *et al.*, 2020).

No estudo realizado por Viana *et al.* (2023), os autores exploraram o uso de resíduos de baterias alcalinas pós-consumo como catalisadores na fotodegradação de contaminantes emergentes em águas superficiais. Os experimentos demonstraram que, sob radiação solar natural, os catalisadores derivados das baterias Super Hyper e Alkaline removeram 72,6% (concentração de catalisador de 1,6 g/L e pH 11,2) e 96,6% (concentração de catalisador de 1,5 g/L e pH 11,2) do corante azul de metileno, respectivamente, após 2 horas.

Neste sentido, uma das possibilidades de pesquisa e que motivou este trabalho foi determinar a composição dos resíduos (casca de ovo e resíduo de pilhas alcalinas) e avaliar a viabilidade de sua utilização como matéria prima para a síntese de produtos destinados ao tratamento de efluentes, seja por processos físico-químico (de adsorção, coagulação, floculação e decantação) ou por fotocatálise heterogênea solar. Assim, dá-se um destino ambientalmente correto a um resíduo que, muitas vezes é destinado a aterro sanitário e ainda contribui no tratamento do efluente industrial para o lançamento de efluentes em padrões adequados para lançamento ou mesmo reuso.

A reutilização de resíduos como catalisadores heterogêneos na fotocatálise representa também uma estratégia eficaz para promover a economia circular. Esta abordagem não só oferece uma solução para a gestão sustentável de resíduos, mas também contribui para a

redução de custos e o impacto ambiental, promovendo um uso mais eficiente dos recursos e a criação de um ciclo produtivo mais sustentável. Estudos como o de Burlacu *et al.* (2020) destacam a conversão de resíduos em novos materiais que mostraram grande potencial na degradação de poluentes orgânicos emergentes em águas residuais. Essa abordagem não só valoriza os resíduos, mas também contribui para a sustentabilidade ambiental ao reduzir a necessidade da extração de matéria-prima do meio ambiente e minimizar a geração de resíduos.

Entre os materiais que têm sido investigados tem-se a casca de ovos de galináceos utilizada para a síntese de óxido de cálcio (CaO), possibilitando a minimização de impactos ambientais decorrentes do descarte desse resíduo muito utilizado no cotidiano humano. O CaO é relatado como um reagente barato, ambientalmente benigno e tem a vantagem adicional de poder ser sintetizado a partir de materiais naturais, como calcário e cascas de moluscos e ovos (Pinto, 2021). Esse material tem sido aplicado para a produção de biodiesel e catálise ambiental (Yasar, 2019; Sree *et al.*, 2020).

As pilhas e baterias são outros produtos com disponibilidade elevada à população e que, por possuir baixa vida útil, rapidamente se transforma em resíduo. Além disso, devido ao seu potencial poluidor, causa impactos negativos ao meio ambiente quando descartados de maneira inadequada (Zhao *et al.*, 2020; Viana *et al.*, 2023). Estes materiais são ricos em compostos químicos que podem ser utilizados para outros fins após o esgotamento das suas capacidades de armazenamento de energia. Um desses compostos é o óxido de zinco (ZnO), presente principalmente em pilhas alcalinas, que possui elevado potencial fotocatalítico e que, por isso, na última década vem chamando atenção de alguns pesquisadores (Santana *et al.*, 2017; Zhao *et al.*, 2020).

O uso de materiais residuais, como cascas de ovo, resíduos de baterias e subprodutos industriais, para a criação de catalisadores eficazes promove a economia circular ao valorizar resíduos que de outra forma seriam descartados, reduzindo a demanda por matérias-primas e minimizando a geração de resíduos. Este conceito é discutido por Velvizhi *et al.* (2020), que destacou como a economia circular pode transformar resíduos em recursos a serem utilizados nas mais diversas finalidades, promovendo uma gestão de resíduos sustentável e eficiente e reduzindo a utilização dos recursos naturais através da reutilização e reciclagem de materiais (Fatimah *et al.*, 2020; Velvizhi *et al.*, 2020).

Diante do exposto, foi possível perceber que há uma lacuna em pesquisas que combinem catalisadores alternativos oriundos de resíduos sólidos urbanos sendo ativados por radiação solar na descoloração de efluentes têxteis sintéticos ou *in natura*, temática relevante e que

poderia contribuir com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), especialmente o ODS 12, que trata do consumo e produção sustentáveis.

Neste sentido, a presente pesquisa visou contribuir cientificamente com novas fontes de matérias primas de baixo custo e acessível para a síntese de produtos destinados ao tratamento de efluentes têxteis potencializando o processo fotocatálise solar heterogênea empregado, criando uma opção ambientalmente correta para a destinação desses resíduos ao transformá-los em novos recursos baseados nos conceitos da economia circular e no que preceituam os princípios dos ODS, em específico ODS 12.

1.1. HIPÓTESES

Para a presente tese, foram formuladas as seguintes hipóteses:

- A utilização de resíduos não purificados apresenta potencial para serem utilizados como matéria prima na síntese dos produtos (CaO e ZnO) destinados ao tratamento de efluentes têxteis;
- Os produtos sintetizados (CaO e ZnO) são eficazes no tratamento de efluentes têxteis, seja por processos físico-químicos ou por fotocatálise heterogênea solar;
- A eficiência dos produtos sintetizados baseados em resíduos não purificados para remoção de corantes têxteis é diretamente influenciada pela temperatura de calcinação;
- O ZnO, sintetizado a partir do resíduo de pilhas pós consumo, possui *band gap* e propriedades óticas comparáveis a catalisadores comerciais como TiO_2, tornando-os igualmente eficazes para sua aplicação em processos de fotocatálise solar;
- A capacidade de adsorção e fotocatálise dos catalisadores heterogêneos alternativos, como o CaO e o ZnO, pode proporcionar uma solução viável e sustentável para a remoção de cor de efluentes têxteis, promovendo a economia circular e a redução da carga de resíduos destinados ao meio ambiente de forma inadequada.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo geral

Primordialmente, o trabalho buscou investigar dois resíduos sólidos urbanos distintos em aplicação como fotocalisadores na fotocatálise solar heterogênea.

1.2.2. Objetivos específicos

- Analisar a composição morfoestrutural dos catalisadores alternativos por meio da Difração de Raios X (DRX), Espectrofotometria por Reflectância Difusa para o cálculo

do *band gap*, análise textural por absorção e dessorção de nitrogênio líquido pelo método BET/JBH, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Termogravimetria (TG/DTG), distribuição granulométrica e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);

- Avaliar, em escala de bancada, a influência das variáveis independentes: tempo de reação, pH do efluente e concentração do catalisador quanto a variável resposta de degradação e remoção do efluente por meio da utilização do ZnO e CaO, respectivamente;
- Determinar o ponto de carga zero dos produtos obtidos a partir do tratamento térmico dos resíduos;
- Avaliar a estabilidade do catalisador ZnO por meio do reuso do mesmo por mais de um ciclo reacional em efluente sintético;
- Avaliar a eficiência do fotocatalisador na degradação do efluente *in natura* proveniente de uma indústria têxtil, utilizando as melhores condições verificadas em ensaios prévios com efluente sintético.

A tese iniciou-se com introdução (primeiro capítulo) contendo as hipóteses e objetivos da pesquisa e em seguida os tópicos abordados foram apresentados em capítulos. No segundo capítulo foram abordados os fundamentos da fotocatálise heterogênea e sua aplicação em tratamento de efluentes têxteis. No terceiro capítulo, foi descrita toda metodologia e os resultados da revisão bibliométrica e sistemática que gerou o artigo científico publicado na revista *Environmental Quality Management*. O quarto capítulo abordou os procedimentos de caracterização dos resíduos e do efluente têxtil *in natura*. O quinto e sexto capítulos descreveram, respectivamente, os catalisadores a base de CaO e ZnO que foram testados em efluente sintético. Ambos apresentaram uma breve introdução, descrição do procedimento experimental adotado, bem como resultados e discussão para cada catalisador. Por fim, este trabalho apresentou, em seu sétimo capítulo, as considerações finais e as referências utilizadas na presente pesquisa.

2. TRATAMENTO DE EFLUENTES TEXTEIS

2.1. TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO

O tratamento físico-químico de efluentes têxteis se constitui como técnica de tratamento muito utilizada devido à sua eficácia na remoção de corantes e compostos orgânicos complexos.

Este tipo de tratamento é essencial para melhorar os resultados do tratamento de efluentes têxteis, que contêm uma variedade de poluentes, como corantes, metais pesados e matéria orgânica complexa. Além disso, quando utilizada de maneira combinada com tratamento biológicos, o tratamento físico-químico pode auxiliar na redução da toxicidade e cor do efluente, melhorando o resultado do tratamento (Zazou *et al.*, 2019; Rajoriya *et al.*, 2018).

Entre os principais métodos de tratamento físico-químico estão a coagulação-floculação, a adsorção e os processos oxidativos avançados. A coagulação-floculação, que utiliza coagulantes químicos (como o sulfato de alumínio) para aglomerar partículas em suspensão, é amplamente utilizada para remover cor e turbidez. A adsorção, frequentemente realizada com carvão ativado ou nanopartículas de óxido de magnésio, é eficaz na remoção de compostos orgânicos e metais pesados (Fouda *et al.*, 2021).

Contudo, visando esses tratamentos possuem limitações tais como reversibilidade e dificuldade de reutilização deste tipo de material em novo processo de tratamento (Mostafa *et al.*, 2022). Assim, considerando a composição dos efluentes têxteis, tem-se investigados os processos oxidativos, principalmente para remoção da cor e degradação dos corantes, devido a sua reconhecida eficiência para compostos diversos (Cheng *et al.*, 2016).

2.2. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

A grande dificuldade no tratamento de efluentes está relacionada a presença de compostos orgânicos não biodegradáveis como pesticidas, fertilizantes e corantes gerados pela atividade agrícola e industrial e que podem contaminar os corpos hídricos superficiais e subterrâneos ao penetrar no solo, colocando em risco os seres vivos destes ambientes (Araújo *et al.*, 2016; Cheng *et al.*, 2016).

Os processos convencionais de tratamento de águas residuais (coagulação, floculação, decantação, entre outros) produzem uma grande quantidade lodo que precisa ser tratado antes de ser descartado para não contaminar o solo e os corpos hídricos. Porém, estes métodos de tratamento, que podem ser divididos em processos físicos e biológicos, não fazem a mineralização desses poluentes tão nocivos ao meio ambiente, ocorrendo apenas a transferência de fase do contaminante, e só funcionam em estreitas faixas de condição (pH, temperatura e outras variáveis com valores muito específicos e que muitas vezes não é vista no efluente a ser tratado) (Solanki *et al.*, 2020).

Os processos oxidativos avançados se destacam como uma alternativa no tratamento de poluentes persistentes e de efluentes com elevada carga orgânica, quando os tratamentos

convencionais não alcançam a eficiência necessária, pois são capazes de oxidar uma grande variedade de contaminantes orgânicos (Cheng *et al.*, 2016).

Entre os exemplos de oxidação para tratamento de águas residuais, destacam-se os processos fotocatalíticos heterogêneos, ozonização e foto-Fenton, que apresentam eficiência de mineralização elevada e menor efeito danoso na qualidade do efluente tratado. Vários óxidos metálicos (MgO, ZnO, TiO_2, Al_2O_3) e óxidos suportados em materiais inertes têm sido relatados como eficientes para oxidação de efluentes. Além disso, diferentes parâmetros também precisam ser considerados porque desempenham papel importante na eficiência da degradação, como a concentração de catalisador e do corante, concentração de H_2O_2, pH da solução, temperatura (Solanki *et al.*, 2020).

A principal vantagem dos POA's sobre os processos físicos, químicos e biológicos é que, com a sua utilização, os poluentes não são transferidos de fase (como seria caso se utilizasse a precipitação química e adsorção, por exemplo), podendo ou não associar uma fonte de radiação como otimizadora do processo. Outro diferencial importante é que o processo não gera lodo como subproduto e consegue mineralizar completamente quase todos os tipos de contaminantes. Por fim, outra vantagem adicional está na possibilidade serem utilizados para degradar compostos tanto em fase aquosa, gasosa ou suportados em matrizes aquosas (Cheng *et al.*, 2016).

Os catalisadores utilizados em processos oxidativos avançados podem ser homogêneos e heterogêneos, a depender da fase do catalisador utilizado (Long *et al.*, 2020).

É importante ressaltar que existem vários interferentes que podem afetar a atividade do catalisador, tais como: tamanho da partícula, área superficial, cristalinidade, capacidade de adsorção, intensidade da luz, concentração do catalisador e pH da solução (Antonopoulou *et al.*, 2021).

Os catalisadores heterogêneos se destacam dos homogêneos pela sua composição sólida, o que facilita sua separação após a utilização no processo fotocatalítico e, consequentemente, favorece seu reuso. Há uma série de técnicas que são utilizadas para a síntese destes catalisadores, dentre as quais é possível citar o método sol-gel, hidrotermal, precipitação e dopagem.

O método sol-gel é amplamente utilizado devido à sua capacidade de controlar a composição química e a morfologia dos catalisadores, permitindo a produção de materiais homogêneos com alta área superficial. No entanto, a utilização desta técnica necessita de

reagentes químicos que encarecem o processo, além de não promover a economia circular (Feng *et al.*, 2019).

O método hidrotermal, por sua vez, é eficaz na produção de catalisadores com alta cristalinidade e tamanhos de partícula controlados. Esse método é vantajoso por permitir a formação de nanomateriais com estruturas específicas e alta estabilidade térmica. No entanto, o processo pode ser demorado e requer o uso de autoclaves que suportam altas pressões e temperaturas (Pant *et al.*, 2019).

A técnica de precipitação é simples e econômica, sendo ideal para a produção em larga escala. Ela envolve a formação de precipitados, a partir de catalisadores através da adição de reagentes químicos em solução. Embora seja fácil de realizar, esse método pode resultar em partículas com baixa uniformidade e controle morfológico limitado. Além disso, assim como no método sol-gel, o método de precipitação emprega reagentes químicos que oneram o processo e não favorecem a economia circular (Ajala *et al.*, 2020).

Uma grande variedade de catalisadores heterogêneos a base de óxidos inorgânicos tem sido empregada com o objetivo de acelerar a reação de degradação sem perderem a capacidade de regeneração, mas o mais utilizado é o dióxido de titânio (TiO_2), especificamente o tipo P25, que consiste na mistura de fases de cristal anatase/rutilo na proporção aproximada de 70/30, devido a sua comprovada eficiência fotocatalítica (Antonopoulou *et al.*, 2021). Além do TiO_2, destacam-se entre os catalisadores mais estudados, aqueles compostos a base de Fe_2O_3, ZnO e CaO (Solanki *et al.*, 2020; Laca *et al.*, 2017).

O dióxido de titânio apresenta alto poder de oxidação em todas as principais fases estudadas e, por ser produzido de maneira industrial em larga escala, é fácil de ser obtido, além do custo financeiro baixo. Também pode ser utilizado como catalisador na forma de um pó branco, como uma dispersão em fase liquida ou como filme fino depositado sob um suporte inerte. Porém, este material possui alguns fatores limitantes que podem prejudicar sua aplicação, como a dificuldade de separação do catalisador e efluente após o tratamento e as limitações de transferência de massa para sistemas catalíticos imobilizados (Long *et al.*, 2020).

Entre os semicondutores de óxido metálico, o óxido de ferro (Fe_2O_3) é atualmente considerado um dos semicondutores favoráveis para reações fotocatalíticas devido ao *band gap* estreito (2,3 eV) e boa captação de luz visível, excelente estabilidade, reciclabilidade e elevada disponibilidade. Porém, estudos têm sido realizados no sentido de se combinar este óxido metálico com outros materiais a fim de se aumentar a área superficial do composto, aumentando, consequentemente, sua eficiência fotocatalítica (Hitam; Jalil, 2020).

A utilização de partículas de óxido de zinco como catalisadores passou a ser estudada em virtude das suas propriedades físico-químicas consideradas satisfatórias pelos pesquisadores, tais como: ótimo semicondutor que possui *band gap* na faixa do 3,2 eV e absorção de radiação na faixa do UV. Por fim, ressalta-se que o óxido de zinco está presente em vários setores da cadeia industrial. É possível verificar a presença desse material na composição de pilhas, baterias, telas de cristal líquido, capacitores e células solares. Assim, cresce a preocupação dos pesquisadores com os resíduos gerados a partir da utilização deste material e o destino a ser dado ao mesmo (Boppudi *et al.*, 2023).

Outro material que vem sendo estudado como alternativa aos metais acima relatados é o óxido de cálcio (CaO). Como vantagens, têm-se sua disponibilidade elevada em resíduos de casca de ovo, que são ricos em carbonato de cálcio, que, após processo térmico, pode ser convertido em óxido de cálcio. A sua utilização tem um componente ambiental muito importante, já que contribui com novas rotas para a remediação e gestão ambiental (Ummartyotin; Manuspiya, 2018).

Além disso, o uso de CaO e $Ca(OH)_2$ no tratamento de efluentes é amplamente empregado pela sua capacidade de precipitar metais pesados e neutralizar ácidos. Estudos mostram que esses compostos são eficazes na remoção de poluentes como cromo, sulfatos e a Demanda Química de Oxigênio (DQO) de efluentes industriais, através de um processo de precipitação química em que o ajuste do pH favorece a formação de hidróxidos insolúveis. Por fim, a adição de $Ca(OH)_2$ auxilia na neutralização do pH ácido de efluentes, o que é importante para maximizar a eficiência de remoção de compostos orgânicos e metais pesados (Hossain, Jahan e Ahmed, 2023).

Os catalisadores acima relatados possuem resultados já consolidadas por inúmeros pesquisadores ao redor do mundo. Torna-se necessário agora estudar catalisadores alternativos que tenham produção mais correta do ponto de vista ambiental ou que aproveitem resíduos com alto potencial de oxidação na catálise, como, por exemplo, o aproveitamento do lodo férrico dos processos foto-Fenton (Grassi *et al.*, 2020).

2.3. RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

A radiação ultravioleta (UV) é crucial para alcançar altas eficiências na degradação de compostos orgânicos durante a fotocatálise solar. A ausência de radiação UV resulta em uma queda significativa no desempenho desses processos (Luo *et al.*, 2019).

O Brasil, país tropical que possui altas temperaturas, possui radiação ultravioleta em abundância, o que torna seu uso bastante promissor, não apenas em função da redução de custos

operacionais, mas principalmente por representar uma tecnologia sustentável que respeita as diretrizes ambientais vigentes (Souza *et al.*, 2008).

A grande vantagem da utilização da radiação solar está na sua ampla disponibilidade na região do espectro visível, ampliando a capacidade de ativar catalisadores, já que a maioria destes materiais tem melhor funcionamento nessa região do espectro de luz (Yang *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2019)

Pesquisadores têm explorado o potencial da radiação UV para a remediação de resíduos, visando principalmente a desinfecção e tratamento de poluentes (Yang *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2019; Nogueira *et al.*, 2007; Nasr *et al.*, 2019).

A variação da intensidade da irradiação solar durante o dia e o ano tem forte influência no tempo que o contaminante fica exposto a radiação e deve ser considerada nos processos que utilizam este tipo de energia. Para comprovar esta afirmação, o efeito da intensidade luminosa foi avaliado em diferentes períodos do dia e do ano na cidade de Araraquara, obtendo uma remoção de COT até 40% maior nos dias de verão e as 12:00 horas, quando comparado a outros períodos do ano (Nogueira *et al.*, 2007).

Além disso, Nasr *et al.* (2019) demonstraram que o uso de luz solar para a degradação de acetaminofeno foi mais eficiente do que o uso de luz UV artificial, especialmente em condições de alta intensidade luminosa, como ao meio-dia no verão. Por fim, Nogueira *et al.* (2007) realizaram uma revisão bibliográfica onde foram detalhadas as principais variáveis interferentes dos processos Fenton e foto-Fenton e a radiação ultravioleta foi descrita como um dos principais aspectos a ser avaliado no processo.

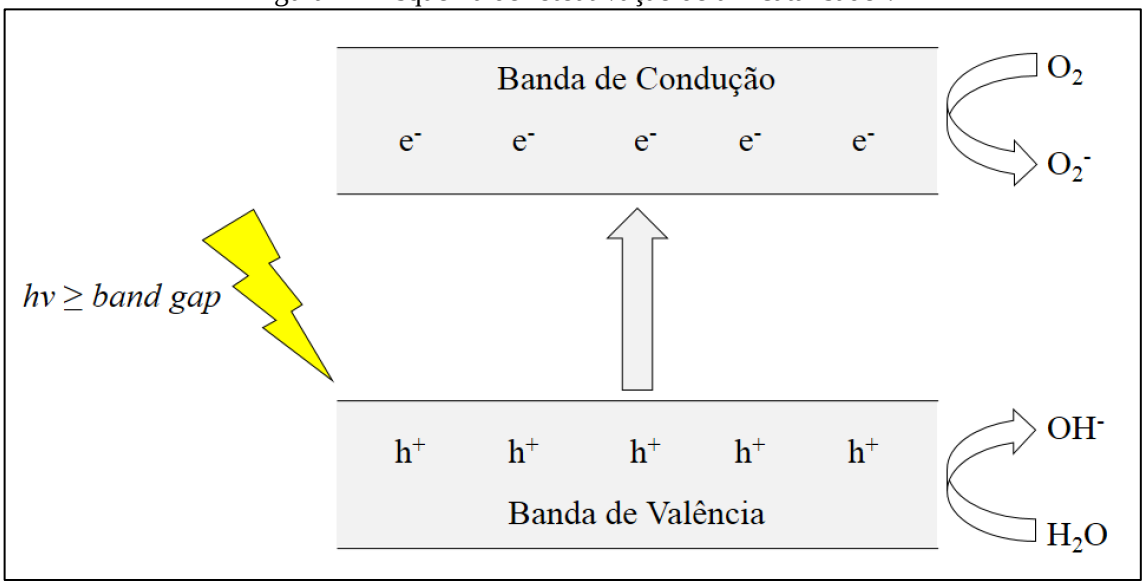
A utilização da radiação solar em processos fotocatalíticos se constitui como alternativa sustentável, já que aproveita uma fonte de energia abundante e renovável para otimizar o processo de geração de radicais hidroxila, que são essenciais para diversas reações químicas, como a degradação de poluentes e a produção de combustíveis solares.

2.4. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA SOLAR

A fotocatálise se constitui como técnica importante de descontaminação de efluentes devido a sua rapidez e eficiência, transformando quimicamente o contaminante devido ao alto poder oxidante dos radicais hidroxila. O processo ocorre a partir da a ativação de um catalisador através da utilização de radiação ultravioleta natural ou artificial, que aumenta a velocidade de reação para se atingir o equilíbrio químico sem sofrerem alteração química (Solanki *et al.*, 2020; Bokare; Choi, 2014).

Neste processo, os fótons do espectro são absorvidos pelo catalisador e convertem a energia proveniente da radiação ultravioleta em energia química devido a energia superior a energia de *band gap*. O processo resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de uma lacuna (h^+) na banda de valência, conforme esquema representado na Figura 1. Essas lacunas mostram potenciais bastante positivos, e ao reagir com moléculas de água ou íons hidroxila podem gerar o radical hidroxila (•OH), que é um forte agente oxidante. Ao final do processo, o catalisador é regenerado e o processo se reinicia (Antonopoulou *et al.*, 2021; Bokare; Choi, 2014).

Figura 1 – Esquema de fotoativação de um catalisador.



Fonte: Adaptado de Viana (2022).

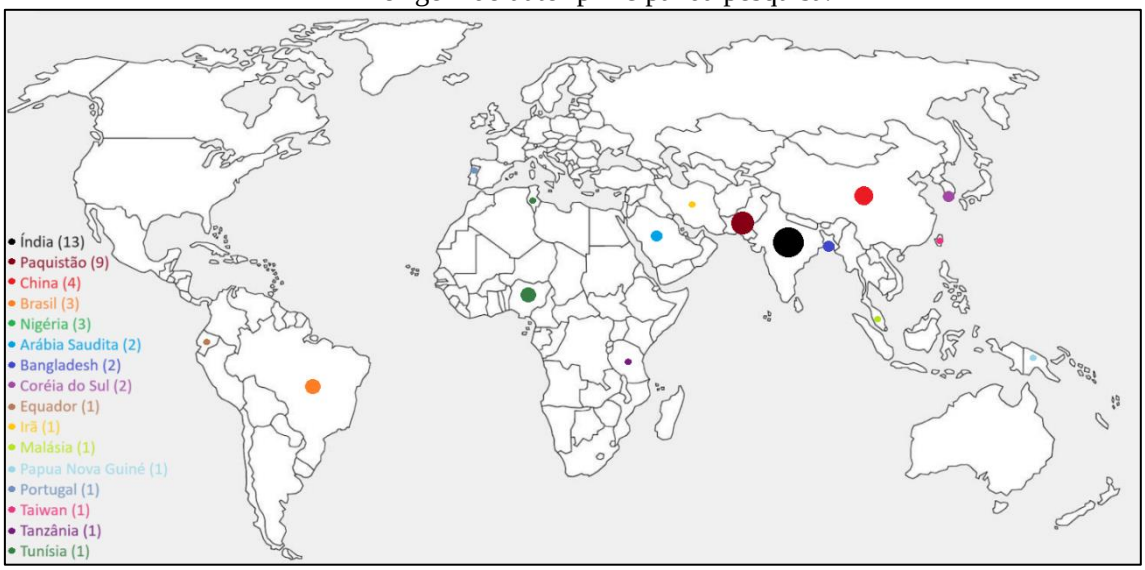
A importância da pesquisa sobre a fotocatálise heterogênea solar se dá pela crescente necessidade de soluções sustentáveis para a degradação de poluentes. Conforme destacado por Heng *et al.* (2021), a utilização de resíduos não purificados como fotocatalisadores heterogêneos, como óxidos de cálcio de cascas de ovo e óxidos de zinco de pilhas pós-consumo, não apenas reduz a quantidade de resíduos descartados inadequadamente, mas também aproveita materiais de baixo custo para aplicações de alto valor.

Para comprovar a necessidade que se existe de maiores estudos a respeito da utilização de resíduos não purificados como catalisadores, foi realizado um estudo bibliométrico utilizando a base de dados da *Science Direct*, onde foi escolhida a *string* de busca *Solar photocatalysis* AND *dyes* AND *effluents* em títulos, resumos e palavras-chaves de artigos de pesquisa publicados entre 2019 e junho de 2024.

A busca retornou 46 artigos, com estudos publicados em diferentes continentes do planeta, evidenciando o interesse mundial em soluções que combinam eficiência fotocatalítica

com sustentabilidade econômica. Na Figura 2 estão apresentados os resultados obtidos de acordo com o país de origem do autor principal.

Figura 2 – Estudo bibliométrico acerca da fotocatálise solar entre 2019-2024 dividido pelo país de origem do autor principal da pesquisa.



Fonte: Autoria própria (2024).

Ao analisar os resultados apresentados na Figura 2, observa-se uma concentração significativa de estudos na Índia, com 13 trabalhos, e no Paquistão, com 9 trabalhos, seguidos pela China com 4. Outros países, como Brasil, Nigéria, Arábia Saudita, Bangladesh e Coreia do Sul, também contribuíram com pesquisas relevantes na área.

Essa distribuição geográfica sugere que regiões com alta incidência de radiação solar estão investindo em tecnologias que utilizam essa fonte de energia abundante para tratar poluentes de maneira eficiente e sustentável (Marcelino *et al.*, 2014).

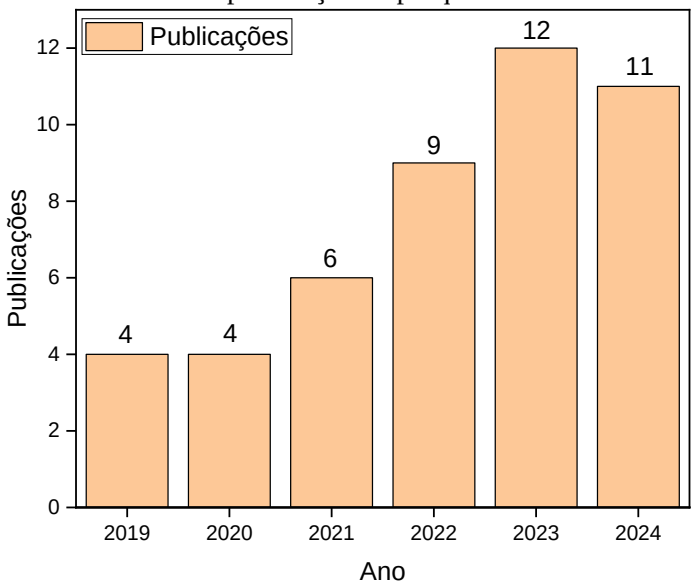
Porém, para se produzir um catalisador eficaz que seja compatível com a radiação solar é necessário que alguns desafios sejam vencidos. A principal dificuldade reside em desenvolver materiais que possam absorver a luz solar de maneira eficiente e utilizar essa energia para promover reações fotocatalíticas com alta eficiência. Além disso, a recombinação de portadores de carga (elétrons e lacunas) continua a ser um problema significativo, pois reduz a eficiência dos catalisadores, principalmente aqueles com estreito *band gap*, ativos na faixa da luz visível (Marcelino *et al.*, 2014; Pandey *et al.*, 2021).

A recombinação de elétrons e lacunas pode influenciar diretamente a eficiência do catalisador. Quando um material semicondutor é excitado pela luz, pares elétron-lacuna são gerados e, se não forem rapidamente separados e utilizados, tendem a se recombinar, liberando energia em forma de calor ao invés de contribuir para as reações fotocatalíticas desejadas. Em materiais com *band gaps* estreitos, essa recombinação tende a ocorrer mais rapidamente devido

à menor separação energética entre a banda de condução e a banda de valência, o que facilita a "reunião" dos pares elétron-lacuna antes que participem das reações de oxidação ou redução na superfície do catalisador (Rahman *et al.*, 2021).

Na Figura 3 estão apresentados os números de trabalhos encontrados de acordo com o ano de publicação do estudo.

Figura 3 – Estudo bibliométrico acerca da fotocatálise solar entre 2019-2024 dividido pelo ano de publicação da pesquisa.



Fonte: Autoria própria (2024).

A análise dos dados bibliométricos mostrados na Figura 3 revela um crescente interesse na pesquisa sobre fotocatálise solar ao longo dos anos, de 2019 a 2024. Este aumento progressivo reflete a intensificação dos esforços de pesquisa na área, impulsionada pela necessidade de desenvolver métodos sustentáveis para a degradação de poluentes em ambientes aquáticos e gasosos. Estudos como o de Maffessoni *et al.* (2021) destacam a eficácia da fotocatálise heterogênea solar na remoção de contaminantes, demonstrando a relevância e a aplicabilidade prática dessa tecnologia.

No entanto, a literatura ainda é relativamente limitada quando se trata da utilização de resíduos não purificados como catalisadores fotocatalíticos. A maioria dos estudos se concentra em materiais sintetizados a partir de matérias primas virgens (ou puras), como $ZnSO_4$ e $CaCO_3$ devido ao controle preciso que esses materiais oferecem sobre a estrutura e a composição, fatores críticos para a eficiência fotocatalítica (Chen *et al.*, 2020).

Essa lacuna sugere a necessidade de mais pesquisas focadas na exploração de resíduos como catalisadores sustentáveis, aproveitando a abundância de resíduos industriais e

agroindustriais para aplicações fotocatalíticas, o que pode promover uma economia circular e reduzir a carga de resíduos no ambiente.

2.5. CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS EFLUENTES TÊXTEIS E CORANTES

De maneira geral, os efluentes provenientes da indústria têxtil apresentam DBO, DQO e coloração elevadas, pH e temperatura variável ao longo do processo e concentração de sólidos suspensos, sais e metais acima dos padrões permitidos. Por isso, é necessário que o monitoramento de todos os parâmetros seja realizado antes do descarte do efluente nos corpos hídricos e que se sejam aplicadas técnicas de tratamento eficazes para a descontaminação desse efluente (Yassen; Scholz, 2019).

Na Tabela 1 é apresentado o resumo de parâmetros físico-químicos de efluentes têxteis utilizados em pesquisas de países de diferentes continentes. É possível verificar uma elevada variabilidade entre os resultados dos parâmetros avaliados.

Tabela 1 – Parâmetros físico-químicos de efluentes têxteis em diferentes países.

Parâmetro	**Resultados**				
Autores	Almazán-Sánchez *et al.* (2016)	Bhuvaneswari *et al.* (2016)	Tomei *et al.* (2016)	Pizato *et al.* (2017)	Bidu *et al.* (2021)
Origem da Pesquisa	México	Índia	Itália	Brasil	Tanzânia
Temperatura (ºC)	28-30	28-29	-	-	28,9-32,8
pH	6,8	8,6-9,2	9,0±0,5	5,15	7,5-11,1
Cor (Pt-Co) (mg/L)	330	-	-	-	231-1810
DBO_5 (mg/L)	344	3880-4400	1017±58	328	125-550
DQO (mg/L)	92,0	1206-1750	9,8±1,3	659	480-3750
Cloretos (mg/L)	338,2	4005-4320	38,6±3,1	362	-
Dureza total (mg/L)	119,2	1750-1900	-	-	-
Turbidez (UNT)	104,7	12,5-16,6	-	37	72,5-450

Fonte: Autoria própria (2024).

A partir dos resultados avaliados, é possível afirmar que, devido a essa variabilidade, efluentes têxteis são difíceis de serem classificados, e assim, torna-se complicado definir um método padrão a ser aplicado no tratamento deste tipo de contaminante (Yassen; Scholz, 2019).

Quando descartados de maneira inadequada, os corantes e produtos químicos provenientes de efluentes têxteis causam riscos à saúde humana e inúmeros impactos ambientais: aumento da toxicidade e da demanda de oxigênio devido ao aumento da matéria

orgânica, além da dificuldade de penetração de luz nos corpos hídricos em virtude da forte coloração que diminui a fotossíntese dos seres aquáticos, entre outros problemas (Queiroz *et al.*, 2019; Lucena, 2021).

A maioria dos corantes são quimicamente estáveis e resistentes à degradação e, por isso, persistem no meio ambiente por muito tempo, dificultando ainda mais seu descarte da maneira que rege a legislação. Diante de tais impactos e da recalcitrância do efluente, destaca-se a relevância e necessidade de estudos e tecnologias de tratamento que visem solucionar a problemática citada (Ramos *et al.*, 2020; Lucena, 2021).

2.6. CORANTE TÊXTIL RUBI GDN

Os corantes têxteis podem ser classificados em várias categorias, incluindo corantes reativos, diretos, dispersos, ácidos, básicos e de enxofre. Cada tipo de corante possui características e aplicações específicas, sendo escolhidos com base na natureza da fibra têxtil e nos requisitos do processo de tingimento. Corantes reativos são amplamente utilizados em tecidos como o algodão devido à sua capacidade de formar ligações covalentes estáveis com este tipo de material, resultando em alta resistência ao desbotamento (Guaratini; Zanoni, 2000).

O Corafix Rubi GDN faz parte da gama de corantes reativos que são conhecidos por seu alto acúmulo e alta fixação. Os corantes reativos apresentam excelente solidez de cor, mantendo as cores vivas e resistentes a lavagens frequentes. Esta característica é particularmente valiosa para tecidos de algodão. Por fim, estes corantes oferecem uma ampla gama de tons, desde cores vivas até tons mais suaves, proporcionando versatilidade na aplicação têxtil (Rahman *et al.*, 2021).

Como pontos negativos, é possível destacar a dificuldade que a fibra de algodão tem para absorver e reter água quando se utiliza corantes reativos, acarretando grande consumo hídrico no processo de lavagem para remover o excesso de corante não fixado, gerando grandes volumes de efluentes coloridos. Além disso, o tratamento de efluentes contendo corantes reativos pode ser complexo e caro, exigindo métodos avançados como oxidação química e processos combinados para remover os corantes residuais de forma eficiente (Fadzli *et al.*, 2022).

O pH ideal para a aplicação de corantes reativos em tecidos geralmente varia dependendo do tipo de corante utilizado. Um valor de pH médio comum para o processo de tingimento com corantes reativos é geralmente neutro, na faixa do pH 7 (Guaratini; Zanoni, 2000). Os corantes da gama GD são capazes de produzir tons profundos e vibrantes. Estes corantes são adequados para processos de tingimento por exaustão, que são métodos comuns

para tingimento de tecidos de algodão, proporcionando uniformidade na cor. O tingimento com Corafix Rubi GDN geralmente ocorre em temperaturas médias de 60°C com um pH controlado entre 6,5 e 7,0 para otimizar a fixação do corante. No entanto, estudos mostram que para o corante Reactive Yellow 14, o pH ótimo é cerca de 5,14, enquanto para Reactive Green é cerca de 9,75 (Karam *et al.*, 2020).

3. CATALISADORES ALTERNATIVOS HETEROGÊNEOS: UMA AVALIAÇÃO BIBLIOMÉTRICA E SISTEMÁTICA DE SUA APLICAÇÃO EM PROCESSOS FOTOCATALÍTICOS SOLARES

3.1. INTRODUÇÃO

A gestão dos resíduos gerados pela atividade humana representa um desafio para o meio ambiente. A maioria dos resíduos, dentre os quais é possível citar os produtos plásticos, resíduos orgânicos e metais, são fabricados para um período de uso limitado, após o qual se tornam resíduos pós-consumo. Quando descartados de forma incorreta, podem causar danos às formas de vida e ao meio ambiente (Chawla *et al.*, 2022).

Neste sentido, pesquisas têm sido desenvolvidas no sentido de se utilizar estes resíduos de maneira eficiente, auxiliando na diminuição do resíduo gerado e diminuindo a pressão pela extração de matérias primas das fontes naturais e inserindo como novo material na cadeia produtiva.

Viana *et al.* (2023) utilizaram pilhas convencionais (SH) e alcalinas (AK) como fonte de matéria-prima para a produção de catalisadores utilizados na degradação fotocatalítica de azul de metileno, resultando em eficiência de remoção de até 72,6% (1,6 g/L de SH e pH 11,2) e 96,6% (1,5 g/L de AK e pH 11,2) em 2 horas de exposição à radiação solar natural. Após as condições de ensaio estarem otimizadas, realizou o procedimento experimental utilizando a pilha alcalina em efluente sintético que combinava três medicamentos (ciprofloxacina, acetaminofeno e carbamazepina), que resultou em eficiências de remoção global na ordem 41,3% (para pH 11,2) e 30,6% (para pH 7).

Montoya-Bautista *et al.* (2019) estudaram a utilização de escórias proveniente da indústria metalúrgica para catálise e fotocatálise. Foi verificado que o resíduo em questão pode ser oriundo de diversos produtos, tais como: aço, ferro, cobre e magnésio. Os autores mencionam inclusive a utilização de sais de ferro como fotocatalisadores de matrizes aquosas no processo conhecido como foto-Fenton muito difundido na literatura.

Yadav *et al.* (2023) estudaram, através de uma revisão bibliográfica, a utilização de materiais oriundos de fontes como: cinzas, biomassa e lodo de processos diversos. Em sua

revisão, são discutidos processos de síntese e aprimoramento destes materiais e potenciais processos que podem ser utilizados para a remediação ambiental de poluentes, tais como: adsorção, fotodegradação e processo de oxidação avançada.

Kumar *et al.* (2023) fizeram uma revisão bibliográfica a respeito da utilização de resíduos agrícolas para produzir nanopartículas catalisadoras com o objetivo de remover poluentes de águas residuais por meio dos processos oxidativos avançados. Um dos resíduos relatados pelos autores é o biochar, composto carbonáceo sintetizado por meio da transformação termoquímica de resíduos florestais, agrícolas e ambientais que é utilizado como catalisador, para digestão anaeróbia e como adubo para correção e controle de nutrientes do solo.

Diante do exposto, a presente pesquisa realizou uma revisão sistemática e bibliométrica a partir de uma metodologia de pesquisa pré-estabelecida com o objetivo de identificar lacunas para a temática de utilização de resíduos como fotocatalisadores.

Os dados apresentados neste capítulo resultaram na publicação do artigo científico intitulado: *Heterogeneous alternative catalysts: A bibliometric and systematic evaluation of their application in solar photocatalytic processes*, publicado na *Environmental Quality Management* (ISSN: 1520-6483) no ano de 2022.

3.2. METODOLOGIA

3.2.1. Revisão bibliométrica e sistemática sobre catalisadores heterogêneos alternativos

O processo metodológico da revisão foi dividido em três etapas para facilitar a compreensão e o processo construtivo. O método utilizado para seleção e análise dos resultados obtidos na pesquisa é o *ProKnow-C* proposto pelo Laboratório de Metodologias Multicritério em Apoio à Decisão (LabMCDA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), que estabelece critérios para a seleção de um portfólio bibliográfico final condizente com a pesquisa realizada.

3.2.2. Seleção do portfólio bibliográfico final

A partir de estudos prévios, definiu-se os eixos temáticos e, posteriormente, as palavras-chaves e uma *string* de busca, ou sejam as condições da pesquisa nas bases de dados selecionadas. A *string* de busca adotada como critério foi: *solar photocatalysis* AND *heterogeneus catalysts* OR *alternative catalysts* AND *effluents*. As bases de dados escolhidas para a aplicação da pesquisa foram: *Web of Science*, *Science Direct* e *Scopus*.

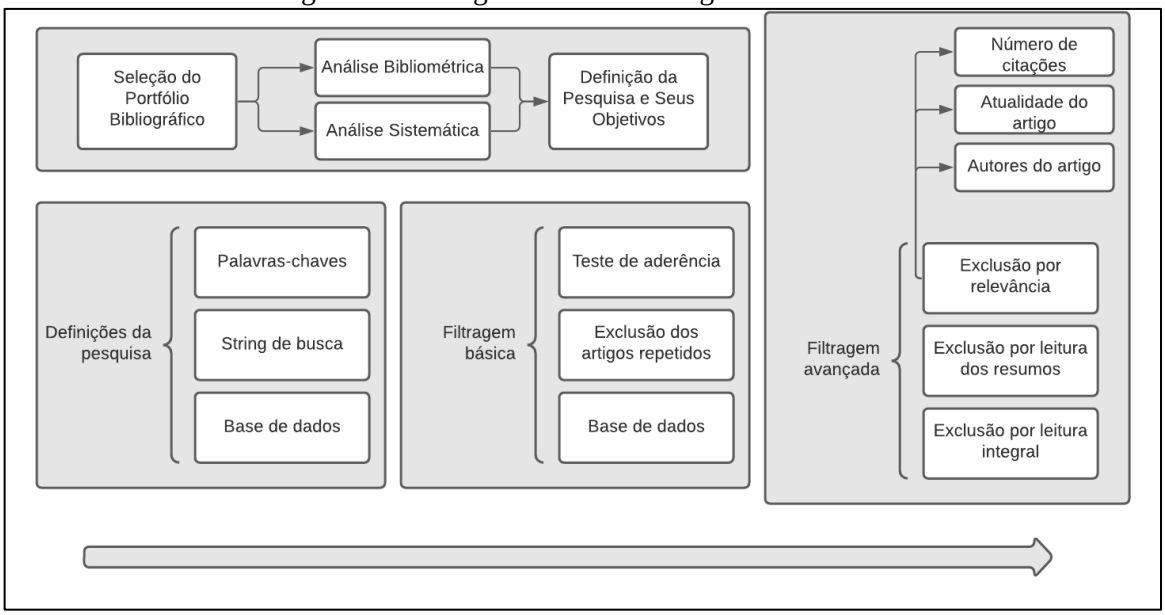
Esta combinação foi pesquisada apenas no título, palavra-chave e resumo dos artigos pulicados nas três bases de dados, separadamente, entre os anos de 2015 e 2020. Tal critério foi

escolhido para eliminar artigos com resultados e tecnologias desatualizadas. Além disso, foram considerados apenas artigos de pesquisa científica, excluindo artigos de revisão ou aqueles publicados em anais de eventos.

Concluída as definições, foi realizada a fase de filtragem básica, que se iniciou com o teste de aderência das palavras-chaves anteriormente definidas. Esse teste tem objetivo de comprovar que as palavras-chaves resultam em artigos na área que se objetiva estudar. Ainda na fase de filtragem básica, foi realizada a filtragem de artigos repetidos e a leitura dos títulos dos artigos a fim de se verificar a relação do mesmo com a pesquisa sobre fotocatálise solar aplicada a catalisadores alternativos.

Por fim, a fase de filtragem avançada foi composta da avaliação da relevância cientifica dos artigos selecionados, onde foi avaliado número de citações e ano de publicação de publicação de todo o portfólio bibliográfico, seguida da exclusão por leitura de resumo e exclusão por leitura integral dos artigos do portfólio. Na Figura 4 está apresentado, de maneira resumida, todo o processo construtivo segundo a metodologia *ProKnow-C* até a definição do portfólio final.

Figura 4 – Fluxograma da metodologia *ProKnow-C*.



Fonte: Autoria própria (2022).

3.2.3. Avaliação bibliométrica do portfólio final e suas referencias

Com base no método *ProKnow-C*, realizou-se a análise bibliométrica no portfólio de artigos selecionados e nas referências desse portfólio após a definição dos critérios de análise, que foram: país de origem do autor principal, ano de publicação da pesquisa e periódico de publicação, com intuito de conhecer as características das publicações na área de fotocatálise

solar empregando catalisadores alternativos e heterogêneos aplicados ao tratamento de efluentes em termos de número de citações e verificar os periódicos com afinidade ao objeto e origem da pesquisa.

3.2.4. Análise sistemática do portfólio final

Uma análise sistêmica do portfólio final foi realizada na terceira etapa. Essa avaliação consistiu na análise do conteúdo do artigo, incluindo a avaliação da metodologia empregada e resultados obtidos a partir de lentes que precedem a definição do portfólio final e auxiliam na comparação dos artigos de um portfólio selecionado.

As lentes tornam mais simples a definição da questão principal da pesquisa, que busca soluções empregando catalisadores alternativos e com eficiência de degradação fotocatalítica comprovada por pesquisas cientificas, identificando, com o auxílio dessas lentes, virtudes e lacunas em cada uma pesquisa avaliada, além de auxiliar na definição de espaços não abordados por pesquisadores (Linhares *et al.*, 2019).

3.3. RESULTADOS

3.3.1. Seleção do portfólio final

O total de artigos obtidos após a definição dos critérios foi de 123 artigos, unificando as três bases de dados investigadas. Na fase de filtragem, com o objetivo de verificar se a pesquisa realizada estava de acordo com o objetivo do trabalho em analisar o uso de catalisadores heterogêneos alternativos nos processos de fotocatálise solar. Após essa filtragem, foram escolhidos, aleatoriamente, dois artigos do portfólio bruto para verificar a aderência dos documentos com a pesquisa. Para tanto, observou-se título, palavras-chaves destes artigos e constatou-se que os artigos estavam, de fato, relacionados a pesquisa.

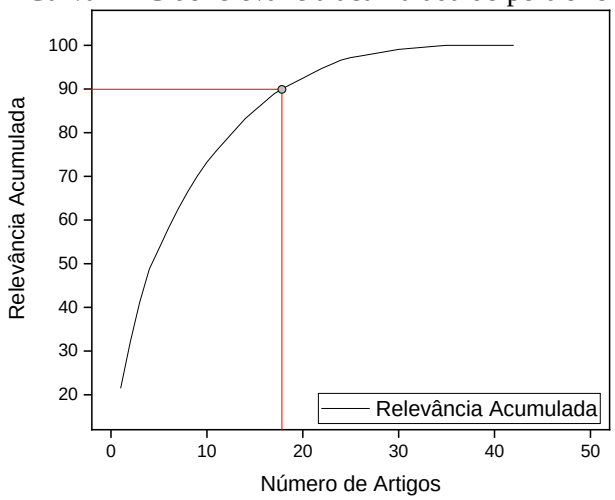
Em seguida realizou-se a eliminação de artigos que se apresentaram em mais de uma base de dados. Para facilitar essa filtragem, o software *Mendeley* foi utilizado porque possui ferramenta específica para essa finalidade. Do total de artigos brutos encontrados, somando as três bases utilizadas, foram eliminados 12 artigos repetidos, obtendo um valor final de 111 artigos brutos e únicos para serem trabalhados.

A próxima etapa realizada foi a leitura dos títulos dos artigos para ser verificado o alinhamento destes quanto ao tema de pesquisa, que aborda a utilização de catalisadores heterogêneos alternativos para o tratamento de efluentes utilizando a fotocatálise solar. Esse filtro fez com que o número de artigos a serem avaliados reduzisse para 42.

Posteriormente, foi realizada a avaliação da relevância cientifica do portfólio bibliográfico final. Para tanto, foi verificado o número de citações no *Google* Acadêmico dos

42 artigos selecionados. O portfólio bibliográfico final obteve 531 citações e, com objetivo de calcular a representatividade acumulada dos artigos, foi construída a curva ABC (Figura 5) onde definiu-se que os artigos presentes no grupo escolhido e avaliado com representatividade de 90% das citações têm sua relevância científica confirmada (Vilela, 2012). Esse percentual acumulado representou um total de 17 artigos com reconhecimento científico confirmado, considerando o número de citações do artigo.

Figura 5 – Curva ABC de relevância acumulada do portfólio bibliográfico.



Os 17 artigos com relevância científica comprovada foram avaliados por meio da leitura do resumo para que fosse comprovada a relação do mesmo com a temática de fotocatálise solar aplicada a catalisadores heterogêneos alternativos. Destes, 11 artigos permaneceram no portfólio bibliográfico, já que os outros artigos não se mostraram relacionados diretamente ao objetivo da pesquisa.

Para o grupo de artigos com relevância cientifica ainda não confirmada, considerou-se dois critérios. O primeiro diz respeito ao ano de publicação do artigo: Se este tiver sido publicado entre 2019 e 2020 (ou seja, com o máximo de dois anos de publicação), este artigo voltaria ao portfólio para posterior avaliação. Foram contabilizados outros 17 artigos nessa situação.

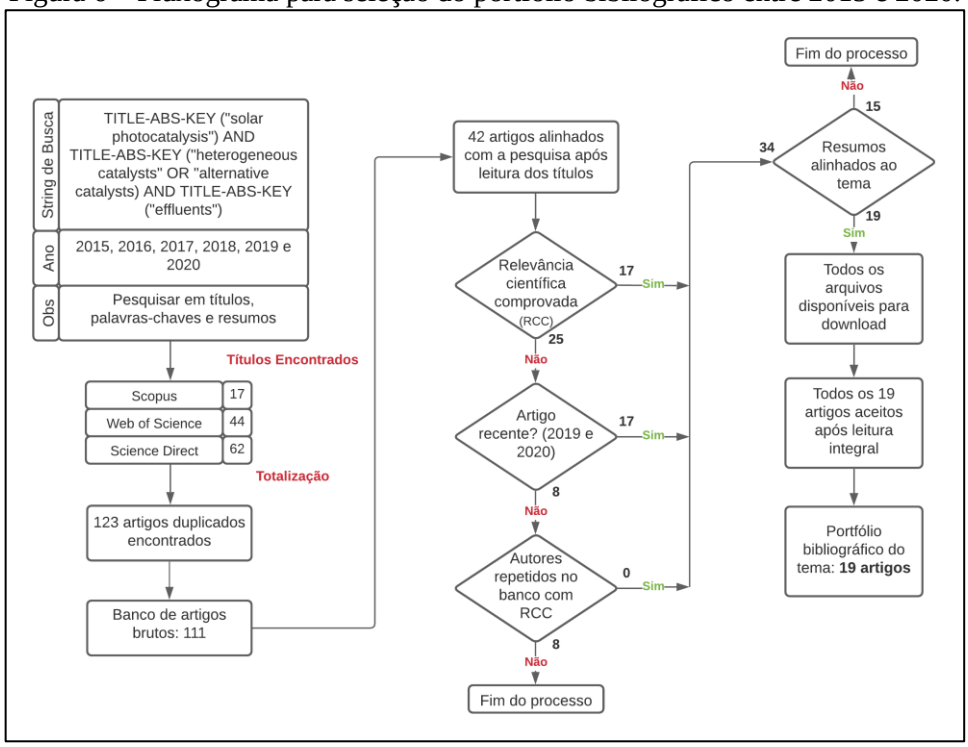
Os artigos que não passaram nesse filtro foram avaliados pelo segundo critério, que considera os autores do artigo: Se algum dos autores dos artigos remanescentes faz parte do banco de autores formados entre os artigos com relevância já confirmada, este seria considerado na avaliação e seguiria para avaliação posterior considerando assim o critério de relevância acumulada (Vilela, 2012). Caso contrário, o artigo é descartado. Nessa etapa, como não houve repetição de autor, todos os artigos que não foram selecionados anteriormente foram descartados.

Os 17 artigos publicados entre 2019 e 2020 e que não passaram no filtro de relevância acumulada também foram avaliados novamente, agora pela leitura do resumo. Além destes, os artigos com relevância científica já confirmada também foram avaliados pela leitura do resumo. Os resumos foram avaliados e, após a leitura, 8 artigos voltaram para o portfólio, totalizando 19 artigos no portfólio bibliográfico final, sendo 11 aceitos pelo filtro de 90% de relevância acumulada das citações do *Google Acadêmico* e 8 artigos foram inseridos devido ao fato de terem sido publicados nos últimos dois anos e estarem alinhados com objetivos desta pesquisa.

Por fim, todos os 19 artigos do portfólio bibliográfico final foram lidos integralmente e decidiu-se pela manutenção de todos no estudo devido a relevância de todos os trabalhos para a pesquisa realizada.

O fluxograma apresentado na Figura 6 descreve, de maneira resumida, o percurso até se obter portfólio bibliográfico final.

Figura 6 – Fluxograma para seleção do portfólio bibliográfico entre 2015 e 2020.



Fonte: Autoria própria (2022).

3.3.2. Avaliação bibliométrica do portfólio final e suas referencias

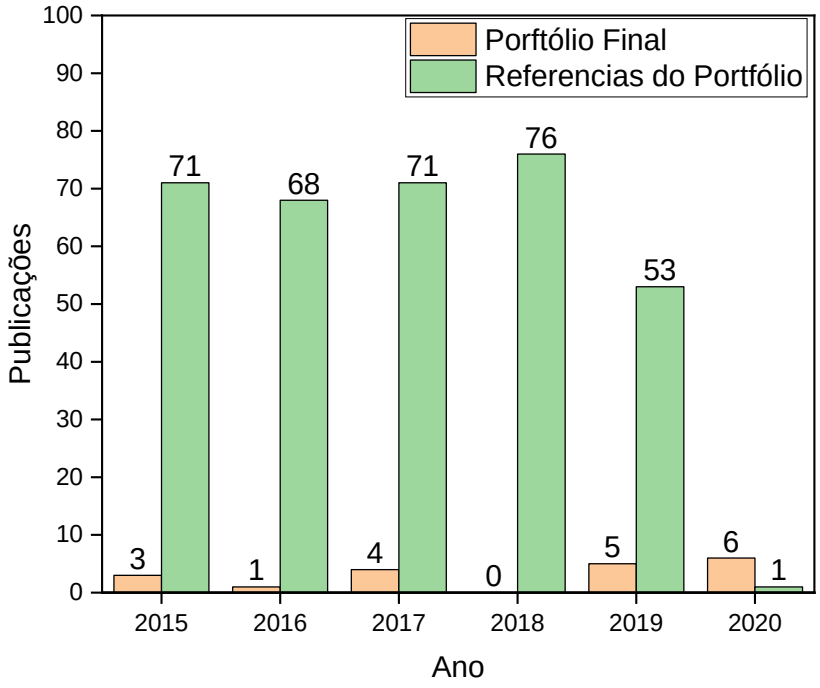
Na presente pesquisa, levou-se em consideração dados relacionados ao país e ano de publicação dos artigos selecionados, bem como das referências de cada um desses artigos.

Na Figura 7 está descrita a evolução temporal de publicações que constam nas referências do portfólio e no próprio portfólio final. No que diz respeito as referências do portfólio para a *string* de busca avaliada, notou-se que a temática é bastante estudada desde

2015, o que resultou em um pico de publicações no ano de 2018. O ano de 2020 apresentou apenas uma publicação já que a avaliação dos resultados ficou restrita ao primeiro semestre do referido ano. Além disso, o contexto de pandemia da COVID-19 encontrado no planeta atrapalhou as pesquisas cientificas e análises laboratoriais (Yanow; Good, 2020).

Em relação às publicações avaliadas no portfólio final (Figura 7), houve estagnação entre 2015 e 2020 entre o ano de publicação dos artigos selecionados. É importante destacar que houve poucos artigos publicados em 2019 e 2020 e selecionados pela metodologia quando comparados aos demais anos do estudo, já que o *ProKnow-C* possui uma etapa de avaliação da relevância cientifica para artigos publicados nos dois últimos anos de avaliação da *string* de busca. Na etapa supracitada, foram publicados 11 artigos, representando 57% do portfólio final. Por fim, ressalta-se que os dados relacionados a 2020 se referem apenas ao primeiro semestre do referido ano.

Figura 7 – Número de publicações por ano nas referências do portfólio e no portfólio final no período de 2015 a 2020.



Na Figura 8 está descrito o número de publicações do portfólio final e das referências deste portfólio setorizado por país de origem do autor e pesquisa. Na Figura 8a que aborda o país de origem dos autores das referências do portfólio, é possível perceber que o Brasil se destaca perante os demais países quando se estuda o uso de catalisadores heterogêneos alternativos aplicado ao tratamento de efluentes por meio da fotocatálise solar.

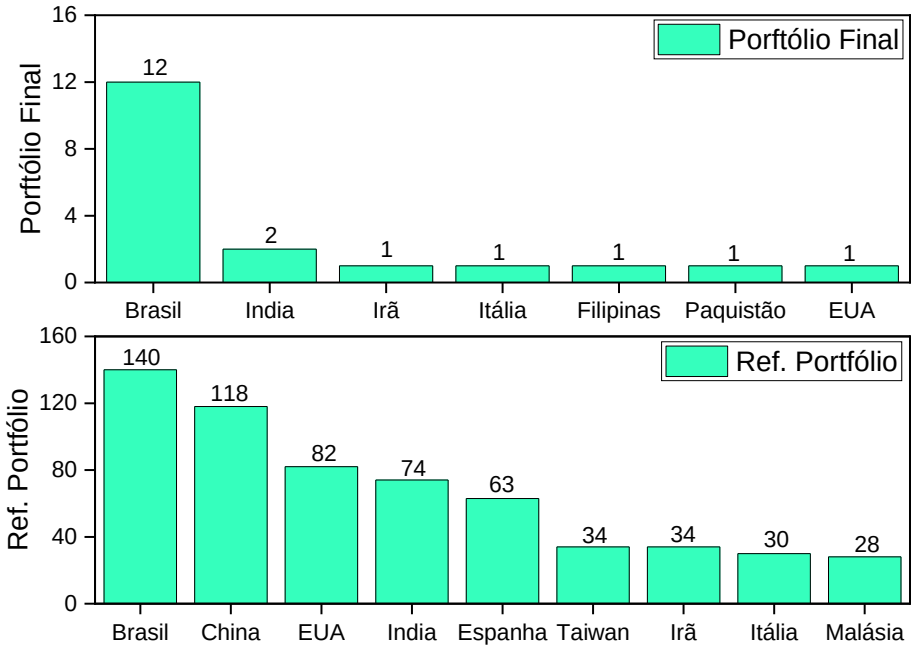
De posse dos resultados apresentados na Figura 8b, foi possível realizar uma avaliação da origem dos artigos do portfólio final e os resultados encontrados corroboram com aqueles encontrados na Figura 8a já que o Brasil também se destaca nessa avaliação. Tal fato deve estar

ligado a necessidade de estudar novas formas de tratamento para poluentes emergentes e disponibilidade de energia renovável para auxiliar no processo, além de potenciais resíduos que podem auxiliar como catalisadores (Marcelino *et al.*, 2014; Oliveira *et al.*, 2019).

A presença pouco representativa de países europeus no levantamento de catalisadores alternativos aplicados a fotocatálise pode estar relacionada ao uso significativo de catalisadores convencionais, como aqueles a base de ferro, óxido de zinco e dióxido de titânio, nos países deste continente (Carbajo *et al.*, 2016; Gutierrez-Mata *et al.*, 2017; Rueda-Marquez *et al.*, 2020).

É provável, que caso a *string* de busca e o objetivo da pesquisa estivessem relacionados aos catalisadores convencionais, o resultado poderia ser bem diferente justamente por causa da experiência de pesquisadores em processos catalíticos utilizando materiais já consagrados na literatura (Gutierrez-Mata *et al.*, 2017).

Figura 8 – Número de publicações por país nas referências do portfólio e no portfólio final no período de 2015 a 2020.



Na Tabela 2 são apresentadas as informações dos cinco artigos com maior número de citação no *Google* Acadêmico. É possível verificar que os artigos listados são aqueles publicados em 2015 e 2017 e que os mesmos, de maneira geral, utilizam catalisadores convencionais bastante relatados na literatura, dentre os quais é possível citar: ZnO, TiO_2 e Nb_2O_5 combinados com materiais alternativos.

Nos artigos do portfólio com publicação mais recente, foi possível verificar que os pesquisadores têm investigado cada vez novos materiais que se combinem com catalisadores

de reconhecida qualidade no tratamento fotocatalítico de compostos e resíduos a fim de potencializar o processo (De Andrade *et al.*, 2020; Grassi *et al.*, 2020; Singh; Garg, 2020).

Tabela 2 – Portfólio bibliográfico selecionado após metodologia *ProKnow-C* no período de 2015 a 2020.

#	Título	Periódico	Ano	Citações
1	Photocatalytic activity of TiO_2, ZnO and Nb_2O_5 applied to degradation of textile wastewater	Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry	2016	56
2	Photocatalytic treatment of metoprolol with B-doped TiO_2: Effect of water matrix, toxicological evaluation and identification of intermediates	Applied Catalysis B: Environmental	2015	49
3	Triclosan degradation by heterogeneous photocatalysis using ZnO immobilized in biopolymer as catalyst	Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry	2017	40
4	Solar photocatalytic application of NbO_2OH as alternative photocatalyst for water treatment	Science of the Total Environment	2017	25
5	Heterogeneous oxidation of the dye Brilliant Green with H_2O_2 catalyzed by supported manganese porphyrins	Journal of Molecular Catalysis A: Chemical	2015	23

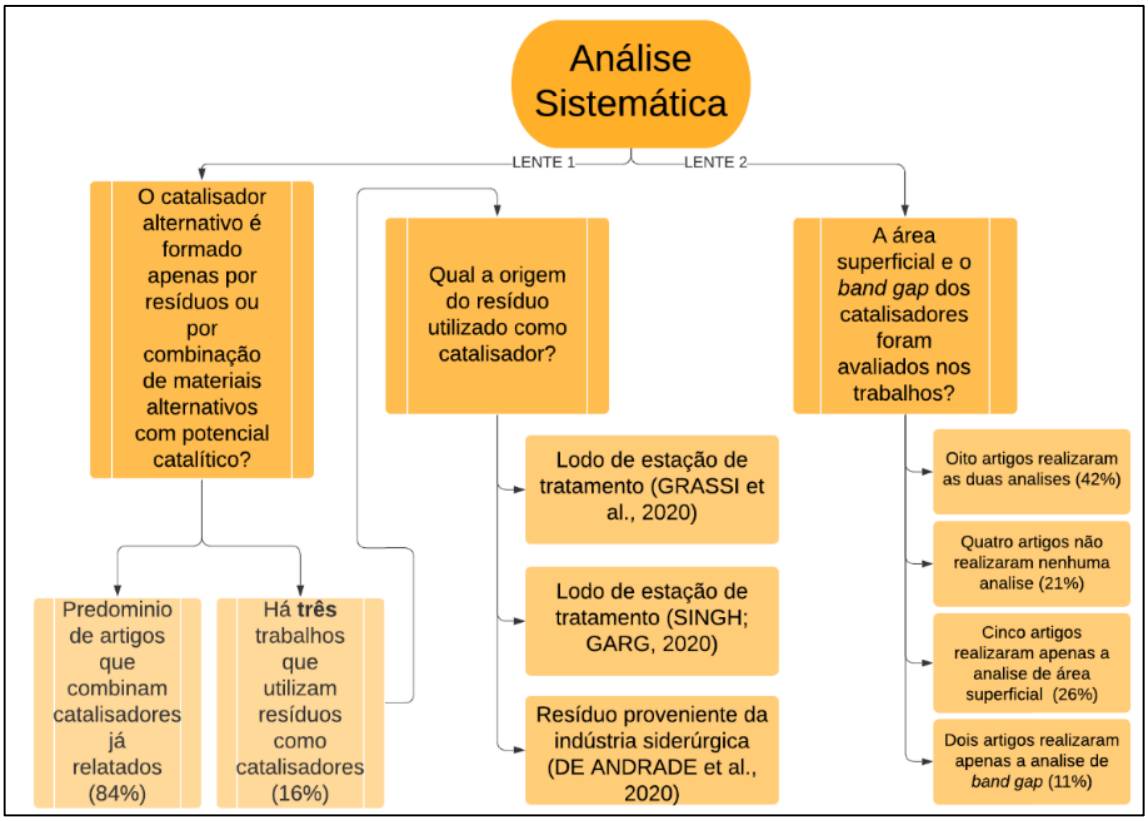
Fonte: Autoria própria (2022).

3.3.3. Análise sistemática do portfólio final.

A partir do portfólio bibliográfico final selecionado para análise sistemática definiu-se as lentes (questões-chaves) de modo a auxiliar na elucidação dos principais questionamentos e lacunas da pesquisa, interessada em obter catalisadores heterogêneos alternativos combinados ou não a resíduos e que tenham potencial de degradar efluentes. Na Figura 9 foi apresentado um quadro ilustrativo com as lentes e as respostas resumidas obtidas a partir da avaliação do portfólio selecionado.

Na lente 1 (Figura 10a), foi questionado se o catalisador alternativo utilizado foi formado apenas de resíduos ou de uma combinação entre resíduos e catalisadores já relatados na literatura. Do total do portfólio avaliado, verificou-se que 84% dos artigos investigados utilizavam catalisadores que combinavam catalisadores e resíduos, restando apenas 16% (3 artigos) que utilizavam resíduos como catalisadores.

Figura 9 – Quadro ilustrativo das etapas da análise sistemática realizada na presente pesquisa.



Fonte: Autoria própria (2024).

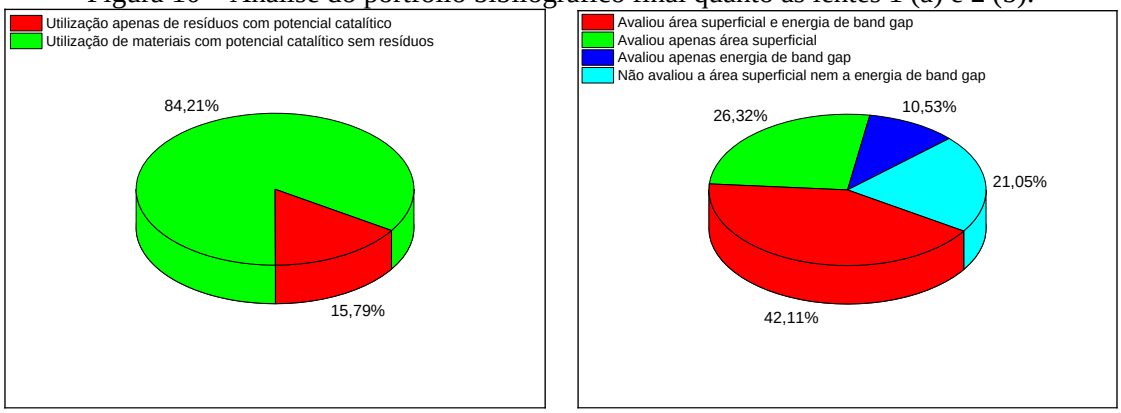
Foi possível verificar que três dos artigos do portfólio final que estão detalhados utilizaram resíduos de indústria siderúrgica e lodo de estação de tratamento como catalisadores. Entre as vantagens informadas pelos autores, destaca-se o aproveitamento de um resíduo que pode ser utilizado em mais de um ciclo reacional e que anteriormente seria destinado a aterros sanitários. Portanto, de maneira concomitante, um efluente é tratado e um resíduo é destinado para uma finalidade específica e ambientalmente correta (Grassi *et al.*, 2020; Singh; Garg, 2020).

Em comum, os três trabalhos utilizam resíduos ricos em ferro, material com reconhecido potencial catalítico (De Andrade *et al.*, 2020; Grassi *et al.*, 2020; Singh; Garg, 2020). A quantidade de estudos que utilizam resíduos como catalisadores foi considerada uma lacuna, pois verificou-se que utilização desse tipo de composto na forma de catalisador possui espaço para crescimento entre os pesquisadores e pode ser tema de futuros trabalhos. Além disso, dois dos três estudos que utilizaram resíduos como catalisadores tiveram etapas adicionais visando o melhoramento do material a ser utilizado como catalisador. Singh e Garg (2020) utilizaram lodo rico em ferro de estação de tratamento de efluentes (ETE) de uma siderúrgica foi submetido a lavagem ácida seguida de calcinação antes de ser usado como catalisador. De Andrade *et al.* (2020) também utilizaram uma lavagem ácida como parte da preparação do

material a ser utilizado em seus estudos de fotocatálise. A lente 2 (Figura 10b) da análise sistemática buscou verificar se a área superficial e o *band gap* do catalisador foram abordados nos trabalhos do portfólio bibliográfico considerando que a área superficial possibilita verificar a atividade catalítica de um semicondutor, em que áreas superficiais maiores podem estar relacionadas a materiais insolúveis, o que favorece a separação dos produtos envolvidos e o reuso do catalisador (Mourão *et al.*, 2009). Já o cálculo da energia de *band gap* é importante para avaliar a capacidade eletrônica do catalisador (Tran; Blaha, 2017).

Cerca de 42% dos trabalhos listados no portfólio final realizaram as duas análises (corresponde a 8 artigos), enquanto 21% não realizou nenhuma das duas análises. Em 26% dos artigos, foi realizada apenas a análise de área superficial e em 11% do portfólio bibliográfico final (2 artigos), avaliou-se apenas a energia de *band gap* dos catalisadores.

Figura 10 – Análise do portfólio bibliográfico final quanto as lentes 1 (a) e 2 (b).



Uma lacuna verificada está relacionada a estudos mais detalhados de área superficial e avaliação do *band gap* do catalisador para entender a formação e composição de um material, principalmente nos casos de materiais inovadores e pouco estudados, o que potencializou a análise destes parâmetros para os resíduos em estudo nesta pesquisa.

Diante do exposto, verifica-se que a utilização de fotocatalisadores alternativos sem purificação é um tema ainda pouco explorado na literatura e que pode impactar positivamente ao meio ambiente e economia circular.

4. CARACTERIZAÇÃO MORFOESTRUTURAL DOS PRODUTOS SINTETIZADOS PELO TRATAMENTO TÉRMICO DOS RESÍDUOS NÃO PURIFICADOS UTILIZADOS COMO CATALISADORES

4.1. TERMOGRAVIMETRIA

Na termogravimetria, os resíduos foram submetidos a temperaturas que variaram de 30 a 1.020 ºC, com taxa de aquecimento programada em 10 ºC/min, fluxo de nitrogênio de 100 mL/min em equipamento da TA Instruments (modelo Discovery SDT650) com o intuito de

avaliar a perda de massa em relação ao aumento da temperatura e ser possível definir a temperatura de estabilidade do sólido. A análise foi realizada no Laboratório de Materiais e Química Ambiental (LabMaQ) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

4.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Para a identificação das fases cristalinas presentes nos produtos obtidos após o tratamento térmico dos resíduos, foi realizada a difratometria de raios X no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da Universidade Federal de Campina Grande.

Utilizou-se um difratômetro de raios X da BRUKER (modelo D2 PHASER), operando com tubo de alvo de cobre a uma tensão de 30,0 kV e 10,0 mA de corrente e fonte de radiação monocromática Cu Kα de λ =1,54°. As medidas varreram a faixa entre 20° e 90° (2θ). Para identificação das fases, utilizou-se o programa HighScore Plus da PANanalytical e acessou o banco de dados ICDD.

A cristalinidade foi determinada a partir da razão entre a área integrada do pico referente à fase cristalina e a área referente à fração amorfa. O tamanho médio de cristalito foi calculado a partir da linha de alargamento de raios X (d311) através da deconvolução da linha de difração secundária do silício policristalino (utilizado como padrão) fazendo-se uso da Equação de Scherrer (Equação 1) (Sekar; Halliyal, 1998).

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad \text{Equação 1}$$

Sendo k o coeficiente de forma do ponto da rede recíproca (0,9), λ o comprimento de onda da radiação a ser utilizada (1,54Å), β a largura à meia altura do pico (FWHM) e θ o ângulo de difração. A cristalinidade e o tamanho médio de cristalito foram obtidos por meio do *software* DIFFRAC.EVA.

4.3. DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

A distribuição granulométrica foi obtida pelo método de difração de raios laser via seco, através de um granulômetro CILAS 1090, para uma medida da distribuição do material em um faixa de tamanho entre 0,1 µm e 500 µm. A cuba de coleta e transporte do material opera por meio de vibração, com frequência de 55 Hz e amplitude de 55%. A análise foi realizada no Laboratório de Materiais Metálicos (LAMAM) da UFPB. A partir desta análise, também foi possível calcular o D_{50}, que corresponde à abertura da peneira em µm onde passa 50% do material, e o $D_{Médio}$, que corresponde ao diâmetro médio do material até atingir 100% do passante acumulado.

4.4. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

Os espectros de absorção dos produtos foram obtidos na região do infravermelho médio na faixa de 400 – 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1}. As amostras foram diluídas em KBr numa concentração de aproximadamente 1% em peso. O material obtido foi homogeneizado, prensado hidraulicamente e as pastilhas foram analisadas no espectrômetro SHIMADZU IRTracer-100 do Laboratório de Síntese e Caracterização de Filmes Finos (LabFilm) da UFPB.

4.5. CÁLCULO DO *BAND GAP*

O cálculo do *band gap* a partir da espectrofotometria na região do UV-Visível do CaO e do ZnO foi obtido utilizando um espectrofotômetro SHIMADZU (modelo UV-2600) com esfera integradora do Laboratório de Filmes Finos (LabFilm) da UFPB, que realizou varredura no intervalo de 200 a 1400 nm, obtendo espectros da percentagem de absorbância e reflectância em função do comprimento de onda.

Inicialmente o espectrofotômetro foi zerado utilizando-se uma pastilha de carbonato de cálcio ($CaCO_3$). O catalisador foi colocado em porta amostra de formato cilíndrico com um dos lados em vidro e que foi previamente lavado com álcool isopropílico 70% para se retirar impurezas. Posteriormente, procedeu-se com a análise.

A energia de *band gap* dos produtos estudados foi calculada a partir da espectroscopia de reflectância difusa em temperatura ambiente utilizando a análise de Kubelka-Munk (K-M) pelo método direto (Muzakki *et al.*, 2016). A equação de Kubelka-Munk está descrita abaixo (Equação 2) (Morales *et al.*, 2007).

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = F(R_\infty) \qquad \text{Equação 2}$$

Sendo S o coeficiente de espalhamento da função K-M, K o coeficiente de absorção da função K-M, F(R∞) é a função K-M e R∞ é a razão $R_{amostra}/R_{padrão}$.

4.6. ÁREA ESPECÍFICA E ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE N_2 A 77 K

A medida de área superficial e as isotermas de adsorção e dessorção pelo método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Brunauer, Emmett, Teller (BET) foram realizadas no LabSMaC/UFCG utilizando um equipamento da marca Quantachrome Instruments, modelo Nova 3200. Esta técnica também foi usada para determinar o tamanho

médio de aglomerados de partículas (diâmetro esférico equivalente) por meio da Equação de Reed (Equação 3) (Reed, 1996).

$$D_{BET} = \frac{6}{S_{BET} * \rho} \qquad \text{Equação 3}$$

Em que o D_{BET} é diâmetro médio equivalente (nm), S_{BET} é área superficial determinada pelo método BET (m^2/g), ρ é densidade teórica (g/cm^3) e 6 é um fator calculado experimentalmente e adotado para partículas de formato esférico e sem rugosidade. O diâmetro médio superficial é importante para caracterizar materiais como os materiais adsorventes e catalisadores sólidos. O volume de poro e o diâmetro de poro foram determinados pela teoria desenvolvida por Barret, Joyner e Halenda (BJH).

Para obtenção das isotermas de adsorção e dessorção, foram construídos gráficos relacionando a pressão relativa (P/P_0) e a quantidade de gás adsorvido com tratamento prévio sob vácuo.

4.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A análise morfológica dos materiais estudados através da microscopia eletrônica de varredura foi obtida por meio de um equipamento da Tescan, modelo MIRA3, equipado com um campo de emissão (MEV-FEG) e com Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) da Oxford Instruments (modelo ULTIM MAX 65). O *software* utilizado na obtenção dos elementos químicos das amostras através do EDS foi o AZtec 6.0 HF2. As análises foram realizadas no Núcleo de Estudos e Pesquisas em Materiais (NEPEM/UFPB). A tensão utilizada nas micrografias foi de 15 kV e foram tomadas ampliações de até 20 mil vezes.

Os catalisadores passaram, inicialmente, por um processo de secagem e, após este período, foram metalizadas por um filme de ouro através de uma técnica de deposição de íons (Sputter Coater) utilizando um metalizador da EMITECH, modelo K550X.

4.8. AVALIAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO DOS RESÍDUOS

O procedimento para a análise do pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) consistiu em adicionar 50 mg dos materiais estudados (CaO e ZnO) em 50 mL de NaCl 0,1 mol/L no pH desejado, sob 11 diferentes condições de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), ajustados com soluções de HCl ou NaOH 0,1 mol/L, conforme Viana (2022).

Após 24 h de equilíbrio em mesa agitadora, sob agitação de 100 rpm, a 25 ºC, as soluções foram filtradas e o pH final da solução anotado. O pH_{PCZ} correspondeu à faixa na qual o pH final se manteve constante independentemente do pH inicial (Giacomni *et al.*, 2017; Bakatula *et al.*, 2018).

5. DAS CASCAS DE OVO DE GALINACEOS PÓS-CONSUMO À SINTESE DE CaO: ANÁLISE DA CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO NO FOTOTRATAMENTO SOLAR DE CORANTES

5.1. INTRODUÇÃO

Os catalisadores heterogêneos vêm sendo estudados devido a sua rápida separação após a reação catalítica, disponibilidade elevada, possibilidade de reutilização, além de custos menores e fácil manuseio e operação (Dantas *et al.*, 2020).

As tentativas de encontrar usos alternativos para resíduos, sejam eles domésticos ou industriais ainda são recentes, mas têm sido relatadas na literatura (Nasrollahzadeh; Sajadi; Hatamifard, 2016; Asgari *et al.*, 2019).

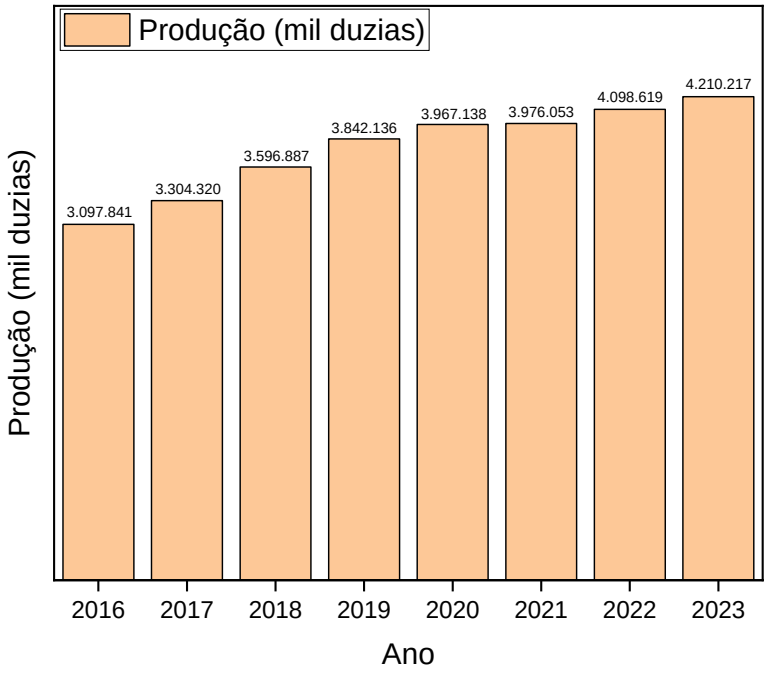
Nasrollahzadeh, Sajadi e Hatamifard (2016) estudaram a síntese de um nanocompósito formado por cobre, óxido de ferro (Fe_3O_4) e casca de ovo e obtiveram um catalisador que foi avaliado com sucesso na redução de corantes, como: laranja de metila, azul de metileno, vermelho do Congo e rodamina B em água a temperatura ambiente. Os melhores resultados foram observados na degradação do corante azul de metileno (MB), onde o nanocompósito formado por cobre e casca de ovo foi degradado em apenas 10 segundos usando uma concentração de 3,1 x 10^{-5} M de MB, com 5,0 mg do catalisador e presença de $NaBH_4$ (borohidreto de sódio) a 5,3 x 10^{-3} M. O borohidreto de sódio atua como agente redutor no processo de degradação dos corantes. Os catalisadores puderam ser removidos do meio reacional com auxílio de centrifugação e ima externo e reutilizado em mais de uma reação.

Asgari *et al.* (2019) estudaram a aplicação de ozonização catalítica em efluente de indústria têxtil utilizando pó da casca do ovo associado a carbono dopado com óxido de magnésio. Os resultados foram promissores (78% de remoção de COT em 10 minutos), porém, há de se destacar que há uma combinação de materiais para potencializar o poder de remoção do catalisador.

Neste sentido, a utilização da casca do ovo, resíduo gerado pela população em virtude do seu consumo diário, pode ser interessante, já que o resíduo é rico em óxido de cálcio, sua utilização minimiza impactos ambientais e o resíduo gerado possui baixo custo.

Com base nos dados do IBGE (Figura 11), foi possível observar que a produção de ovos de galináceos no Brasil vem crescendo desde 2016, com um incremento de 27,5% no período de cinco anos avaliados pelo IBGE. O ovo de galinha está entre os alimentos mais consumidos do mundo e possui alto valor proteico associado a baixo valor financeiro quando comparado a outras proteínas animais (Pinto, 2021).

Figura 11 – Produção nacional de ovos no período 2016-2023.



Fonte: Produção de Ovos de Galinha (POG) (IBGE, 2023).

A casca do ovo de galináceos pode ser definida como uma cerâmica natural e porosa, desenvolvida de forma a resistir aos desafios físicos e patógenos do ambiente externo ao corpo da galinha, resultado de uma deposição sequencial de diferentes camadas em torno da albumina. Além disso, serve como fonte de nutrientes (principalmente cálcio) para o embrião em desenvolvimento (Laca *et al.*, 2017; Ketta; Tumová, 2016).

O principal componente inorgânico da casca do ovo é o carbonato de cálcio ($CaCO_3$), que corresponde a 94% do material, mas é possível encontrar traços de carbonato de magnésio ($MgCO_3$) (1%) e fosfato de cálcio ($Ca_3(PO_4)_2$) (1%), além de 4% de matéria orgânica (Abdullah *et al.*, 2017; Rodrigues; Ávila, 2017). Além dos componentes já citados, outros compostos minerais podem ser encontrados em níveis traços, como estrôncio (Sr), ferro (Fe) e selênio (Se). O cálcio encontrado neste subproduto apresenta alta biodisponibilidade, sendo verificada em animais e humanos (Milbradt *et al.*, 2015).

A casca é uma parte pouco utilizada na alimentação humana e, por isso, uma elevada quantidade de cascas são descartadas como lixo. Em alguns países, entretanto, as cascas não são aceitas em aterros sanitários devido a sua membrana proteica que pode ser aproveitada (Leite *et al.*, 2017). Para o melhor aproveitamento dos resíduos da casca do ovo, diversas pesquisas têm sido realizadas no sentido de dar um destino útil a esse material (Sree *et al.*, 2020; Nath; Biswas; Pal, 2023).

Uma das alternativas já estudadas por Pinto (2021) seria a aplicação destes resíduos como matéria prima, na síntese de CaO, para ser utilizado como catalisador para produção de biodiesel. Sree *et al.* (2020) estudaram a síntese de nanopartículas de óxido de cálcio a partir da casca do ovo e testaram sua eficiência fotocatalítica na degradação dos corantes azul de metileno (MB) e azul de toluidina (TB). Os resultados indicam que o CaO sintetizado a partir de cascas de ovo foi altamente eficaz (95% de eficiência) na degradação de dois corantes modelo em um curto período de radiação (MB em 15 minutos e TB em 10 minutos).

Por fim, resultados positivos foram relatados por Nath, Biswas e Pal (2023), ao estudar o pó da casca do ovo na degradação do corante violeta cristalino em meio aquoso na presença de H_2O_2 à temperatura ambiente. Com uma dose de 10 g/L de pó da casca do ovo, foi alcançada uma remoção de 91% do corante (concentração inicial: 10 mg/L) em 60 minutos.

Os resultados indicam que o pó da casca de ovo pode ser efetivamente utilizado como catalisador para a degradação do corante violeta cristalino em meio aquoso na presença de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), alcançando uma remoção significativa do corante em um curto período de tempo e com uma boa reutilização do catalisador, provando que esses resíduos podem potencializar o processo fotocatalítico a custos baixos, mas ainda não identificou-se trabalhos utilizando esse resíduo sintetizado em temperaturas diferentes visando obter um fotocatalisador a base de CaO, o que motivou essa etapa da presente pesquisa.

O uso de CaO em processos de fotocatálise enfrenta desafios devido à sua instabilidade e rápida degradação, especialmente quando exposto a condições reativas ou ambientes úmidos, o que limita sua eficácia a longo prazo. A adição de dopantes, como o lantânio, tem sido investigada para aumentar a durabilidade do CaO, como demonstrado em estudos que mostraram a melhora na resistência do material ao fotocatalisar efluentes industriais (Ghazali *et al.*, 2019).

5.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.2.1. Preparação do material a base de CaO

O processo de calcinação da casca do ovo de galináceos teve início com a etapa de lavagem das cascas de ovos em água corrente (Vieira *et al.*, 2017). O objetivo desta etapa inicial foi remover impurezas e a membrana presente na casca de ovo. Após a lavagem, as cascas de ovos foram submetidas a secagem em estufa a 100 ºC por duas horas para a remoção do excesso de água (Panagiotou *et al.*, 2018; Goli; Sahu, 2018).

Posteriormente, as cascas de ovos secas foram trituradas em liquidificador e almofariz com pistilo (Vieira *et al.*, 2017; Goli; Sahu, 2018). Após a trituração, as cascas de ovos, em forma de pó fino foram peneiradas em malha Mesh 200 TY.

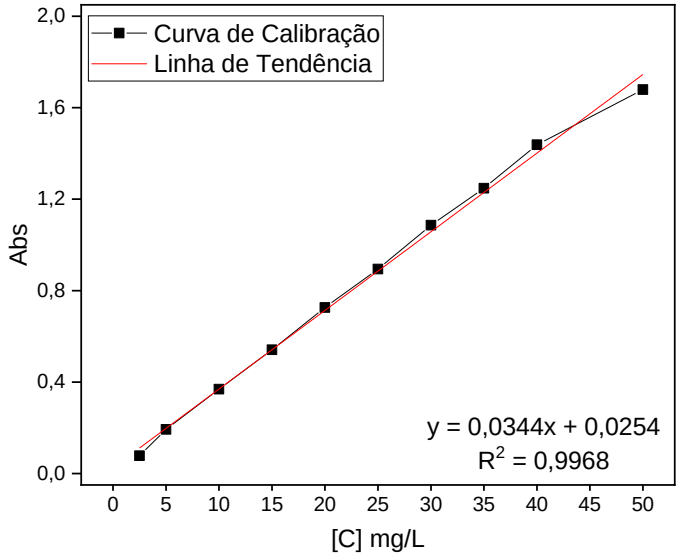
Por fim, o material foi submetido a calcinação em forno mufla sob temperaturas de 600 e 900 ºC por duas horas, conforme pesquisa bibliográfica prévia (Pavlovic *et al.*, 2020; Gollakota *et al.*, 2019; Goli; Sahu, 2018).

5.2.2. Influência da temperatura de calcinação do material a base de CaO na remoção do corante Rubi GDN

Esta etapa foi realizada com o intuito de se avaliar, para fins de fotocatálise, o comportamento do CaO em diferentes temperaturas de calcinação. Para tanto, foi realizada uma cinética de remoção em mesa agitadora que durou 120 minutos com o CaO calcinado em 600, 700, 800 e 900 ºC, conforme Pinto (2021). A molécula modelo utilizada foi o corante Rubi GDN, um dos corantes utilizado em uma indústria têxtil da região metropolitana de João Pessoa. A concentração do corante adotada foi de 20 mg/L (Ahmadi *et al.*, 2022). O pH inicial foi 7,50 que é o pH natural do corante, já que o objetivo foi minimizar modificações. A concentração do CaO foi de 1,0 g/L (Sree *et al.*, 2020) e a radiação solar média do experimento foi de 937,60 W/m^2, conforme dados fornecidos pela estação meteorológica do Centro de Energias Alternativas e Renováveis (CEAR) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

Após a reação, as amostras coletadas foram centrifugadas sob rotação de 3.000 rpm em centrífuga da Centribio. Posteriormente, utilizando o espectrofotômetro da Shimadzu (modelo UV-1280), avaliou-se a descoloração do corante por meio de curva de calibração no comprimento de onda de 525 nm, pico de absorbância, conforme Figura 12.

Figura 12 – Curva de calibração do corante Rubi GDN.



Com isso, foi verificado qual experimento estudado apresentou a melhor remoção de cor, em termos percentuais, em relação a concentração inicial do corante.

5.2.3. Planejamento fatorial DCCR 2^2 do CaO na remoção de cor do corante Rubi GDN

Os testes fotocatalíticos foram realizados com o CaO calcinado a 900 ºC para avaliar a influência do pH e concentração do corante no processo fotocatalítico solar na remoção de cor do corante Rubi GDN, conforme Tabela 4.

Para tanto, foram realizados dois planejamentos fatoriais 2^2 do tipo DCCR com ponto central replicado por cinco vezes conforme Tabela 3, que detalha os níveis e valores de concentração empregados nos experimentos.

Tabela 3 – Variáveis e níveis do planejamento fatorial 2^2 com corante têxtil Rubi GDN e CaO.

VARIÁVEIS	NÍVEIS				
	Axial (-1,41)	Inferior (-)	Central (0)	Superior (+)	Axial (+1,41)
pH	2,76	4	7	10	11,24
Corante (mg/L)	11,60	15,00	20,00	25,00	28,41

A concentração do material foi fixada em 1,0 g/L de CaO (Sree *et al.*, 2020) e o tempo de reação foi de 120 minutos de adsorção no escuro e, posteriormente, mais 120 minutos de exposição à radiação solar em um dia diferente. Na Tabela 4 são apresentadas as combinações detalhadas na matriz de ensaios.

Tabela 4 – Matriz de ensaios do planejamento fatorial 2^2 com corante têxtil Rubi GDN e CaO.

Ensaios	pH	Corante	pH	Corante (mg/L)
1	-	-	4,00	15,00
2	-	+	4,00	25,00
3	+	-	10,00	15,00
4	+	+	10,00	25,00
5	-1,41	0	2,76	20,00
6	1,41	0	11,24	20,00
7	0	-1,41	7,00	11,60
8	0	1,41	7,00	28,41
9	0	0	7,00	20,00
10	0	0	7,00	20,00
11	0	0	7,00	20,00
12	0	0	7,00	20,00
13	0	0	7,00	20,00

O experimento foi realizado em uma mesa agitadora com rotação orbital (marca TECNAL). Em cada erlenmeyer foram adicionados 70 mL da solução do corante têxtil Rubi GDN. A radiação solar média do experimento foi de 872,49 W/m^2 para o teste com CaO calcinado 900 ºC. Os dados de radiação foram obtidos por meio de radiômetro da Ammonit

(modelo Si-V-10TC) fornecidos pela estação meteorológica do CEAR-UFPB. Na Figura 13 foi apresentado o registro fotográfico do experimento em andamento.

Figura 13 – Registro fotográfico do experimento em andamento.

Fonte: Autoria própria (2024)

Após a reação, as amostras coletadas foram centrifugadas sob rotação de 3.000 rpm em centrífuga da Centribio de forma a garantir que o efluente não transborde do becker. Posteriormente, procedeu-se com a avaliação do corante utilizando como base a remoção de cor por meio de curva de calibração (Figura 12) no comprimento de onda de 525 nm utilizando o espectrofotômetro da Shimadzu (modelo UV-1280).

5.3. RESULTADOS

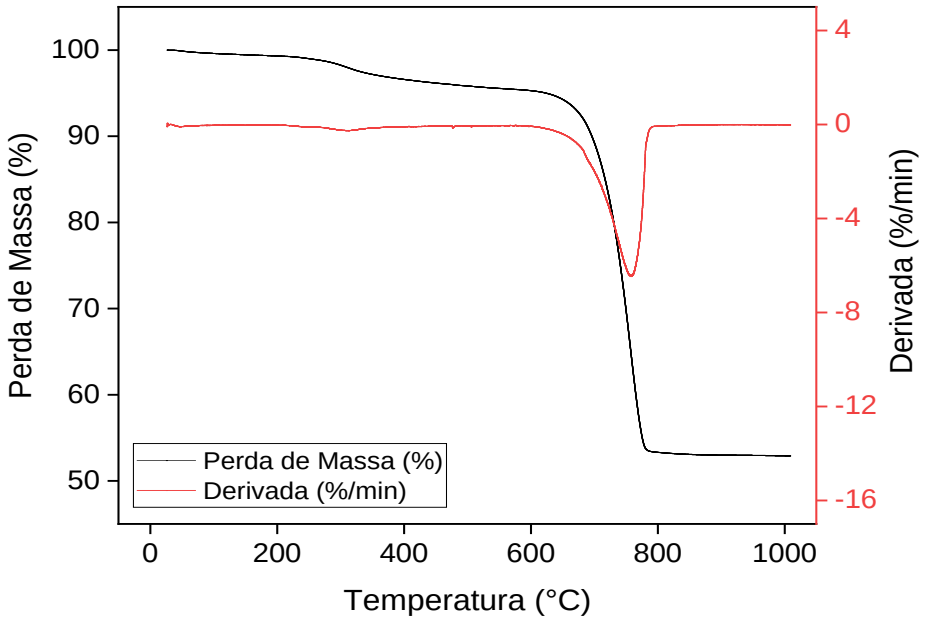
5.3.1. Caracterização dos produtos sintetizados pelo tratamento térmico dos resíduos à base de CaO

5.3.1.1. Termogravimetria

Os resultados da termogravimetria e da sua respectiva derivada (TG/DTG) para o pó de casca de ovo estão ilustrados na Figura 14.

Há uma perda de massa de 5,5% até a temperatura de 650 ºC, o que indica que o material é estável em altas temperaturas. A partir desta temperatura, ocorre uma perda significativa de massa de 41%. A partir de 780 ºC, verifica-se a estabilidade térmica da casca do ovo, com uma perda total de 46,5% entre as temperaturas supracitadas.

Figura 14 – TG e DTG do pó de casca de ovo.



Os resultados obtidos corroboram com aqueles verificados por Sá *et al.* (2018), que avaliaram amostras de casca de ovo *in natura* em atmosfera e verificaram comportamento semelhante ao encontrado na presente pesquisa, justificando que a perda inicial de 3,3% na faixa de 50 a 570 ºC estava relacionada a moléculas de H_2O adsorvidas na superfície da casca. Entre 570 e 780 ºC, ocorreu uma perda de massa de 46% devido a liberação de CO_2 da decomposição do carbonato de cálcio ($CaCO_3$). O material restante após a termogravimetria corresponde a cinzas e materiais inorgânicos, principalmente óxido de cálcio decorrente da decomposição do $CaCO_3$.

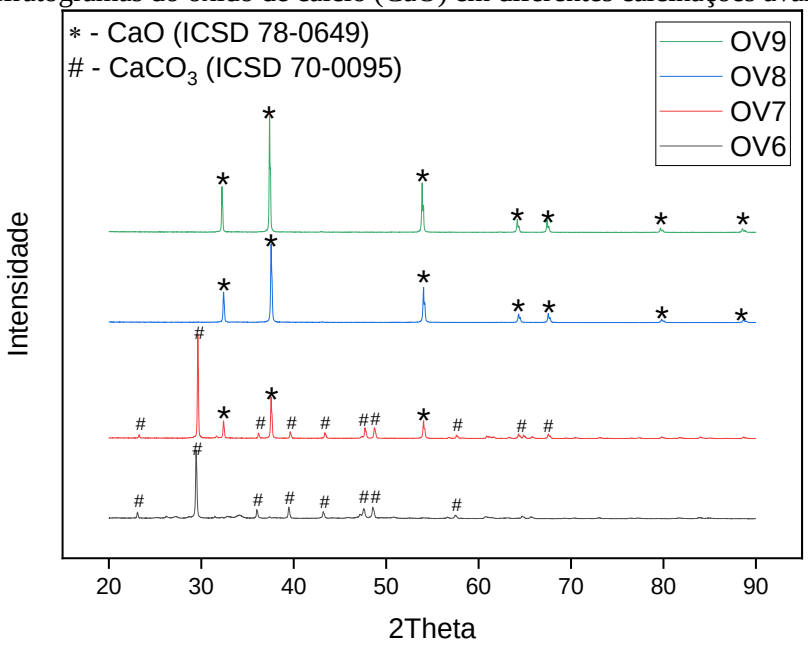
A DTG expressa a derivada de primeira ordem da massa (dm/dt) ao longo da temperatura de aquecimento, e foi importante para avaliar a perda de massa, uma vez que na curva são obtidos picos cujas áreas são proporcionais à variação de massa da amostra (Cahino *et al.*, 2019). No caso da casca do ovo, o pico de perda máxima ocorreu na temperatura de 765 ºC. Awogbemi *et al.* (2020) relataram pico de DTG na faixa de 820 ºC ao avaliar a casca do ovo que ainda não havia sido submetida a algum procedimento térmico. Os autores concluíram que a temperatura de calcinação superior a 850 ºC é necessária para a completa conversão de $CaCO_3$ em CaO e CO_2.

5.3.1.2.Difração de Raios X

Em relação aos resultados de DRX dos quatro materiais a base de óxido de cálcio (600 a 900 ºC), pode-se observar, mediante a Figura 15, a presença de picos bem definidos, com alta

intensidade e elevada largura basal para todos difratogramas avaliados, o que pode indicar que os materiais são cristalinos.

Figura 15 – Difratogramas do oxido de cálcio (CaO) em diferentes calcinações avaliados na pesquisa.



No que diz respeito a casca do ovo calcinada a 600 e 700 ºC (OV6 e OV7), foram evidenciados picos característicos do carbonato de cálcio ($CaCO_3$) (ficha ICSD 70-0095) na faixa de 2θ = 27º, que pode estar relacionado aos minerais calcita, aragonita e vaterita. Além disso, houve formação, em menor intensidade, de óxido de cálcio (2θ = 32º), conforme ficha ICSD 78-0649, e carbonato de cálcio (2θ = 37º) que pode estar relacionado ao mineral portlandita. A partir da casca do ovo calcinada a 700 ºC (amostra OV7) foi observado o início da formação do óxido de cálcio (CaO), o que não foi possível observar no material calcinado a 600 ºC (OV6). Por fim, foram verificados em outras faixas, componentes em níveis traço das duas fases já citadas. Os resultados comprovam a conversão incompleta de carbonato de cálcio em óxido de cálcio, em resultado semelhante ao relatado por Farooq *et al.* (2018).

Para os materiais calcinados a 800 e 900 ºC (OV8 e OV9), não foram verificados picos de $CaCO_3$. Para essas amostras, assim como relatado por Goli e Sahu (2018), houve presença de CaO na sua fase cúbica (2θ = 37º), conforme ficha ICSD 78-0649. Os resultados obtidos para essas duas temperaturas de calcinação permitem concluir que é necessária uma temperatura de calcinação a partir de 800 ºC para que a fase cristalina e estável de CaO seja formada (Pinto, 2021).

A estrutura cristalina do material é confirmada pela presença de picos intensos e estreitos em cascas de ovos calcinadas, indicando que as cascas dos ovos provavelmente estão

totalmente cristalizadas após a calcinação, principalmente daquelas à 800 e 900 ºC, em conformidade com o relatado por Hart e Onyeaka (2020), que estudaram a calcinação da casca do ovo na temperatura de 900 ºC por 4 horas.

O estudo de temperaturas de calcinação mais elevadas pode ser importante, já que o fato é reportado por outros pesquisadores (Pavlovic *et al.*, 2020; Goli; Sahu, 2018). Porém, é necessária uma análise conjunta com outros parâmetros para atender a finalidade (obtenção da fase cristalina) e assim ter um equilíbrio entre custo-benefício para preparação e uso da casca do ovo.

A calcinação do CaO, especialmente em temperaturas elevadas, é um processo que apresenta vários desafios, principalmente relacionados ao consumo de energia e vida útil do equipamento utilizado no aquecimento, custos operacionais e impactos na qualidade do produto. Neste sentido, é importante que se busque um material com boas propriedades fotocatalíticas (maior área superficial e cristalinidade, por exemplo) utilizando a menor temperatura de calcinação possível (Khosa *et al.*, 2019).

Os dados estruturais de cristalinidade e tamanho de cristalito, os quais foram obtidos a partir dos resultados de DRX do CaO calcinado a 600 (OV6), 700 (OV7), 800 (OV8) e 900 ºC (OV9) estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Cristalinidade e tamanho de cristalito do CaO.

Amostras	Cristalinidade (%)	Tamanho de Cristalito (nm)
OV6	78,1	57,62
OV7	90,6	65,58
OV8	87,6	54,81
OV9	90,5	62,45

Com relação a cristalinidade das amostras, observa-se também que apresentaram valores próximos, que variaram de 78,10 a 90,60% para todos os materiais avaliados. A baixa variação na cristalinidade, segundo Dantas *et al.* (2020), pode ser atribuída à organização estrutural e a periodicidade dos cristais dentro da rede. Ressalta-se ainda é esperado que os melhores resultados fotocatalíticos dos experimentos onde se avaliou o comportamento da casca do ovo nas diferentes temperaturas de calcinação sejam nas amostras OV7 e OV9, que apresentaram os maiores graus de cristalinidade e tamanho de cristalito, respectivamente.

O tamanho de cristalito observado variou entre 57,62 e 65,58 nm, dentro de uma faixa que permite afirmar que os materiais possuem escala nanométrica, característica importante para materiais que são utilizados em reações fotocatalíticas. Os tamanhos de cristalitos obtidos estão próximos ao valor reportado por Pinto (2021) ao estudar a calcinação de casca de ovo para síntese de biodiesel. Puspitasari1*et al.* (2021) obtiveram tamanho de cristalito de 42,21 nm

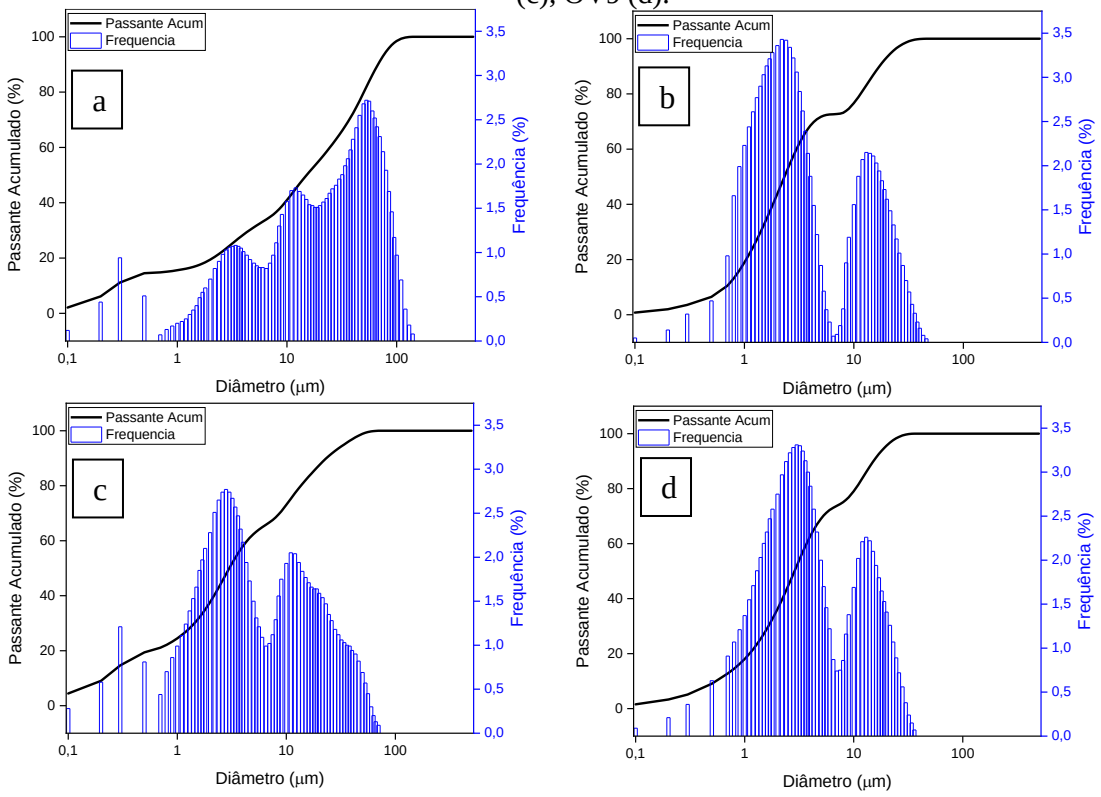
ao calcinar a casca do ovo a 900 ºC por uma hora em uma razão de 10ºC/min. O valor inferior pode estar relacionado ao menor tempo de calcinação em comparação a presente pesquisa que utilizou a mesma razão de aquecimento em duas horas de calcinação.

Um estudo realizado por Hossain, Jahan e Ahmed (2023) investigou os efeitos do tempo de tratamento térmico na formação de CaO nanoestruturado. Eles descobriram que a síntese a 900°C resultou em cristalitos de CaO com um tamanho médio de 58 nm. Esse estudo destacou a importância do controle preciso dos parâmetros de síntese na obtenção de CaO com propriedades desejadas.

5.3.1.3.Distribuição Granulométrica

A Figura 16 apresenta a distribuição granulométrica do CaO sendo possível afirmar que a maior granulometria foi verificada na amostra OV6, que variou entre 0,1 e 130 µm. A amostra OV7 teve granulometria variando entre 0,1 e 43 µm. A amostra OV8 teve granulometria variando entre 0,1 e 46 µm. Por fim, a amostra OV9 teve granulometria variando na faixa entre 0,1 e 36 µm.

Figura 16 – Granulometria do CaO em diferentes temperaturas de calcinação: OV6 (a), OV7 (b), OV8 (c), OV9 (d).



Na Tabela 6 são apresentados o D_{50} (relacionado ao diâmetro quando o passante acumulado atinge 50%) e o $D_{Médio}$ (diâmetro médio do material ao atingir 100% de passante acumulado) das amostras estudadas.

Tabela 6 – Diametro D_{50} e $D_{Médio}$ obtido a partir da distribuição granulométrica.

Código da Amostra	D_{50} (μm)	$D_{Médio}$ (μm)
OV6	16,0	25,52
OV7	2,4	10,76
OV8	3,2	15,38
OV9	3,0	8,80

No que diz respeito aos dados de D_{50}, os resultados permitem concluir que o CaO calcinado a 600 ºC (OV6) possui maior diâmetro médio em comparação com o mesmo material em diferentes temperaturas de calcinação (OV7, OV8 e OV9). Esse comportamento também foi verificado por Pinto (2021) ao estudar a distribuição granulométrica da casca do ovo calcinada entre 600 e 900 ºC. Porém, os valores de D_{50} do autor supracitado foram superiores (variou entre 46,3 e 50,3 μm) aos da presente pesquisa, já que o pesquisador não submeteu suas amostras ao peneiramento em malha Mesh 200 TY, diferentemente da atual pesquisa, que procedeu com o uso do peneiramento com objetivo de garantir uniformidade do material.

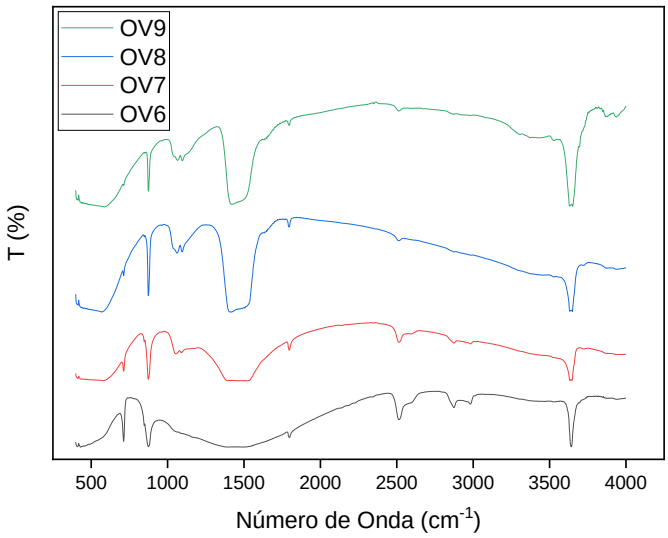
Ainda com base nos resultados verificados na Figura 16 e Tabela 6, observa-se que, para o óxido de cálcio, há uma diminuição no diâmetro médio ($D_{Médio}$) à medida que se aumenta a temperatura de calcinação.

Os resultados de D_{50} indicam que a temperatura de calcinação influencia significativamente a distribuição do tamanho das partículas dos materiais. Observa-se que o CaO calcinado a 600 ºC (OV6) possui partículas maiores em comparação com as amostras calcinadas a temperaturas mais altas. Isso pode ser explicado pelo processo de sinterização, que é mais pronunciado em temperaturas mais baixas, resultando em aglomeração de partículas. Por outro lado, temperaturas mais altas parecem favorecer a formação de partículas menores e mais uniformes, como observado nos materiais OV7, OV8 e OV9. Os resultados encontrados estão de acordo com a literatura, que afirma que o controle da temperatura de calcinação é crucial para otimizar as propriedades texturais e a eficiência catalítica dos materiais (Li *et al.*, 2020).

5.3.1.4.Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros vibracionais na região do infravermelho para a casca do ovo calcinada em 600, 700, 800 e 900 ºC calculados por meio da Espectroscopia por Transformada de Fourier (FTIR) estão ilustrados na Figura 17.

Figura 17 – FTIR do CaO calcinado entre 600 e 900 ºC avaliados na pesquisa.



É possível verificar que os espectros vibracionais do CaO proveniente da casca do ovo de galináceo calcinado a 600 (OV6), 700 (OV7), 800 (OV8) e 900 ºC (OV9) apresentaram semelhança em 3600 cm^{-1} que correspondem aos grupos O-H do material, o que pode significar a confirmação de que os materiais podem ser utilizados como oxidantes devido a presença dos radicais hidroxila (Cahino *et al.*, 2019).

A partir dos espectros de FTIR também foi possível observar a presença de bandas de absorção de energia mais alta em torno de 1400 cm^{-1}, para as amostras de casca de ovo calcinadas a 700, 800 e 900 ºC, correspondentes ao alongamento assimétrico de C=O para grupo carbonáceo, indicando assim a presença do carbonato de cálcio.

Os resultados de FTIR obtidos estão de acordo com os relatados por Asgari *et al.* (2019) que identificaram picos principais e 3415, 1440, 700 e 600 cm^{-1} para o pó de casca de ovo. Ainda segundo os autores, as absorções vibracionais em 3400–3455 cm^{-1} pertencem a grupos hidroxila formados pela absorção de moléculas de água.

Goli e Sahu (2018) também verificaram comportamento semelhante ao realizar uma análise detalhada dos resultados de FTIR da casca de ovo, observando comportamentos vibracionais específicos que indicam a presença de vários grupos funcionais, como os grupos funcionais hidroxila, verificados na faixa de 3600 cm^{-1} na casca de ovo de galináceo calcinada a 900 ºC.

Os resultados encontrados servem para embasar aqueles obtidos na caracterização estrutural nas amostras de casca de ovo calcinadas em diferentes temperaturas realizada por meio do DRX, onde foi possível verificar a formação incompleta de $CaCO_3$, que, devido ao tratamento térmico empregado, não se transformou por completo em óxido de cálcio. Os

espectros e avaliações obtidas estão de acordo a literatura correlata (Hamidi *et al.*, 2017; Goli; Sahu, 2018).

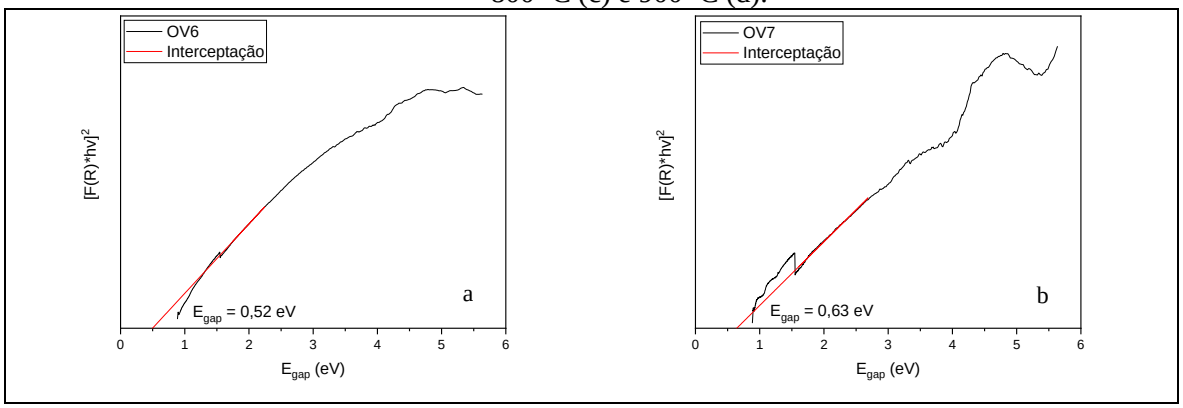
5.3.1.5.Cálculo do band gap

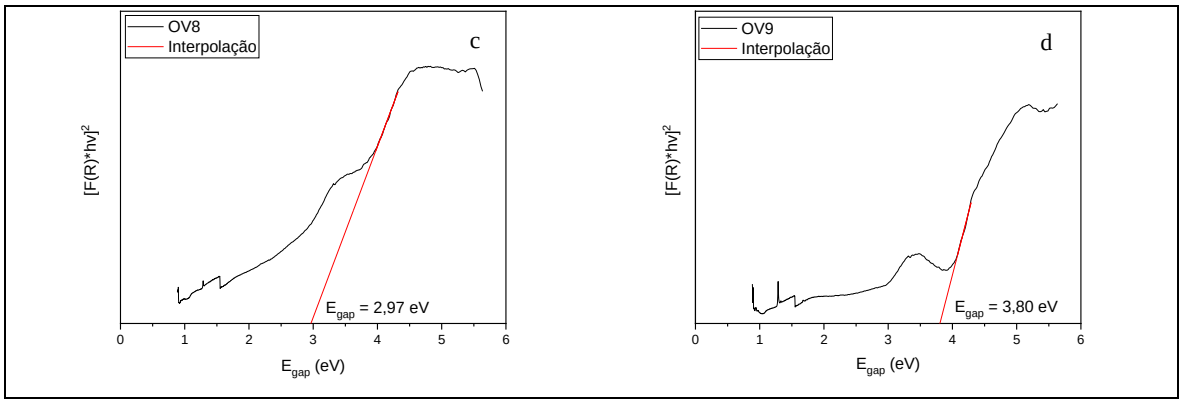
O cálculo do *band gap* para os materiais sintetizados a partir da calcinação da casca do ovo em diferentes temperaturas estão apresentados na Figura 18. Esse cálculo serve para determinar o intervalo de banda de absorção de radiação para o qual o semicondutor possui melhor funcionamento e é realizado pela equação de Kubelka-Munk (Equação 2) (Morales *et al.*, 2007).

Em relação ao CaO da casca do ovo de galináceos, foi possível observar que a temperatura de calcinação provavelmente impactou de maneira significativa os resultados. Na temperatura de 600 e 700 ºC, a energia de *band gap* foi de 0,52 e 0,63 eV, respectivamente. A sua utilização em fotocatálise poderia ser prejudicada já que, provavelmente, haveria rápida recombinação de elétrons, dificultando os processos de oxidação. O fato também da energia de band gap ter sido abaixo de 1,0 eV pode estar relacionado a presença de $CaCO_3$ e não CaO.

Para as temperaturas de calcinação de 800 e 900 ºC, a energia de *band gap* foi de 2,97 e 3,80 eV, respectivamente, indicando que são ativos somente na faixa da luz ultravioleta e próximos aos valores relatados na literatura para fotocalisadores baseados em óxido de cálcio sintetizados a partir da casca do ovo de galináceo (Nadeem *et al.*, 2021; Ramachandran; Hamed, 2016) e de catalisadores comerciais amplamente utilizados, como o TiO_2, ZnO e Al_2O_3, que possuem *band gap* na faixa de 3,0-3,2 eV. Essa alta eficiência fotocatalítica desses materiais indica seu potencial para a degradação de poluentes orgânicos sob luz solar (Muzakki *et al.*, 2016; Mostafa *et al.*, 2022; Nasr *et al.*, 2019).

Figura 18 – Cálculo do *band gap* da casca do ovo calcinado nas temperaturas: 600 ºC (a), 700 ºC (b), 800 ºC (c) e 900 ºC (d).





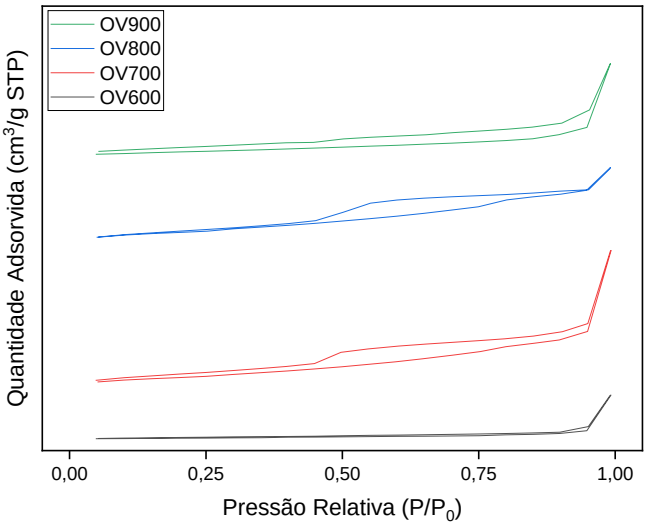
Nadeem *et al.* (2021), por exemplo, estudaram a síntese de biodiesel a partir da casca de ovo calcinada a 800 ºC, obtiveram uma energia de *band gap* para o material de 3,02 eV e concluíram que o valor obtido favorece a fotocatálise através da absorção de luz visível do espectro solar.

Ramachandran e Hamed (2016) também estudaram a utilização de casca de ovo cozida e fresca como base para a síntese de minerais oriundos do magnésio. No estudo, foi avaliada a energia de *band gap* pelo método direto utilizando a equação de Kubelka-Munk (Equação 2), semelhante ao utilizado na presente pesquisa. Os autores obtiveram 3,71 e 3,69 eV de intervalo de energia para a casca de ovo cozida e fresca, respectivamente, concluindo que os catalisadores são sensíveis a luz visível, o que pode favorecer a fotocatálise solar.

5.3.1.6.Área Específica e Isotermas de Adsorção e Dessorção de N_2 a 77 K

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 dos materiais a base de óxido de cálcio oriundos de casca de ovo calcinadas em 600 ºC (OV600), 700 ºC (OV700), 800 ºC (OV800) e 900 ºC (OV900), ilustradas na Figura 19.

Figura 19 – Isotermas de adsorção e dessorção da casca do ovo calcinado a 900 ºC, 800 ºC, 700 ºC e 600 ºC.



A partir dos dados gerados nesta análise, foi possível classificar o tamanho dos poros baseado em estudos de adsorção de nitrogênio na sua temperatura de ebulição e na largura estatística das camadas de moléculas de N_2 adsorvidas nas paredes destes poros através da classificação da IUPAC (Thommes *et al.*, 2015).

De acordo com a IUPAC, foi possível observar que os produtos avaliados na pesquisa apresentaram isoterma de adsorção-dessorção reversíveis do tipo II que são dadas pela fisissorção da maioria dos gases em adsorventes não porosos ou macroporosos (Thommes *et al.*, 2015).

Resultados semelhantes foram observados no estudo de Zhu *et al.* (2021), que investigaram o uso de casca de ovo de galinha impregnada com prata (Ag) como catalisador heterogêneo na produção de biodiesel a partir de óleo de soja. As curvas de adsorção representam a formação de múltiplas camadas sobrepostas, um fenômeno comum em materiais heterogêneos. Essas características sugerem a possível existência de sítios ativos na superfície das amostras, o que pode promover atividade fotocatalítica (Zhu *et al.*, 2021).

Na Tabela 7 são apresentadas as propriedades texturais dos materiais avaliados, tais como: valores de área superficial, volume de poro e raio de poro.

Tabela 7 – Valores de área superficial, volume de poro e raio de poro dos materiais estudados

Amostras	Área Superficial (m^2/g)	Volume de Poro (cm^3/g)	Raio de Poro (Å)
OV600	3,200	0,032	19,175
OV700	24,845	0,104	19,041
OV800	27,920	0,060	19,176
OV900	10,784	0,066	19,113

O resultado de área superficial da casca do ovo calcinada a 900 ºC (OV900) foi inferior ao relatado por Sree *et al.* (2020), que obteve área de 13,130 m^2/g ao calcinar o CaO na mesma temperatura durante o mesmo tempo estudado na presente pesquisa (duas horas). O resultado de área superficial e volume de poro pode estar relacionado a alterações na estrutura dos poros e, consequentemente, na área superificial, decorrentes do processo de calcinação, já que o CaO é um material reconhecidamente poroso (Sree *et al.*, 2020).

Convém ressaltar que a área superficial obtida é considerada baixa quando comparada com outros catalisadores relatados na literatura, tais como: ZnO e TiO_2, que possuem área superficial na ordem 50 m^2/g (Cahino *et al.*, 2019). Segundo Kirubakaran e Arul (2018), o processo de calcinação pode ter influenciado no valor baixo de área superficial, visto que sólidos poucos porosos possuem baixa área superficial e baixo volume de poro.

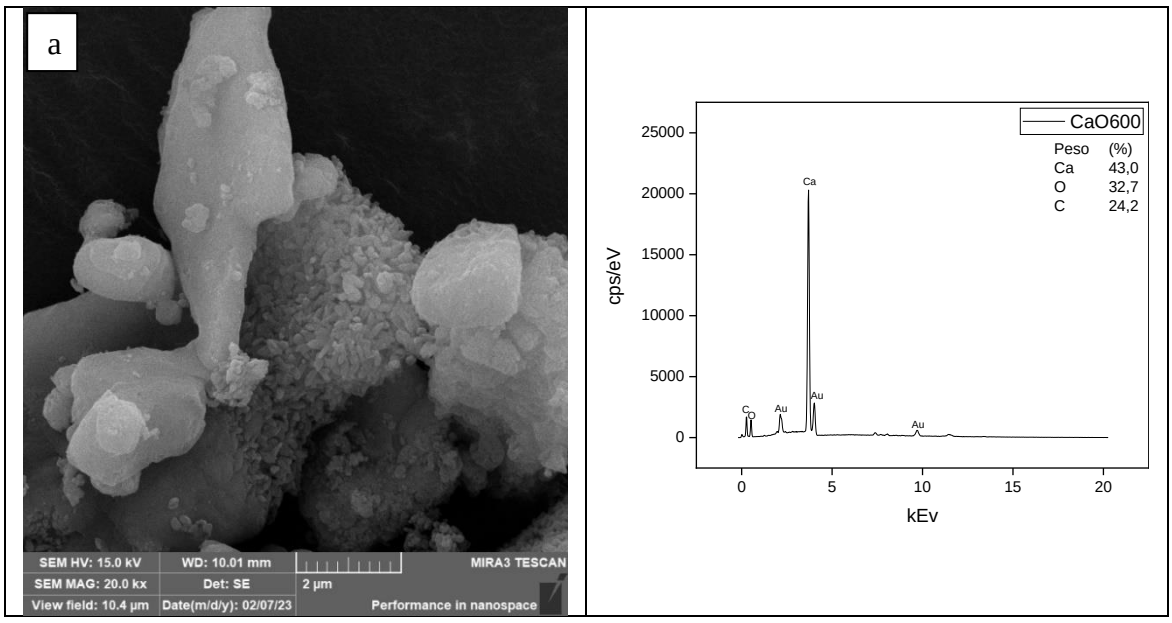
É importante ressaltar que, em geral, um material que possui área superficial específica elevada possui, por consequência, excelente capacidade de adsorção por fornecer sítios mais ativos onde as partículas do efluente ficam aderidas. Quanto maior a área superficial, maior será a capacidade de adsorção do material. Isso ocorre porque uma maior área superficial proporciona mais locais ativos para a adsorção ocorrer (Yang *et al.*, 2022). Por fim, ressalta-se que a presente pesquisa busca obter um bom fotocatalisador para ser utilizado na descoloração de corantes têxteis.

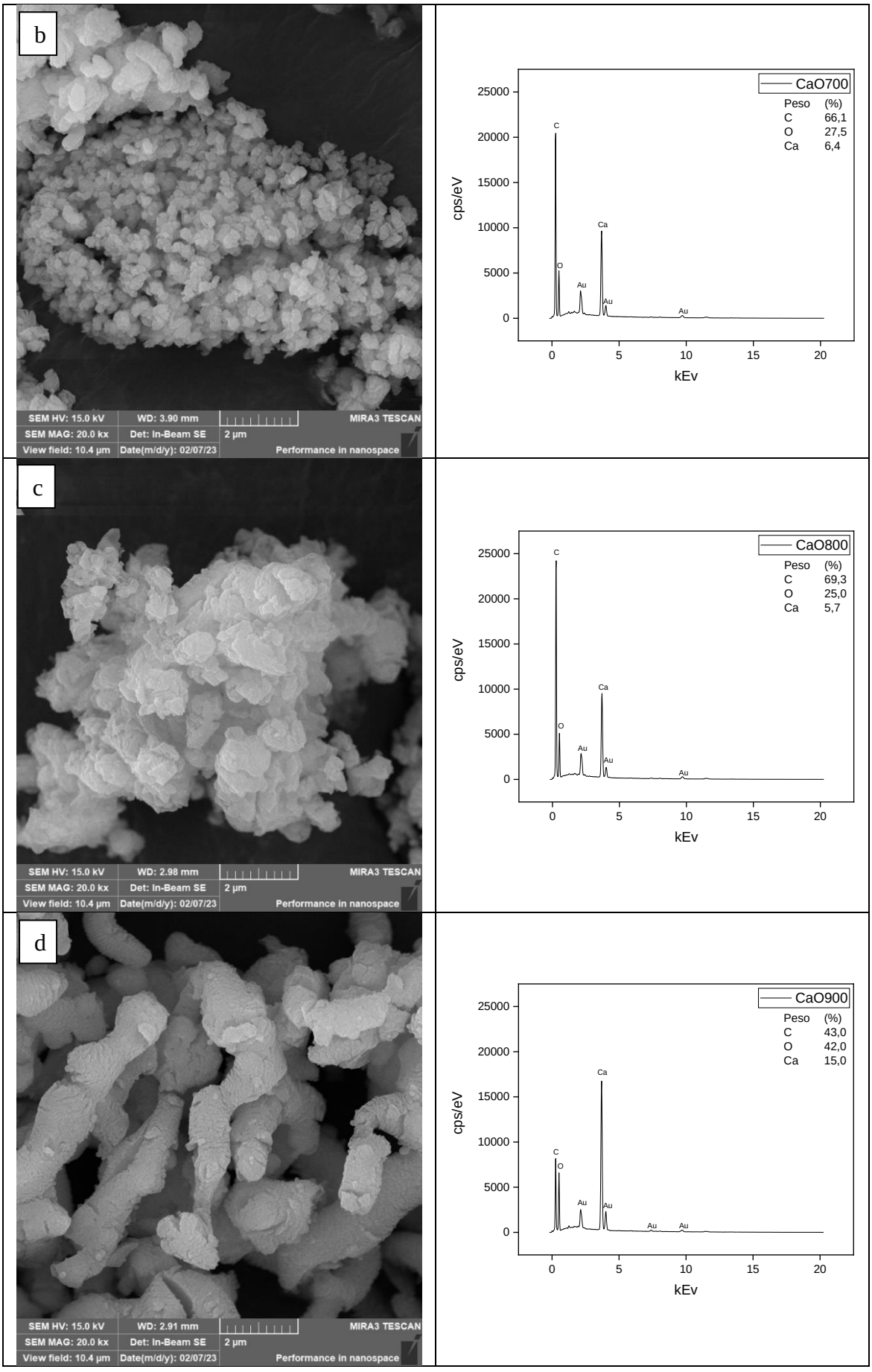
Segundo Du *et al.* (2020), os adsorventes são afetados por características físicas, como área superficial, distribuição de tamanho e volume de poros (poros de tamanhos e pesos diferentes podem permitir a adsorção de moléculas de diferentes tamanhos e porosidades, influenciando na eficiência do adsorvente) e condições de operação (parâmetros como temperatura, pressão e concentração do adsorvente no meio influenciam na eficiência da adsorção).

5.3.1.7.Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 20 estão apresentadas as micrografias de varredura e o espectro EDS do material sintetizado a base de CaO.

Figura 20 – Imagens de MEV e EDS do CaO calcinado a: (a) 600 ºC, (b) 700 ºC, (c) 800 ºC e (d) 900 ºC.




b
SEM HV: 15.0 kV
WD: 3.90 mm
MIRA3 TESCAN
SEM MAG: 20.0 kx
Det: In-Beam SE
2 µm
View field: 10.4 µm
Date(m/d/y): 02/07/23
Performance in nanospace
CaO700
Peso (%)
C 66,1
O 27,5
Ca 6,4
cps/eV
kEv
c
SEM HV: 15.0 kV
WD: 2.98 mm
MIRA3 TESCAN
SEM MAG: 20.0 kx
Det: In-Beam SE
2 µm
View field: 10.4 µm
Date(m/d/y): 02/07/23
Performance in nanospace
CaO800
Peso (%)
C 69,3
O 25,0
Ca 5,7
cps/eV
kEv
d
SEM HV: 15.0 kV
WD: 2.91 mm
MIRA3 TESCAN
SEM MAG: 20.0 kx
Det: In-Beam SE
2 µm
View field: 10.4 µm
Date(m/d/y): 02/07/23
Performance in nanospace
CaO900
Peso (%)
C 43,0
O 42,0
Ca 15,0
cps/eV
kEv

No que diz respeito ao MEV da amostra calcinada a 600 ºC, foi possível observar que as partículas possuem tamanhos variados e apresentam uma estrutura granular com algumas regiões mostrando agregação significativa. As superfícies das partículas são relativamente lisas.

Em relação ao material calcinado a 700 ºC, as partículas mostram uma estrutura mais porosa e irregular em comparação com a amostra calcinada a 600 °C. Há uma maior tendência à formação de aglomerados. É possível verificar partículas mais agregadas nas micrografias das amostras nesta temperatura de calcinação.

Já as amostras calcinadas a 800 ºC possuem estrutura ainda mais porosa e complexa, com formações que indicam alto grau de sinterização. A tendência de aumento no tamanho das partículas continua, com formações mais definidas e complexas.

A morfologia da amostra calcinada a 900 ºC se apresentou mais cristalina em relação as demais, com partículas apresentando superfícies bem definidas e rugosas. Nesta temperatura, foi possível verificar partículas mais agregadas, resultando em partículas mais densas e maiores. As partículas são maiores e mais compactas, refletindo o alto grau de calcinação.

Essas observações estão de acordo com a literatura, que indica que a temperatura de calcinação afeta significativamente a pureza e a composição elementar dos materiais, impactando diretamente sua eficiência em aplicações ambientais, como fotocatálise e remoção de poluentes. Singh e Verma (2019) relataram que a calcinação de cascas de ovos a 900 ºC resulta em partículas mais porosas e com uma maior definição estrutural, facilitando a remoção de poluentes devido ao aumento da área de superfície específica (Singh; Verma, 2019).

Além disso, Ouafi *et al.* (2021) destacaram que a transformação de $CaCO_3$ para CaO entre 800-1000 ºC resulta em partículas com morfologia mais porosa e maior teor de cálcio, o que está de acordo com as observações de partículas mais cristalinas e compactas à medida que a temperatura de calcinação aumenta.

No que diz respeito a análise do EDS, a amostra calcinada a 600 ºC apresenta composição dominada pelo cálcio, indicando a presença de carbonato de cálcio ($CaCO_3$), típico de cascas de ovo. A amostra calcinada a 700 ºC apresentou aumento na porcentagem de cálcio o que sugere que houve incremento na decomposição de materiais orgânicos e a transição de $CaCO_3$ para óxido de cálcio (CaO). A maior porcentagem de carbono e oxigênio presente na amostra calcinada a 800 ºC pode indicar a presença de compostos orgânicos residuais ou a reabsorção de CO_2 da atmosfera, já que o CaO proveniente de casca de ovo é sensível a

interferências do ambiente pois possuem a capacidade de absorver unidade com facilidade (Corrêa; Holanda, 2016).

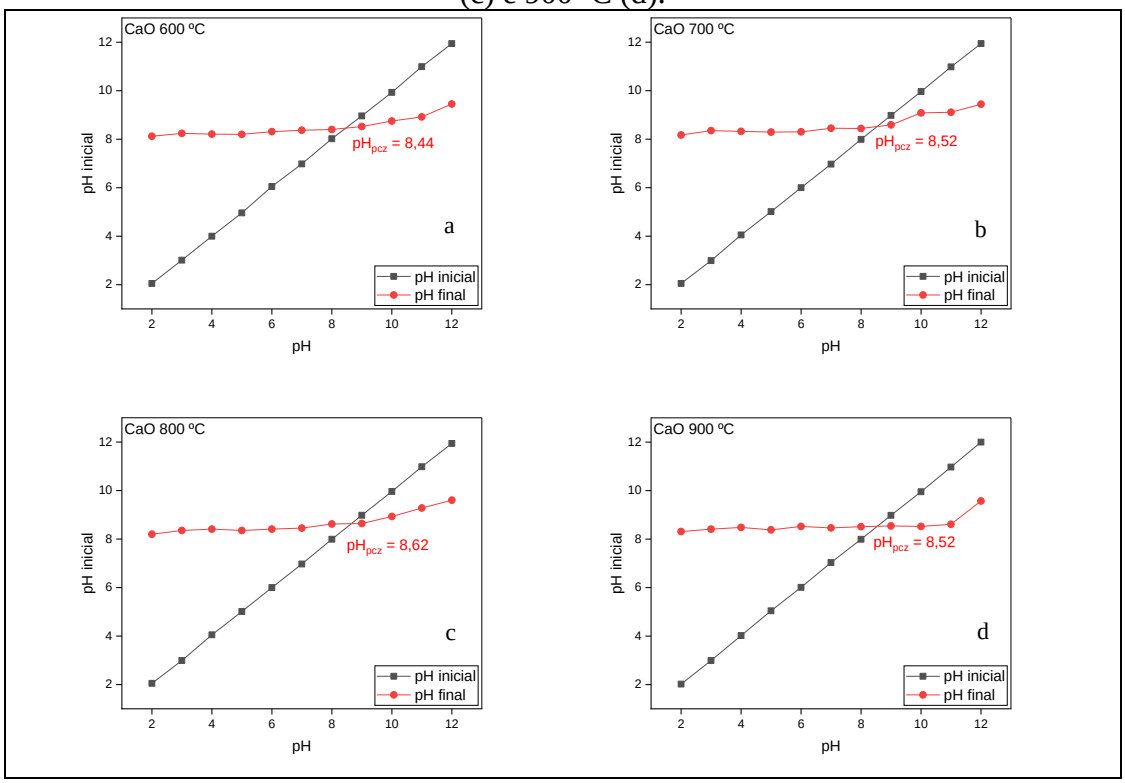
Por fim, na amostra calcinada a 900 ºC, foi possível observar a composição equilibrada entre carbono, oxigênio e cálcio, o que pode indicar a presença de $CaCO_3$ e CaO, refletindo uma mistura de produtos oriundas do processo de calcinação do material. Os resultados estão de acordo com o relatado por Singh e Verma (2019), que estudaram a calcinação de cascas de ovos de galinha e pato em diferentes temperaturas (800 °C, 900 °C e 1000 °C) e observaram mudanças significativas na distribuição de cálcio, oxigênio e carbono durante a calcinação.

Os resultados indicam que a morfologia porosa comprovada pela análise de MEV e a menor presença de carbono comprovada pelo EDS nas amostras calcinadas em temperaturas mais altas são fundamentais para melhorar a eficiência fotocatalítica do CaO.

5.3.1.8.Avaliação do ponto de carga zero dos materiais

Na Figura 21 observa-se a relação entre o pH inicial e o final das soluções através do estudo do ponto de carga zero. O pH_{PCZ} foi calculado a partir da média aritmética dos valores de pH final que foram verificados após 24 horas de experimento.

Figura 21 – Ponto de carga zero da casca do ovo calcinada a 600 ºC (a), 700 ºC (b) e 800 ºC (c) e 900 ºC (d).



Foi possível verificar uma estabilidade do material em toda a faixa de pH avaliada, tanto para o CaO calcinado em diferentes temperaturas, que tiveram pH_{PCZ} variando entre 8,50 e 8,66.

É importante ressaltar que ponto de carga zero (PCZ) é uma análise qualitativa do material em especial quando utilizado como adsorvente, pois quando o catalisador em contato com uma solução aquosa, estiver sendo empregado como adsorvente e possuir pH abaixo do pH_{PCZ}, a carga superficial do material avaliado é positiva, podendo favorecer a adsorção de ânions para balancear essa carga positiva. Neste caso, os catalisadores que atuam como adsorventes são mais eficazes para a remoção, por exemplo, de corantes aniônicos. Da mesma forma, em soluções aquosas com um pH mais alto do que o pH_{PCZ}, a carga superficial do catalisador é negativa, favorecendo a adsorção de cátions para balancear essa carga negativa. Assim, os catalisadores que atuam como adsorventes são indicados para a remoção de corantes catiônicos (Jalu *et al.*, 2021).

Os resultados de pH_{PCZ} para o CaO proveniente da casca do ovo utilizados na presente pesquisa ficaram em torno de 8,50. Um material com pH de ponto de carga zero alcalino indica que sua superfície tende a ter uma carga líquida negativa em condições ambientais típicas, modificando propriedades físico-químicas, interações com íons e moléculas, bem como sua aplicabilidade em diferentes processos, como adsorção, catálise e eletroquímica.

É importante ressaltar que não existe um pH de ponto de carga zero ideal para todos os processos de fotocatálise, já que esse valor varia de acordo com as condições de reação e o tipo de material empregado. No entanto, em muitos casos, materiais com pH_{PCZ} próximo ao pH do meio reacional são desejáveis, pois isso pode maximizar a interação entre a superfície do material e os reagentes presentes na solução. Isso pode promover uma maior adsorção de reagentes na superfície do material, facilitando sua oxidação ou redução sob a irradiação solar (Azeez *et al.*, 2018; Kosmulski, 2023).

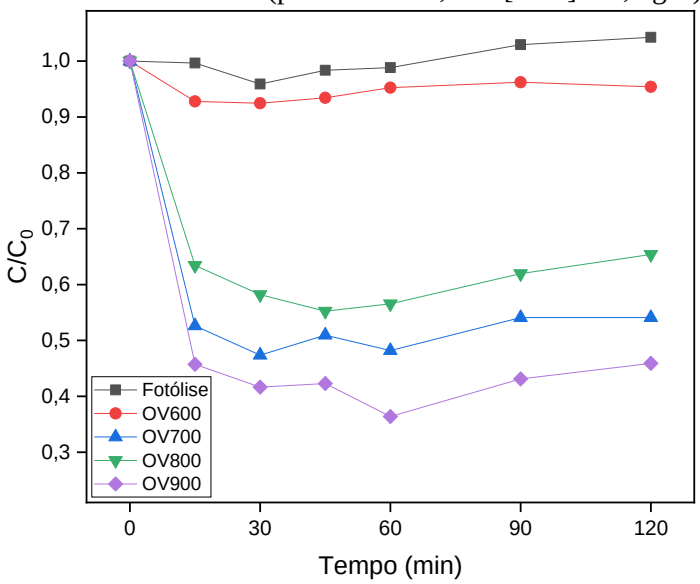
Os resultados ficaram próximos aos relatados por Asgari e Dayari (2017), que obteve pH de ponto de carga zero igual a 9,0 ao avaliar a utilização da casca do ovo sintetizada em meio ácido para o tratamento de ions cianeto presentes em águas residuais e industriais.

5.3.2. Avaliação da eficiência dos produtos obtidos a base de CaO na remoção de cor do corante Rubi GDN

Os resultados dos experimentos realizados com CaO proveniente da casca do ovo calcinado em temperaturas que variam de 600 a 900 ºC em uma cinética de 120 minutos de

exposição à radiação solar utilizando o corante têxtil Rubi GDN na concentração de 20 mg/L estão apresentados na Figura 22.

Figura 22 – Experimentos com CaO em diferentes temperaturas de calcinação na degradação do corante Rubi GDN (pH inicial = 7,50 e [CaO] = 1,0 g/L).



Foi possível verificar que a cinética realizada para o produto calcinado a 600 ºC resultou em eficiência de remoção de 5% após 120 minutos e pH final igual a 8,03. Os demais materiais tiveram uma remoção significativa de cor nos primeiros 15 minutos de reação (próximas a 50% de eficiência de remoção). Elevadas remoções em um curto espaço de tempo são indícios que o produto apresenta forte característica de adsorção, como foi verificado por Freitas e Souza Junior (2022) ao estudar a utilização da fibra de côco como adsorvente natural na remoção de corantes têxteis reativos através de um estudo cinético por trinta minutos, obtendo remoções superiores a 90% em todos os corantes estudados em 10 minutos de reação.

Ao fim do estudo cinético de 120 minutos, o produto calcinado a 900 ºC alcançou 57% de eficiência de remoção e pH final em 10,77, enquanto as amostras calcinadas a 800 e 700 ºC alcançaram, respectivamente, 30 e 50% de eficiência de remoção ao fim do ensaio e pH final de 10,60 e 10,27, respectivamente. A maior eficiência da amostra calcinada a 900 ºC deve estar relacionada com a maior reatividade do sólido, o que foi constatado no maior valor para o pH final da solução aquosa. Entre as quatro amostras analisadas, a amostra de CaO calcinada a 900 ºC é composta somente por CaO, é mais cristalina e tem um tamanho de partículas menor e mais homogêneo (Zhu *et al.*, 2021). Pinto (2021) reportou, em seus estudos, que a temperatura de calcinação de 900 ºC é a mais utilizada na literatura em virtude da formação completa de óxido de cálcio nesta temperatura em detrimento das demais avaliadas.

5.3.3. Planejamento fatorial DCCR 2^2 CaO na remoção de cor do corante Rubi GDN

Com a realização deste experimento, foi possível analisar os resultados de adsorção do óxido de cálcio após 60 e 120 minutos (Figura 23) e quando submetido a luz solar pelo mesmo tempo, ambos utilizando o corante Rubi GDN (Figura 24).

A remoção média de cor por meio da adsorção foi de 60%, enquanto para o processo de fotocatálise foi de 70%. A semelhança nos resultados de adsorção e fotocatálise pode ser explicada por vários fatores. Um fator importante pode ser a recombinação de elétrons durante o processo de fotocatálise. Quando os elétrons são excitados pela luz solar, eles podem se recombinar rapidamente com as lacunas geradas, diminuindo a eficiência da fotocatálise. Este fenômeno de recombinação rápida reduz a quantidade de espécies reativas disponíveis para degradar os contaminantes, resultando em comportamento semelhante ao observado na simples adsorção (Li *et al.*, 2020).

O pH final do efluente nos dois processos (adsorção e fotocatálise) ficou em torno de 12, o que pode estar relacionado à solubilização do CaO proveniente da casca do ovo que pode ter adsorvido a molécula do corante na superfície do produto.

Figura 23 – Adsorção do corante por 60 e 120 minutos em CaO.

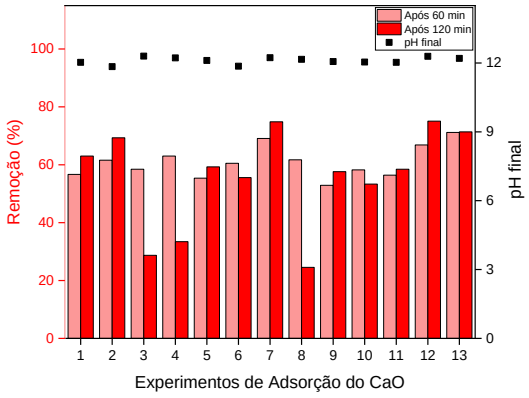
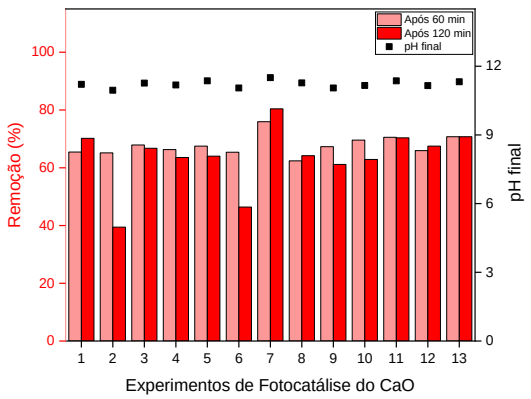


Figura 24 – Fotocatálise solar do CaO por 60 e 120 minutos.



Os resultados encontrados corroboram com aqueles relatados por Dzinun *et al.* (2022), que estudaram a utilização da casca do ovo na adsorção por 30 minutos seguida da fotocatálise por meio de uma cinética que durou 130 minutos na degradação do azul de metileno, obtendo 32% de eficiência total de remoção do corante, sendo 30% de remoção após a adsorção e aproximadamente 2% de remoção após fotocatálise. Os autores concluíram que a casca do ovo possui elevado potencial de adsorção e que, por isso, podem ser utilizados na adsorção de corantes reativos.

Ressalta-se que o CaO foi apenas calcinado sem nenhuma síntese, purificação ou dopagem. Nessas condições apresentou-se como um adsorvente com ligações fracas. Contudo, as caracterizações morfoestruturais do produto indicaram um potencial que poderá ser investigado por processos de síntese e dopagem. Conforme citado por Mudhoo *et al.* (2020), a utilização de fotocatalisadores dopados mostram-se promissores para a degradação de corantes e mineralização em efluentes têxteis, mas as aplicações em grande escala enfrentam desafios como variações dos efluentes e dificuldade de reutilização de catalisadores. Adicionalmente, Kaur *et al.* (2020) relataram que a utilização de materiais como dióxido de titânio e óxidos ferrosos podem potencializar fotocatalisadores para serem aplicados em larga escala em plantas industriais.

6. DAS PILHAS ALCALINAS PÓS-CONSUMO AO CATALISADOR ZnO: ANÁLISE DA CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DO FOTOCATALISADOR NO TRATAMENTO SOLAR DE CORANTES E EFLUENTES TÊXTEIS

6.1. INTRODUÇÃO

A reutilização de pilhas surge como um tema crucial em discussões sobre sustentabilidade e gestão de resíduos. Tradicionalmente, as pilhas alcalinas são conhecidas por serem descartáveis, sendo projetadas para uma única utilização até que sua carga se esgote. Contudo, diante dos crescentes desafios ambientais e da necessidade de reduzir o volume de resíduos potencialmente poluidores, a reutilização dessas pilhas torna-se uma alternativa atraente e ecologicamente responsável (Viana *et al.*, 2023).

As pilhas são compostas por materiais que podem ser nocivos ao meio ambiente se não forem descartados corretamente. Elementos como mercúrio, chumbo e cádmio, presentes em quantidades variáveis, podem contaminar o solo e águas subterrâneas, causando danos significativos à biodiversidade e à saúde humana. Nesse contexto, a reutilização de pilhas alcalinas não só contribui para a diminuição da quantidade de resíduos perigosos, mas também promove a economia circular, na qual produtos e materiais mantêm sua utilidade por mais tempo (Park *et al.*, 2021).

Avanços tecnológicos têm possibilitado a recarga de pilhas, uma prática que até recentemente era considerada inviável ou insegura. Esses métodos, no entanto, devem ser aplicados com cautela para evitar riscos de vazamento ou danos às pilhas, que podem resultar em falhas de desempenho e possíveis riscos de segurança. Além disso, tais métodos só podem ser realizados por um período curto e nem todo o tipo de pilha é passível de recarga. Portanto, a reutilização dessas pilhas, embora promissora, requer uma abordagem cuidadosa para garantir tanto a eficácia quanto a segurança ambiental (Lamb; Jeevarajan, 2021).

Após o esgotamento da carga útil da pilha, esses materiais ainda podem ser aproveitados. Ao serem reprocessados, esses metais podem ser transformados em catalisadores heterogêneos, que são materiais sólidos que podem acelerar reações químicas sem se dissolverem no meio reacional, permitindo sua fácil recuperação e reutilização. Uma das aplicações mais promissoras para esses catalisadores alternativos é no tratamento de águas contaminadas. Eles podem ser usados para promover reações de oxidação avançada, processos que são extremamente eficientes na degradação de contaminantes orgânicos persistentes, como corantes industriais, pesticidas e produtos farmacêuticos (Zhao *et al.*, 2020; Park *et al.*, 2021).

Zhao *et al.* (2020) desenvolveram um sistema fotocatalítico que combinou a utilização de resíduos de baterias alcalinas de Zn-Mn (S-AZMB) com TiO_2. A metodologia incluiu a preparação dos compostos que foram macerados e calcinados, seguido de caracterizações por DRX, espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS), espectrometria de absorção UV-Vis e análise de adsorção-dessorção de N_2. Os resultados mostraram que a combinação com S-AZMB melhorou a absorção do TiO_2 sob luz visível. O material foi testado na degradação do tolueno onde ficou comprovada sua eficiência superior do que quando se utilizou o TiO_2 puro, destacando a estabilidade estrutural e fotocatalítica do novo catalisador combinado ao longo de múltiplos ciclos reacionais.

Park *et al.* (2021) caracterizaram resíduos de baterias alcalinas para possíveis aplicações catalíticas. A metodologia envolveu a coleta de baterias pós-consumo, a remoção mecânica de suas partes metálicas, a lavagem e a secagem dos resíduos. Foram realizadas análises morfoestruturais, incluindo DRX, XPS, espectroscopia de reflectância difusa para cálculo do *band gap*, análise BET para determinação da área superficial específica e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados revelaram que os resíduos de baterias alcalinas possuem uma composição rica em metais de transição, como Zn e Mn, e exibem propriedades texturais e estruturais favoráveis para uso em aplicações fotocatalíticas, com potencial para a degradação eficiente de poluentes orgânicos.

6.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

6.2.1. Preparação do catalisador ZnO

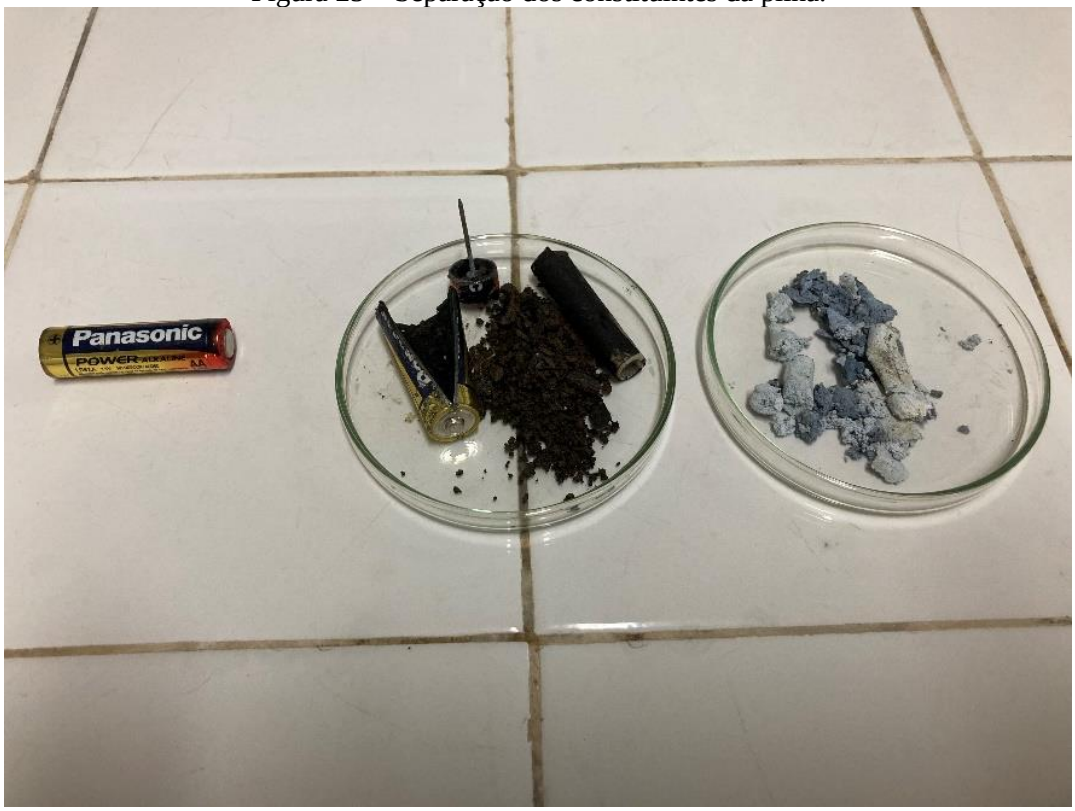
As pilhas pós-consumo utilizadas na presente pesquisa foram obtidas a partir de pontos de entrega voluntárias instalados em diferentes pontos da Universidade Federal da Paraíba, além de doações recebidas diretamente no Laboratório de Saneamento da UFPB, local onde houve a preparação dos materiais, aplicação em fotocatálise e realização das análises físico-químicas.

Estas foram separadas por marca e modelo, e a pilha Panasonic Alkaline foi selecionada para o trabalho pela disponibilidade elevada perante as demais marcas e por causa dos resultados reportados por Viana (2022) terem sido obtidos com o modelo supracitado.

A preparação da pasta eletrolítica usada como matéria prima para a síntese do catalisador se iniciou com a separação mecânica dos constituintes da pilha (Figura 25) utilizando torno mecânico de bancada e serra. Após a remoção mecânica da pasta eletrolítica, a mesma foi macerada, lavada com água destilada em um agitador magnético e então filtrada em papel filtro quantitativo e, por fim, passou por secagem em estufa a 105 °C por 10 h.

Posteriormente, procedeu-se com a calcinação em forno mufla a 500 ºC por 4 horas (Zhao *et al.*, 2020).

Figura 25 – Separação dos constituintes da pilha.



Fonte: Autoria própria (2022).

6.2.2. Coleta e caracterização do efluente têxtil *in natura*

O efluente têxtil utilizado na presente pesquisa foi cedido por uma indústria de beneficiamento de tecido de algodão com alvejamento e tingimento denominada aqui como indústria Y para fins de sigilo industrial, localizada no distrito industrial de João Pessoa/PB.

A indústria Y, que funciona há mais de 20 anos em três turnos, opera com seis máquinas destinadas à lavagem e ao tingimento com capacidade para beneficiar 6.500 kg de malha por dia. O efluente produzido pelo empreendimento é tratado por um sistema físico-químico.

Uma vez gerado, o efluente é encaminhado para a ETE, seguindo por gravidade para a caixa receptora, o canal de resfriamento, a caixa de gordura e o tanque de equalização (Figura 26a). No tanque de equalização, ocorre a correção do pH com a adição de hidróxido de sódio. Posteriormente, uma bomba é acionada de forma manual para enchimento dos tanques de decantação. Nos tanques de decantação (Figura 26b), há a adição de sulfato de alumínio, de polímero e de descolorante a base de ácido cítrico. Transcorrido o tempo de decantação, aproximadamente duas horas, o efluente clarificado é encaminhado para dois tanques de filtração instalados (Figura 27a) em paralelos compostos por tijolo, brita e areia, nesta ordem

de cima para baixo, enquanto o lodo segue para dois tanques de lodo, também dispostos em paralelo com a mesma configuração do tanque de filtração

Figura 26 – Tanques de equalização (a) e decantação (b) da ETE da indústria têxtil Y.

Fonte: Autoria própria (2022).

O efluente filtrado é lançado em córrego que corta a comunidade do Mumbaba (Figura 27b) e deságua no riacho Mussuré, parte do lodo retorna ao tanque de equalização e a outra parte é ensacada e encaminhada para o Aterro Sanitário Metropolitano de João Pessoa. O Riacho Mussuré é considerado um corpo hídrico de classe 3, segundo a resolução CONAMA nº 357/2022, que estabelece as diretrizes de enquadramento e os parâmetros de qualidade das águas no Brasil. Para corpos d'água de classe 3, essa resolução define o limite de cor em até 75 unidades de cor verdadeira (uH). Esse parâmetro visa garantir condições mínimas de qualidade para usos que incluem, entre outros, o abastecimento para consumo humano após tratamento convencional, a proteção das comunidades aquáticas e a irrigação de culturas arbóreas (Silva Neto *et al.*, 2015).

Figura 27 – Tanque de filtração (a) e local de lançamento do efluente têxtil (b).

Fonte: Autoria própria (2022).

A caracterização do efluente coletado no tanque de equalização englobou a determinação dos parâmetros: pH, cor, turbidez, condutividade, alcalinidade total, amônia, cloretos, nitrato, série de sólidos, DBO5 e DQO, cujas metodologias estão relacionadas na Tabela 8. Os métodos estão descritos no Standard Methods for Examination Water (APHA, 2017).

Tabela 8 – Métodos de análise dos parâmetros físico-químicos.

Parâmetro	Método
pH	Potenciométrico
Cor	Platina-Cobalto
Turbidez	Nefelométrico
Condutividade	Eletrométrico
Alcalinidade total	Titulação Potenciométrica
Amônia	Fotométrico da Nesslerização Direta
Nitrato	Salicilato de Sódio
Cloretos	Argentométrico
DBO5	Respirométrico
DQO	Colorimétrico por Refluxo Fechado
Sólidos Totais	Gravimétrico
Sólidos Totais Voláteis	Gravimétrico
Sólidos Totais Fixos	Gravimétrico

6.2.3. Planejamento fatorial DCCR 2^2 do produto a base ZnO na remoção de cor do corante Rubi GDN

Os testes fotocatalíticos foram realizados com base em Viana (2022) no intuito de se avaliar a eficiência de remoção de cor do corante Rubi GDN. Assim, utilizou-se ZnO como fotocatalisador e avaliou-se a influência do pH e concentração do corante no processo fotocatalítico solar, conforme Tabela 9.

Para tanto, foram realizados dois planejamentos fatoriais 2^2 do tipo DCCR com ponto central replicado por cinco vezes, sendo um para cada catalisador estudado, conforme Tabela 9, que detalha os níveis e valores de concentração empregados nos experimentos.

Tabela 9 – Variáveis e níveis do planejamento fatorial 2^2 com corante e catalisador ZnO.

VARIÁVEIS	NÍVEIS				
	Axial (-1,41)	Inferior (-)	Central (0)	Superior (+)	Axial (+1,41)
pH	2,76	4	7	10	11,24
Corante (mg/L)	11,60	15,00	20,00	25,00	28,41

A concentração do catalisador ZnO proveniente da pasta eletrolítica de pilhas alcalinas foi de 1,0 g/L (Viana, 2022) e o tempo de reação foi de 120 minutos de adsorção no escuro, seguido de 120 minutos de exposição à radiação solar. Na Tabela 10 é apresentada a combinação detalhada na matriz de ensaios. O experimento foi realizado em uma mesa

agitadora com rotação orbital (marca TECNAL). Em cada erlenmeyer foram adicionados 70 mL da solução do corante têxtil. Os experimentos de adsorção e radiação por 120 minutos foram realizados em dias diferentes.

Tabela 10 – Matriz de ensaios do planejamento fatorial 2^2 com corante têxtil e catalisador heterogêneo alternativo (C).

Ensaios	pH	Corante	pH	Corante (mg/L)
1	-	-	4,00	15,00
2	-	+	4,00	25,00
3	+	-	10,00	15,00
4	+	+	10,00	25,00
5	-1,41	0	2,76	20,00
6	1,41	0	11,24	20,00
7	0	-1,41	7,00	11,60
8	0	1,41	7,00	28,41
9	0	0	7,00	20,00
10	0	0	7,00	20,00
11	0	0	7,00	20,00
12	0	0	7,00	20,00
13	0	0	7,00	20,00

A radiação solar média do experimento foi de 743,36 W/m^2 para o teste com ZnO. Os dados de radiação foram obtidos por meio de radiômetro da Ammonit (modelo Si-V-10TC) fornecidos pela estação meteorológica do CEAR-UFPB.

Após a reação, as amostras coletadas foram centrifugadas sob rotação de 3.000 rpm em centrífuga (Kulenova *et al.*, 2019) da Centribio para a separação entre o catalisador sólido e a solução aquosa. Posteriormente, procedeu-se com a avaliação do efluente a partir da varredura das amostras utilizando o espectrofotômetro da Shimadzu (modelo UV-1280). De posse destes resultados, a cor final do corante foi quantificada utilizando como base a remoção de cor por meio de curva de calibração no comprimento de onda de 525 nm (Figura 12).

6.2.4. Cinética de degradação do corante Rubi GDN

Esta etapa objetivou avaliar a cinética de remoção do corante Rubi GDN ao longo do tempo utilizando diferentes concentrações do ZnO, já que a concentração do produto precisa ser corretamente mensurada para se evitar perdas de material. As concentrações avaliadas foram: 0,10, 0,25, 0,50 e 1,0 g/L de forma a avaliar a eficiência do processo com menor quantidade de catalisador.

O experimento, que foi realizado em *jar test*, teve duração de 120 minutos e, em cada Becker, foram adicionados 200 mL do corante. Foi realizado um teste com concentração de corante em 20 mg/L e outro com a concentração em 10 mg/L (Viana, 2022), nos quais a radiação

solar média do experimento foi de 767,67 e 975,33 W/m^2, respectivamente, valor que foi obtido com radiômetro da Ammonit instalado no CEAR-UFPB. Foram retiradas alíquotas em: 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos.

Após a reação, as amostras coletadas foram centrifugadas sob rotação de 3.000 rpm em centrífuga da Centribio para a separação entre o catalisador sólido e a solução aquosa. Posteriormente, procedeu-se com a avaliação do efluente a partir da varredura das amostras utilizando o espectrofotômetro da Shimadzu (modelo UV-1280). De posse destes resultados, a cor final do corante foi quantificada utilizando como base a remoção de cor por meio de curva de calibração no comprimento de onda de 525 nm (Figura 12).

6.2.5. Cinética de degradação do efluente têxtil *in natura*

Avaliou-se o comportamento do produto a base de óxido de zinco sintetizado a partir das pilhas alcalinas pós-consumo como catalisador no efluente real proveniente de indústria têxtil, esta etapa consistiu na realização de um estudo cinético com o efluente de entrada da ETE. Ressalta-se que optou-se por utilizar o efluente têxtil *in natura* sem tratamento prévio ao invés do efluente tratado com o objetivo de ter representatividade real das condições de contaminação e avaliação completa da eficácia do fototratamento estudado, porém, a utilização de efluente bruto apresenta desafios devido à complexidade e variabilidade.

Nesta etapa foram realizados dois experimentos, sendo um com o pH natural do efluente (pH 7) e outro com o pH 10, conforme literatura (Viana, 2022). A dosagem de radiação solar de 679,72 e 817,89 W/m^2 para os testes em pH natural (próximo a 7) e pH 10, respectivamente, foi mensurada através de dados fornecido pela estação meteorológica do CEAR-UFPB. A concentração de catalisador foi de 1,0 g/L e os efluentes de entrada e saída da Estação de Tratamento de Efluente (ETE) foram avaliados por meio de uma cinética de reação que durou 300 minutos.

A varredura das amostras foi realizada em espectrofotômetro da Shimadzu (UV-1280) e a cor final do efluente foi quantificada utilizando como base a metodologia da área espectral integrada de 200 a 800 nm, segundo a Equação 4 (Neves *et al.*, 2020).

$$A_{200\sim800} = \int_{200}^{800} f(x)\,dx \qquad \text{Equação 4}$$

Em que $A_{200\sim800}$ é a área espectral integrada de 200 a 800 nm e $f(x)$ é a função da reta absorbância de 200 a 800 nm.

6.2.6. Planejamento fatorial DCCR 2^3 para avaliação de variáveis utilizando catalisador ZnO na remoção de cor do efluente têxtil *in natura*

Os testes fotocatalíticos foram realizados com o intuito de se avaliar a eficiência de remoção de cor do efluente real de entrada da ETE da indústria têxtil para fins de otimização do processo utilizando o ZnO proveniente de pilha alcalina pós-consumo como catalisador.

Para tanto, foi realizado planejamento fatorial fatoriais 2^3 do tipo DCCR com ponto central replicado por quatro vezes. Na Tabela 11 são apresentadas as condições utilizadas no planejamento. O pH do efluente, a concentração do ZnO proveniente da pasta eletrolítica de pilhas alcalinas e o tempo de exposição à radiação foram as variáveis independentes avaliadas no processo. Na Tabela 12 são apresentadas as combinações detalhadas na matriz de ensaios.

Tabela 11 – Variáveis e níveis do planejamento fatorial 2^3 com efluente têxtil e catalisador ZnO.

VARIÁVEIS	NÍVEIS				
	Axial (-1,41)	Inferior (-)	Central (0)	Superior (+)	Axial (+1,41)
pH	6,63	8,00	10,00	12,00	13,36
Catalisador (g/L)	0,58	0,75	1,00	1,25	1,42
Tempo (min)	40	60	90	120	140

Tabela 12 – Matriz de ensaios do planejamento fatorial 2^3 com efluente têxtil e catalisador ZnO.

Ensaios	pH	(C)	Tempo (min)	pH	(C) g/L	Tempo (min)
1	-1	-1	-1	8,00	0,75	60
2	-1	-1	1	8,00	0,75	120
3	-1	1	-1	8,00	1,25	60
4	-1	1	1	8,00	1,25	120
5	1	-1	-1	12,00	0,75	60
6	1	-1	1	12,00	0,75	120
7	1	1	-1	12,00	1,25	60
8	1	1	1	12,00	1,25	120
9	-1,68179	0	0	6,64	1,00	90
10	1,68179	0	0	13,36	1,00	90
11	0	-1,68179	0	10,00	0,58	90
12	0	1,68179	0	10,00	1,42	90
13	0	0	-1,68179	10,00	1,00	40
14	0	0	1,68179	10,00	1,00	140
15	0	0	0	10,00	1,00	90
16	0	0	0	10,00	1,00	90
17	0	0	0	10,00	1,00	90
18	0	0	0	10,00	1,00	90

C = Catalisador heterogêneo

O experimento foi realizado em uma mesa agitadora com rotação orbital (marca TECNAL). Em cada erlenmeyer foram adicionados 100 mL do efluente têxtil. A radiação solar média do experimento foi de 872,50 W/m^2. Os dados de radiação foram obtidos por meio de

radiômetro da Ammonit (modelo Si-V-10TC) fornecidos pela estação meteorológica do CEAR-UFPB.

Após a reação, as amostras coletadas foram centrifugadas sob rotação de 3.000 rpm em centrífuga da Centribio para a separação entre o catalisador sólido e a solução aquosa. Posteriormente, procedeu-se com a avaliação do efluente a partir da varredura das amostras utilizando o espectrofotômetro da Shimadzu (modelo UV-1280) e a cor final do efluente foi quantificada utilizando como base a metodologia da área espectral integrada de 200 a 800 nm, segundo a Equação 5 (Neves *et al.*, 2020), objetivando verificar se há ocorrência de novos picos indicativos de formação de subprodutos indesejáveis.

Após a realização dos ensaios, procedeu-se com a análise estatística dos resultados utilizando o *software Statistica*. Para tanto, foram elaborados os diagramas de Pareto e realizadas as análises de efeitos significativos considerando-se um nível de significância $\alpha = 0,05$. Após a verificação dos efeitos estatisticamente significativos por meio do diagrama de Pareto, foram elaboradas a superfície de resposta e foi determinada a região otimizada a partir dos resultados experimentais obtidos.

6.2.7. Avaliação da estabilidade do catalisador ZnO por meio do reuso no corante Rubi GDN

A estabilidade do catalisador foi avaliada pelos resultados do reuso do mesmo, na degradação do corante têxtil por três ciclos reacionais consecutivos. O catalisador ZnO foi preparado e, após cada ciclo reacional, o mesmo passou por um processo de filtragem e secagem em estufa para utilização em novo experimento. A dosagem de radiação solar de 808,19, 737,11 e 591,23 W/m^2 para os ciclos 1, 2 e 3, respectivamente, foi mensurada através de dados fornecido pela estação meteorológica do CEAR-UFPB. Estes experimentos foram realizados em dias diferentes sempre entre 11 e 15 horas, de forma a aproveitar o horário de maior incidência de radiação solar.

A concentração de catalisador foi de 1,0 g/L (mantida nos três ciclos avaliados), a concentração inicial do corante Rubi GDN foi de 20 mg/L e o reuso foi avaliado por meio de uma cinética de reação em mesa agitadora orbital que durou 300 minutos para que o contato entre corante e catalisador fosse ampliado e os resultados pudessem ser avaliados por um maior tempo.

A varredura das amostras foi realizada em espectrofotômetro da Shimadzu (UV-1280) e a concentração final do corante foi quantificada utilizando a curva de calibração do corante em 525 nm.

6.3.RESULTADOS

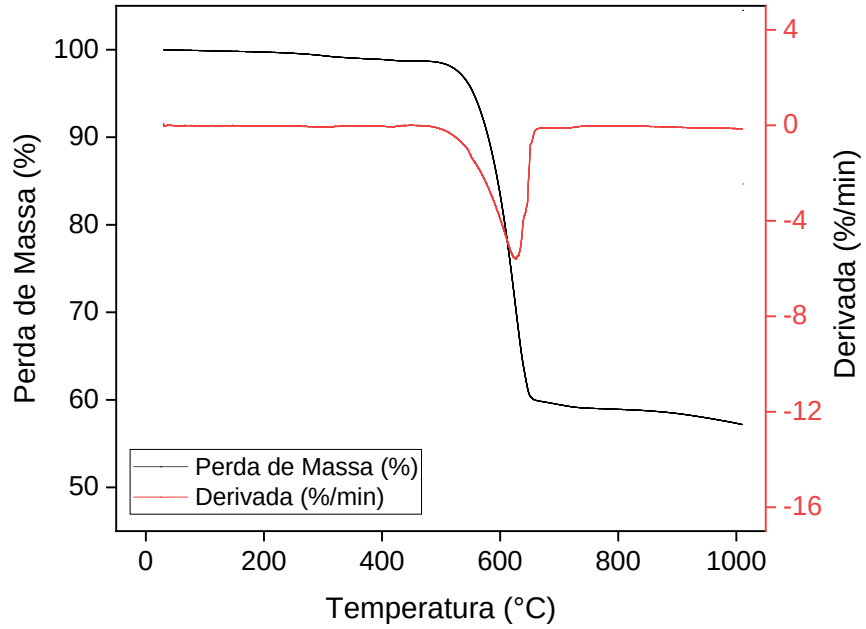
6.3.1. Caracterização do catalisador ZnO

6.3.1.1.Termogravimetria

Na

Figura 28 estão apresentadas as curvas de Termogravimetria (TG) e a derivada (DTG) da TG do produto proveniente de pilhas alcalinas pós-consumo, realizadas com o intuito de avaliar a estabilidade térmica do resíduo de pilha quando submetido a um aquecimento controlado.

Figura 28 – TG e DTG da pasta eletrolitica proveniente de pilha alcalina.



O ZnO apresentou estabilidade até a temperatura de 580 ºC, e a perda de massa nessa faixa não ultrapassou 3%. Após 580 ºC, há uma perda de massa de 40% e consequente estabilidade por volta de 610 ºC. O resultado é semelhante ao relatado por Franco-Urquiza *et al.* (2020), que investigaram a cinética de degradação térmica de nanocompósitos de ZnO/poliéster e obteve estabilidade do material após a temperatura de 500 ºC. Porém, o resultado é diferente do que o relatado por Almquist *et al.* (2014) que estudaram o comportamento térmico de resíduos de pilhas alcalinas pós-consumo e verificaram que a estabilidade térmica foi atingida após 800 ºC, o que é atribuído a perda da água adsorvida na superfície do catalisador e a remoção de oxigênio da estrutura do material.

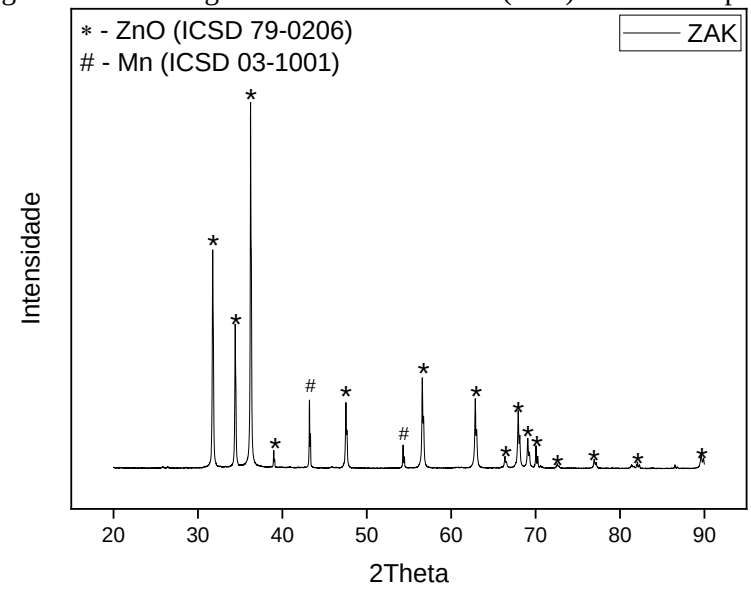
A DTG expressa a derivada de primeira ordem da massa (dm/dt) ao longo da temperatura de aquecimento, e foi importante para avaliar a perda de massa, uma vez que na curva são obtidos picos cujas áreas são proporcionais à variação de massa da amostra (Cahino *et al.*, 2019). Belardi *et al.* (2021) avaliaram materiais provenientes de pilhas zinco-carbono e

alcalinas e identificaram que efeitos exotérmicos na faixa de 600 ºC podem corresponder a combustão do carbono.

6.3.1.2.Difração de Raios X

O difratograma de raios X do catalisador a base de ZnO proveniente de pilha alcalinas pós consumo calcinado a 500 ºC por 4 horas está apresentado na Figura 29.

Figura 29 – Difratograma do óxido de zinco (ZnO) avaliado na pesquisa.



Em relação ao DRX do catalisador ZnO oriundo de pilha alcalina pós-consumo, pode-se observar mediante a Figura 29, a formação da fase hexagonal do ZnO (ICSD[1] 79-0206) e traços do mineral manganês (Mn) na fase cúbica (ICSD 03-1001). Ressalta-se que a pilha alcalina estudada é composta de: Dióxido de manganês, zinco em pó, hidróxido de potássio, grafite e óxido de zinco. O digratograma obtido evidenciou picos com alta intensidade e elevada largura basal para todas as reflexões, indicando que o material calcinado é cristalino.

Foi possível verificar que o DRX do catalisador ZnO apresentou picos de difração semelhantes aos relatados na literatura. Schiopu *et al.* (2023) encontraram picos de óxido de zinco entre 32º e 37º, que segundo os autores, correspondem a fase hexagonal da wurtzita. Ao avaliar a pilha alcalina pós-consumo, Park *et al.* (2021) identificaram a presença de materiais derivados do manganês entre 50º e 55º e o associaram a presença deste material na composição química da pilha, corroborando com a presente pesquisa.

A cristalinidade encontrada para o ZnO proveniente de pilhas alcalinas pós-consumo foi de 88,7%. Já o tamanho de cristalino obtido através da análise de DRX foi de 57,45 nm. Os valores reportados de tamanho médio de cristalito e cristalinidade estão condizentes com os

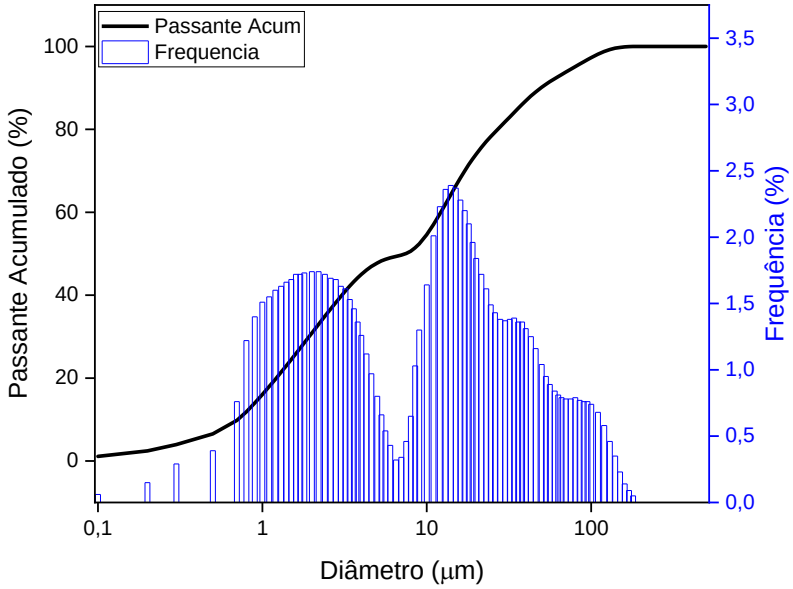
[1]Do inglês, Inorganic Crystal Structure Database (Banco de Dados de Estrutura de Cristais Inorgânicos)

relatados por Alcaraz *et al.* (2019), que sintetizaram catalisadores combinando zinco e manganês de pilha alcalina pós-consumo e obtiveram tamanho médio de cristalito variando entre 55 e 38 nm, a depender da proporção entre os referidos materiais e grau de cristalinidade de 95% para todas as proporções avaliadas.

6.3.1.3.Distribuição Granulométrica

Na Figura 30 é apresentada a curva granulométrica em função da massa acumulada do catalisador ZnO. É possível verificar que existem duas regiões bem definidas, o que pode estar relacionado a interferências decorrentes do processo de maceração.

Figura 30 – Granulometria do catalisador ZnO.



O D_{50} (relacionado ao diâmetro quando o passante acumulado atinge 50%) foi de 7,50 μm e o $D_{Médio}$ (diâmetro médio do produto ao atingir 100% de passante acumulado) foi de 31,76 μm.

No que diz respeito aos resultados do ZnO oriundo de pilhas alcalinas pós-consumo da pasta eletrolítica, foi possível verificar que o catalisador apresentou granulometria variando entre 0,1 e 170 μm e D_{50} da partícula de 31 μm. Assías *et al.* (2020) estudaram a impregnação de pilhas alcalinas e argilas para a produção de tijolos. Segundo os autores, os múltiplos picos observados na distribuição granulométrica estão relacionados ao fato de que o produto é uma mistura heterogênea composta de diferentes materiais de diferentes durezas, como óxido de zinco e óxido de manganês, fato este que pode ser comprovado ao se avaliar o resultado de EDS (Figura 34). Ressalta-se, no entanto, que a granulometria da amostra do autor supracitado variou entre 0,9 e 700 μm, apresentando D_{50} igual a 14,5 μm. Os resultados distantes dos relatados na presente pesquisa podem estar relacionados ao método de preparo e de utilização do produto

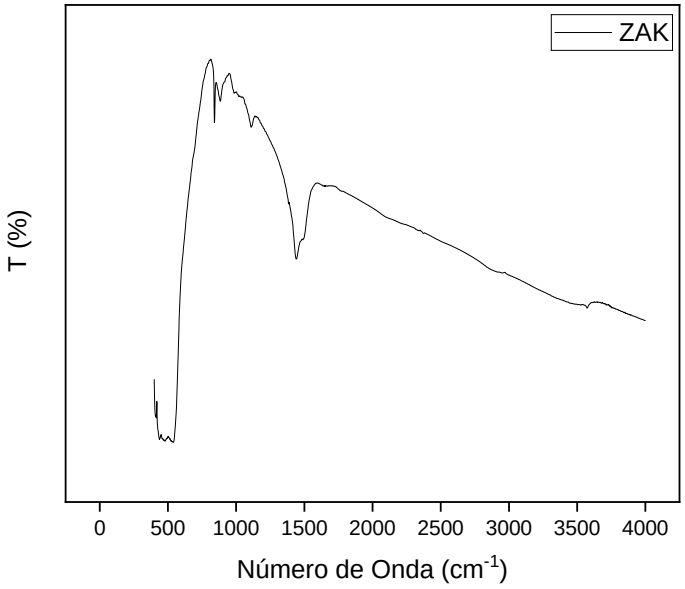
entre as duas pesquisas. Convém ressaltar que o ZnO proveniente de pilha alcalina utilizado na presente pesquisa não passou por processos adicionais de purificação, como acidificação ou dopagem.

Sales *et al.* (2020) estudaram o D_{50} do trióxido de molibdênio (MoO_3) e do óxido de ferro (Fe_2O_3), obtendo diâmetros de 37,96 e 16,55 μm, respectivamente, o que significa que metade do volume de cada material é composto por partículas de diâmetros menores do que os valores obtidos para cada um destes materiais. Os autores ainda mencionam que valores baixos de D_{50}, semelhantes ao óxido de ferro, estão relacionados a aglomeração de partículas após a calcinação, o que pode ser comprovado através da microscopia eletrônica de varredura (MEV).

6.3.1.4.Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

O espectro vibracional do óxido de zinco proveniente da pasta eletrolítica de pilhas alcalinas pós-consumo medido através do FTIR pode ser visualizado na Figura 31.

Figura 31 – FTIR do ZnO avaliado na pesquisa.



Foram observadas bandas vibracionais mais intensas na faixa de 600 cm^{-1}, que decorre de formações típicas dos óxidos de zinco, e na faixa de 1500 cm^{-1}, relacionados a compostos com potássio (Viana, 2022) que estão presentes na composição da pilha, mesmo que em baixas concentrações, como foi possível verificar a partir da realização do EDS (Figura 34).

Este mesmo comportamento foi observado por Viana (2022), que estudou a fotocatálise a partir do óxido de zinco da pasta eletrolítica de pilhas alcalinas pós-consumo para o tratamento de corantes têxteis. Romo *et al.* (2018) também encontraram comportamento semelhante ao relatado na presente pesquisa, com a diferença de não terem verificado a presença de bandas

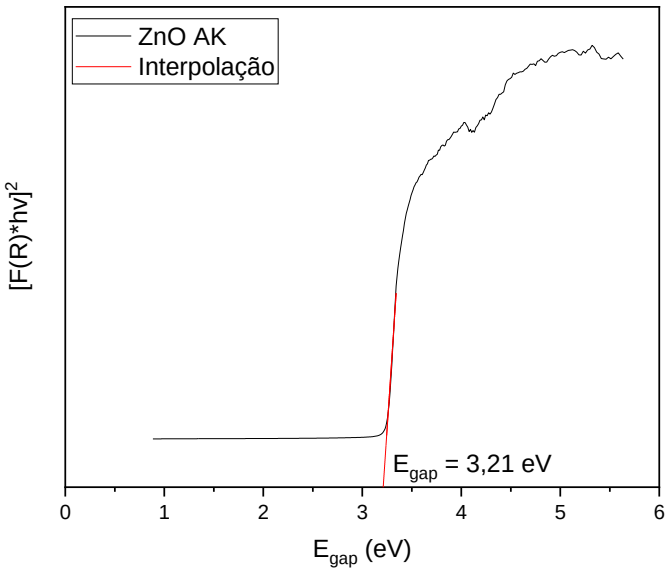
vibracionais decorrentes do potássio, mas, em compensação, verificou-se bandas vibracionais na faixa de 650 cm^{-1} decorrentes da ligação Zn-Mn.

Zhao *et al.* (2020) também reportaram vibrações na faixa de 1500-1600 cm-1 e os atribuíram a presença dos grupos funcionais C=O e COO^-, que pode estar relacionado a presença do grupo carbonila e carboxílicos na amostra, respectivamente.

6.3.1.5.Cálculo do band gap

Na Figura 32 é apresentado o gráfico do *band gap* do ZnO proveniente de pilhas alcalinas e o valor calculado de energia de *band gap* do catalisador avaliado.

Figura 32 – *Band gap* do catalisador ZnO proveniente de pilhas alcalinas.



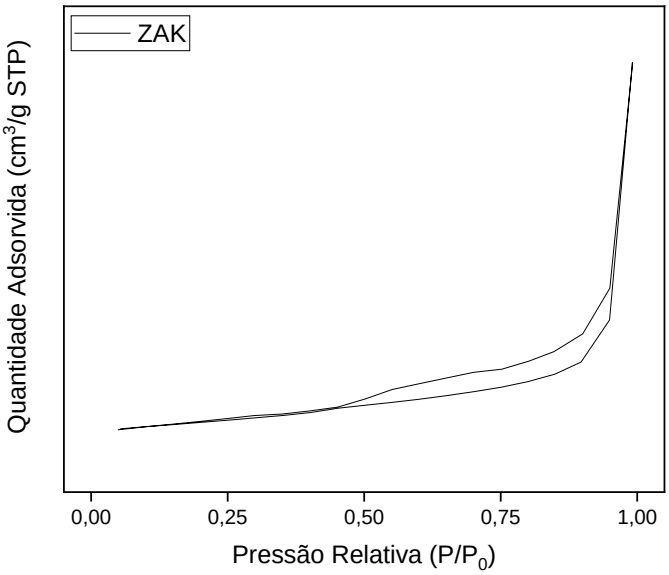
O valor do *band gap* obtido para o catalisador ZnO foi de 3,21 eV, valor muito próximo ao do ZnO (3,20 eV) e TiO_2 (3,20 eV para anatase e 3,02 eV para rutilo), que são semicondutores com reconhecidas propriedades óticas para aplicação em fotocatálise (Lee *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2014). Os valores ficaram próximos a outras pesquisas que também utilizaram óxido de zinco proveniente de pilhas alcalinas para fotocatálise (Viana, 2022; Gallegos *et al.*, 2018).

Viana (2022) obteve 3,21 eV quando se avaliou o *band gap* da pasta eletrolítica de pilha alcalina pós-consumo da marca Panasonic (modelo Alkaline) pelo método Kubelka-Munk, exatamente o mesmo valor da presente pesquisa. Gallegos *et al.* (2018) encontraram valores de *band gap* que variaram entre 2,95 e 3,10 eV, a depender do método de síntese empregado ao óxido de zinco proveniente de pilha alcalina.

6.3.1.6.Área Específica e Isotermas de Adsorção e Dessorção de N2 a 77 K

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 dos catalisadores a base óxido de zinco proveniente de pilhas alcalinas estão ilustradas na Figura 33.

Figura 33 – Isotermas de adsorção e dessorção do ZnO proveniente de pilhas alcalinas.



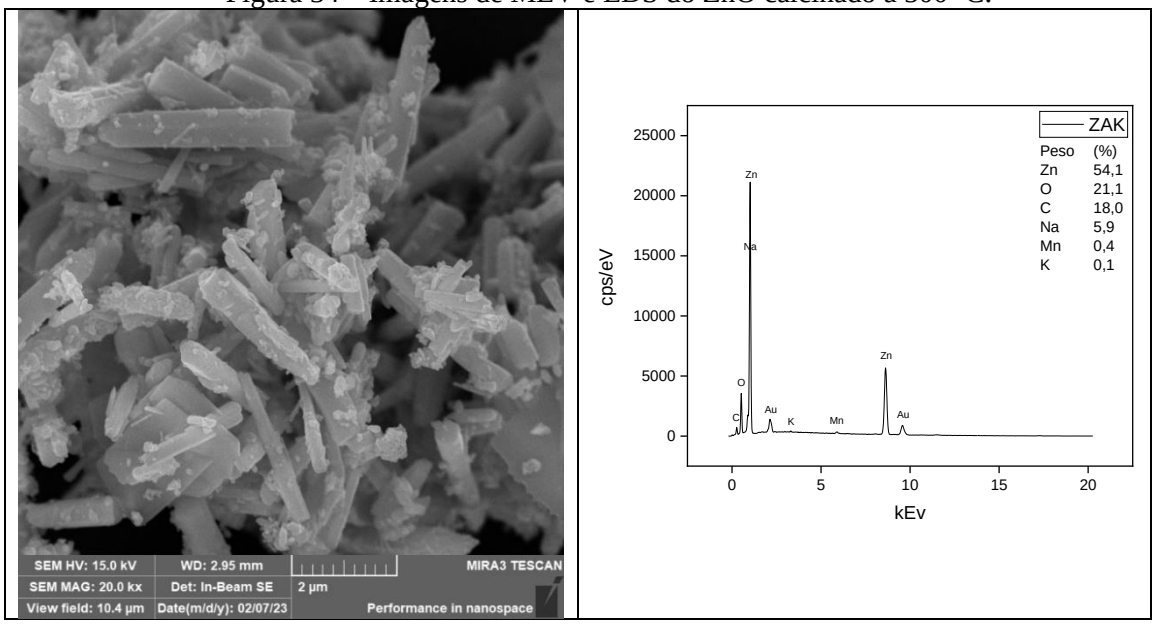
O gráfico de isotermas de adsorção e dessorção do ZnO proveniente de pilhas alcalinas revela um comportamento típico de materiais mesoporosos, evidenciado pelo loop de histerese do tipo H3. Esse comportamento é atribuído à estrutura porosa do produto, onde a adsorção e a dessorção ocorrem de forma diferente, o que pode ser comprovado por uma descontinuidade na parte superior da curva de dessorção (Thommes *et al.*, 2015). O comportamento verificado na presente pesquisa foi semelhante ao observado por Gallegos *et al.* (2018) ao sintetizar óxido de zinco de pilhas alcalinas utilizando ácido oxálico e carbonato de sódio.

Em relação as propriedades texturais foi possível verificar uma área superficial de 2,583 m^2/g, considerada baixa quando se compara o mesmo produto sintetizado por diferentes rotas por outras pesquisas, que encontraram valores de área superficial entre 8 e 109 m^2/g (Gallegos *et al.*, 2018; Cahino *et al.*, 2019; Nascimento *et al.*, 2021). A diferença entre os valores pode ser explicada pela utilização de métodos de síntese diferentes e na fonte de óxido de zinco. Convém ressaltar que as dimensões nanométricas ajudam a diminuir a taxa de recombinação e por sua vez, aumentam a área superficial específica (Zhou *et al.*, 2022). Portanto, enquanto uma maior área superficial pode ser benéfica para a adsorção de reagentes, a menor área superficial pode conferir vantagens em termos de eficiência de separação de cargas e durabilidade do catalisador.

6.3.1.7.Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias dos catalisadores de pilhas alcalinas pós-consumo e seu respectivo gráfico de EDS estão apresentados na Figura 34.

Figura 34 – Imagens de MEV e EDS do ZnO calcinado a 500 ºC.



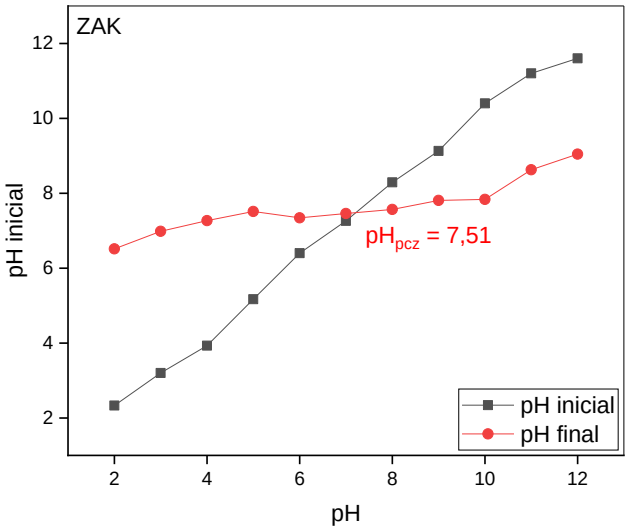
As partículas apresentam uma morfologia similar a bastões com largura na faixa de 100 a 200 nm e comprimento entre 2 a 3 micrometros, com superfícies rugosas e bordas afiadas. Esse tipo de estrutura é comum em materiais sintetizados a partir de processos térmicos. Além disso, a presença de faces definidas e contornos nítidos indicam que o processo térmico ao qual o produto foi submetido foi eficiente na cristalização do ZnO. Por fim, a escala na Figura 34 indica que as partículas têm dimensões na faixa de micrômetros, o que é apropriado para diversas aplicações em fotocatálise (Franco *et al.*, 2019; Tolubayeva *et al*., 2023).

No que diz respeito aos resultados encontrados a partir da análise do EDS, foi possível observar que o pico principal no espectro está em torno de 8,6 keV, que corresponde ao zinco. A porcentagem em peso de Zn é de 54,1%, confirmando que o produto principal é óxido de zinco. O segundo maior pico está em torno de 0,5 keV, indicando a presença de oxigênio, com 21,1% em peso, que pode estar relacionado com a formação do óxido de zinco (ZnO), com percentual aproximado de 75% em peso. Há um pico em torno de 0,3 keV, com 18% em peso, indicando a presença de carbono, que pode estar relacionado a presença de contaminantes orgânicos remanescentes do eletrólito da pilha. Com 5,9% em peso, há um pico correspondente a sódio. Este elemento provavelmente vem do eletrólito da pilha alcalina. Presentes em menores quantidades (0,4% e 0,1% em peso, respectivamente).

6.3.1.8.Avaliação do ponto de carga zero dos materiais

Na Figura 35 é apresentada a relação entre o pH inicial e o final da solução onde foi adicionado o catalisador ZnO. O pH_{PCZ} foi calculado a partir da média aritmética dos valores de pH final que foram verificados após 24 horas de experimento.

Figura 35 – Ponto de carga zero do catalisador ZnO de pilha pós-consumo.



No gráfico, temos duas curvas que mostram a relação entre o pH inicial e o pH final: O eixo Y representa o pH inicial das soluções testadas, enquanto o eixo X representa o pH final das soluções após o equilíbrio. A curva preta mostra como o pH final varia com o pH inicial para o ZnO proveniente de pilhas alcalinas e a curva vermelha indica a estabilização do pH final em relação ao pH inicial, determinando o ponto de carga zero

O ponto de carga zero é o pH no qual a superfície do ZnO não possui carga elétrica líquida. Para o ZnO proveniente de pilhas alcalinas, o pH_{PCZ} é 7,51, conforme indicado na Figura 35.

No que diz respeito aos resultados encontrados ao avaliar o ponto de carga zero do ZnO da pasta eletrolítica de pilha pós-consumo, estes ficaram próximos aqueles observados (pH_{PCZ} = 7,90) por Viana (2022) ao utilizar o mesmo produto. Segundo o autor, este valor de pH demonstra as condições do meio para que as cargas superficiais das partículas sejam neutras, tendo este fato influência no processo de adsorção.

Mostafa *et al.* (2022) compararam o uso de ZnO, TiO_2 e Al_2O_3 para a remoção de íons de chumbo da água. Eles encontraram que o pH_{PCZ} do ZnO era 7,3, indicando uma capacidade de adsorção significativa em condições ligeiramente ácidas a neutras. Jyothi e Ravichandran (2020) investigaram a fotodegradação de corantes usando filmes finos de ZnO dopados com Mo, Mn, Co e Cu. Eles destacaram que o pH da solução de corante influencia significativamente

a atividade fotocatalítica, e o pH_{PCZ} dos filmes de ZnO foi determinante para otimizar a eficiência de degradação de corantes catiônicos, com valores típicos entre 7,5 e 9,0.

O valor de pH_{PCZ} de 7,51 encontrado para o ZnO proveniente de pilhas alcalinas pós-consumo está relativamente próximo aos valores relatados na literatura para outros tipos de ZnO, que variam entre 7,3 e 8,5. As variações podem ser atribuídas à diferença na preparação, pureza, morfologia e aplicações específicas do ZnO (Mostafa *et al.*, 2022; Jyothi; Ravichandran, 2020).

6.3.2. Caracterização do efluente têxtil

Os parâmetros investigados na caracterização físico-química do efluente têxtil de entrada da ETE utilizado como objeto de estudo neste trabalho estão descritos na Tabela 13.

É possível notar que o efluente apresenta uma série de parâmetros em quantidades que merecem atenção de pesquisadores e responsáveis pela indústria, situação semelhante àquela já relatada pela literatura (Yassen; Scholz, 2019).

Segundo Pal (2017), os efluentes têxteis possuem alto valores de pH, concentração elevada de sólidos suspensos, cloretos, nitratos, DBO, DQO e metais, como sódio, chumbo, cromo, ferro e manganês. Porém, essa composição varia de acordo com a fonte do efluente (tipo do corante utilizado em determinado momento, por exemplo), o processo e o tipo do tecido utilizado e o maquinário necessário para fazer o tingimento, o que pode resultar em diferentes resultados dos parâmetros ao longo das coletas e avaliações realizadas.

Tabela 13 – Caracterização do efluente têxtil.

Parâmetro	**09/2021**	**11/2021**	**03/2022**	**11/2022**
pH	8,52	9,20	10,66	8,34
Turbidez (UNT)	68,00	2,40	6,27	99,00
Cor (Pt-Co) (mg/L)	1.884,00	1.005,11	1.282,92	1.510,56
Condutividade (mS/cm)	7,98	1,41	3,45	2,32
Alcalinidade Total (mg/L)	1.224,00	1.350,00	204,00	300,00
Amônia (mg/L)	7,83	8,34	10,66	8,34
Nitrato (mg/L)	0,28	1,46	0,21	0,08
Cloretos (mg/L)	2.724,16	209,93	1.012,19	524,84
DBO_5 (mg/L)	108,00	132,00	162,00	202,00
DQO (mg/L)	348,97	443,39	1264,54	1695,04
DBO_5/DQO	0,31	0,30	0,13	0,12
Sólidos Totais (mg/L)	5.633,00	1.452,00	5.462,67	2.810,67
Sólidos Totais Voláteis (mg/L)	357,00	547,00	238,67	1386,67
Sólidos Totais Fixos (mg/L)	5.276,00	905,00	5.224,00	1.424,00

No que diz respeito ao pH, os efluentes têxteis possuem caráter mais básico do que outros tipos de efluentes. Isso ocorre porque os produtos utilizados no beneficiamento têxtil (corantes para tingimento, detergentes e outros produtos químicos) possuem pH elevado, o que interfere diretamente no efluente final (Ramos *et al.*, 2020).

Assim como o pH, a alcalinidade elevada também decorre das substâncias utilizadas no processo produtivo de indústrias têxteis. Entre esses compostos, é possível citar as soluções alcalinas (geralmente a base de hidróxido de sódio, hidróxido de potássio ou carbonato de sódio) utilizadas para remover óleos e ceras e evitar a contaminação de fibras (Yassen; Scholz, 2019).

Segundo Ramos *et al.* (2020), a concentração de sólidos totais é um dos parâmetros mais avaliados em efluentes têxteis e apresenta forte correlação com os valores de turbidez, já que a presença de materiais no efluente pode interferir na penetração de luz pela amostra. Ambos os parâmetros não são avaliados pela CONAMA para descarte, mas são usados para avaliar a eficiência de tratamentos propostos para esses efluentes.

A turbidez é um parâmetro que ficou abaixo (entre 2,80 e 6,80 UNT) do relatado por outros pesquisadores que avaliaram o mesmo parâmetro em efluentes provenientes de lavandarias têxteis e obtiveram concentração de 70 UNT para uma manufatura localizada em Apucarana (PR) (Gonçalves, 2015) e 47 UNT para uma indústria em Campo Mourão (PR) (Assunção, 2018). O resultado encontrado pode estar relacionado ao tempo de detenção hidráulica elevado, já que o efluente fica no tanque de equalização por tempos superiores a 3 horas antes de ser direcionado aos decantadores.

A cor do efluente, mensurada pelo método Pt-Co, variou entre 1.005 e 1.814 mg/L, ao longo das avaliações. Este é um parâmetro de difícil avaliação e comparação com demais pesquisas, já que, ao longo do dia, a composição deste tipo de efluente pode sofrer constantes alterações em virtude da mudança de corantes e dos compostos químicos utilizados para tingir ou lavar o tecido.

Além disso, a cor possui relação com a presença de compostos de difícil degradação no efluente. Como exemplo, foram relatados valores de cor pelo mesmo método de análise de 3280 mg/L (Santos *et al.*, 2018), 643 mg/L (Gonçalves, 2015) e 384 mg/L (Assunção, 2018). Assim, o composto avaliado na presente pesquisa pode ter maior concentração de compostos recalcitrantes aqueles utilizados pelos pesquisadores supracitados.

A condutividade do efluente têxtil variou entre 1,41 e 7,98 mS/cm, próxima aos valores relatados por Gonçalves (2015), que coletaram amostras de efluente têxtil em diferentes etapas

do processo (preparação, tingimento e lavagem), obtendo condutividade entre 6,73 e 7,08 mS/cm.

Segundo Yassen e Scholz (2019), a condutividade está diretamente ligada a presença de cloretos em águas residuais. Além disso, efluentes com altas concentrações de cloretos podem sofrer com interferência de leitura em outros parâmetros físico-químicos, como a DQO. O efluente estudado pelos pesquisadores teve concentração de cloretos de 2723 mg/L, valor considerado elevado, mas abaixo daquele relatado por Bhuvaneswari *et al.* (2016), que obteve valores entre 4005 e 4320 mg/L para concentração de cloretos em efluentes têxteis.

A concentração de amônia ficou dentro do permitido pelo CONAMA, que, em sua Resolução nº 397/2008 (Brasil, 2008), limita a concentração de nitrogênio amoniacal (que mede o teor de amônia em uma amostra) em 20 mg/L para efluentes industriais. Entretanto, é importante ressaltar que amônia livre (NH_3) dissolvida na água pode ser tóxica aos peixes, sendo necessário monitoramento desse parâmetro para que ele não prejudique a biota onde o efluente deságua. Por fim, efluentes com pH elevados também podem favorecer o aumento da concentração de amônia (Reis; Mendonça, 2009).

O nível de biodegradabilidade de águas residuais pode ser indicado pela razão DBO_5/DQO. A razão de biodegradabilidade da presente pesquisa variou entre 0,12 e 0,31, considerada baixa e corroborando com os resultados obtidos por Ramos *et al.* (2020), que avaliaram a razão DBO_5/DQO de 36 amostras de efluente têxtil e concluiu que efluentes dessa categoria possuem baixa biodegradabilidade. Por isso, processos convencionais de tratamentos não são capazes de fazer a remoção adequada do efluente.

Os resultados permitem concluir que o efluente têxtil necessita ser submetido a processos avançados e/ou combinados de tratamento que aumentem a sua biodegradabilidade e diminuam a sua recalcitrância.

6.3.3. Planejamento fatorial DCCR 2^2 para avaliação de variáveis utilizando catalisador ZnO na remoção de cor do corante Rubi GDN

Na Figura 36 estão os resultados de adsorção do catalisador ZnO após 60 e 120 minutos de reação, enquanto na Figura 37 estão apresentados os resultados do mesmo produto quando submetido a luz solar pelo mesmo período. Os parâmetros iniciais utilizados estão descritos na Tabela 10.

Figura 36 – Adsorção da pilha alcalina por 60 e 120 minutos com corante Rubi GDN.

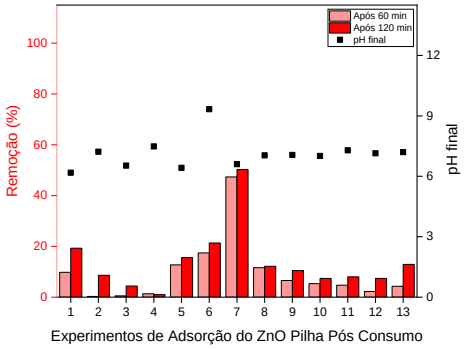
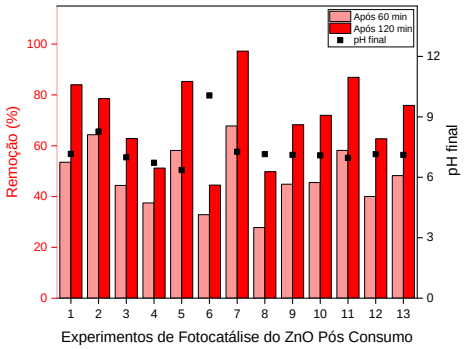


Figura 37 – Fotocatálise solar da pilha alcalina por 60 e 120 minutos com corante Rubi GDN.



Foi possível perceber que o produto avaliado possui baixa eficiência de adsorção, já que, de maneira geral, as eficiências não ultrapassaram 20%, com exceção da amostra 7, que possuía menor concentração de corante (11,60 mg/L) quando comparada as demais avaliadas. A eficiência de adsorção reduzida que foi observada neste experimento pode estar relacionada a baixa área superficial específica da mostra (2,6 m^2/g). No que diz respeito a fotocatálise, a eficiência média de todas as mostras ficou em torno de 80%, com o experimento nº 7 (menor concentração de corante) chegando a remover quase que 100% do corante Rubi GDN. O pH final da água tratada nos dois experimentos ficou próximo a neutralidade (aproximadamente 6,90).

Os resultados de fotocatálise ficaram próximos aos obtidos por Arroyo-*Ortega et al.* (2022) que estudaram a síntese de nanopartículas de ZnO a partir de anodos de baterias alcalinas pós-consumo utilizando o método sol-gel com amido como agente redutor. A eficiência fotocatalítica do catalisador sintetizado foi avaliada para a degradação do alaranjado de metila sob diferentes concentrações do corante e concentração de catalisador. Os experimentos foram realizados sob controle de pH e utilizando uma lâmpada UV de 300 watts. A eficiência de remoção do contaminante variou de 50,5% a 87% quando a concentração inicial do alaranjado de metila de 40 mg/L para 10 mg/L.

6.3.4. Cinética de degradação do corante Rubi GDN

Na Figura 38 é apresentada a cinética de degradação de cor do corante Rubi GDN em concentração de 10 mg/L, enquanto na Figura 39 é apresentado o mesmo estudo, porém com o corante em concentração de 20 mg/L.

Figura 38 – Cinética de remoção do rubi GDN com concentração de 10 mg/L

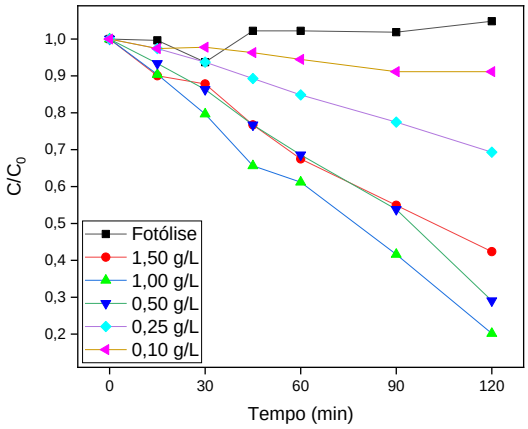
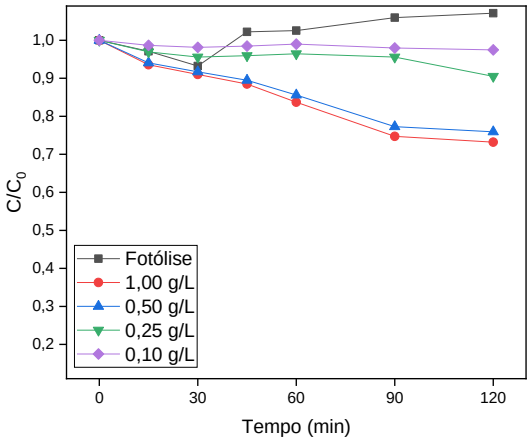


Figura 39 – Cinética de remoção do rubi GDN com concentração de 20 mg/L



Nos dois ensaios, foi possível observar que a degradação é mínima por meio da fotólise, ou seja, sem a presença de catalisador, comprovando que a radiação solar sozinha é insuficiente para degradar o corante Rubi GDN.

Também foi possível observar que a eficiência de degradação do Rubi GDN é maior quando a concentração inicial do corante é menor (10 mg/L) em comparação com a concentração maior (20 mg/L). Este fato se torna mais evidente ao comparar a eficiência de degradação do corante nas mesmas concentrações de catalisador, por exemplo, para uma concentração de 1,0 g/L de ZnO e 10 mg/L de corante, a eficiência de descoloração após 120 minutos foi de 80% (Figura 38), enquanto para a mesma concentração de ZnO e concentração de corante em 20 mg/L, a eficiência de descoloração após 120 minutos não ultrapassou 30% (Figura 39).

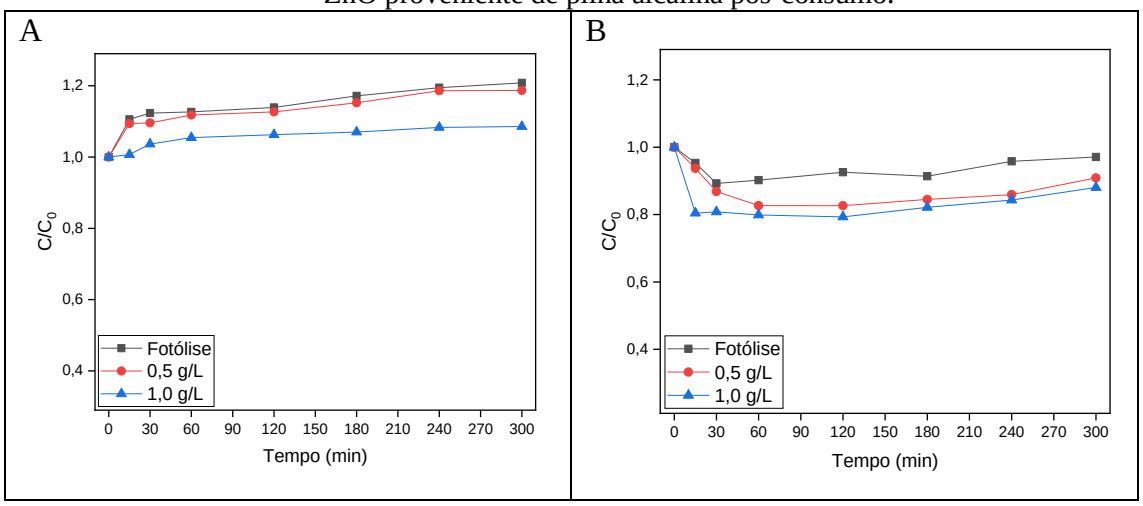
Constatou-se que o aumento da concentração do catalisador ZnO melhora significativamente a taxa de degradação do corante estudado. Concentrações mais altas de catalisador (1,50 g/L e 1,00 g/L) demonstram maior eficiência em ambos os casos, porém concentrações elevadas também interferem na penetração da radiação e, consequentemente, prejudica a eficiência do catalisador. Por fim, mesmo as menores concentrações de catalisador (0,10 g/L) têm efeito na remoção do corante (em torno de 10%) em comparação com o experimento da fotólise que ocorre sem a adição de catalisador, comprovando que o produto em estudo, mesmo sem nenhum tipo de purificação ou dopagem, possui potencial para ser explorado como fotocatalisador.

6.3.5. Cinética de degradação do efluente têxtil *in natura*

Na Figura 40a e Figura 40b são apresentados, respectivamente os resultados da cinética de remoção do efluente têxtil avaliada na faixa de 200-800 nm com pH natural (≈7,20), e com

ajuste para o pH 10, usando duas concentrações diferentes do catalisador ZnO proveniente da pilha alcalina pós-consumo sob radiação solar.

Figura 40 – Cinética de degradação do efluente têxtil em pH 7 (a) e em pH 10 (b) usando catalisador ZnO proveniente de pilha alcalina pós-consumo.



Na Figura 40a, com efluente têxtil *in natura* em pH 7, observa-se que a fotólise não promoveu degradação significativa do corante. As amostras com ZnO nas concentrações de 0,5 g/L e 1,0 g/L também não apresentaram uma redução substancial da concentração de corante ao longo do tempo, visto que os valores de C/C_0 permanecem próximos ao início e ao longo dos 300 minutos de exposição à radiação.

Na Figura 40b, com efluente *in natura* em pH 10, foi notada melhoria nos resultados que pode estar associado ao processo de coagulação e precipitação decorrente do aumento do pH. Nesse pH mais alcalino, a fotólise ainda não foi efetiva na degradação do corante, mas houve diminuição da concentração do efluente mensurada pela área espectral integrada (Neves *et al.*, 2020) para as amostras com ZnO na concentração de 1,0 g/L.

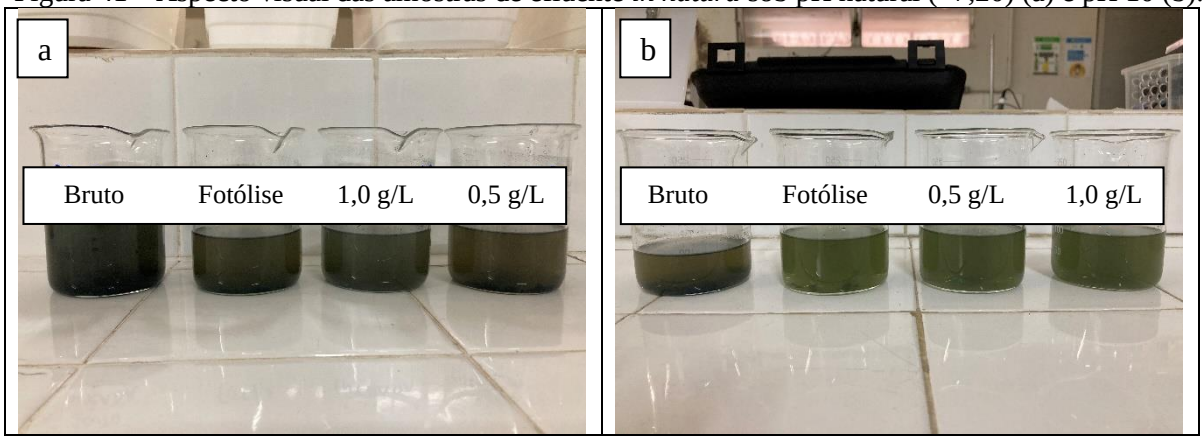
Com base nos resultados obtidos, é possível afirmar que o pH é um importante parâmetro a ser avaliado na degradação do efluente. Na Figura 41 estão apresentadas a descoloração das amostras avaliadas ao fim da cinética de degradação.

Foi possível observar que, ao se utilizar o efluente têxtil *in natura* ao invés do corante sintético Rubi GDN, as eficiências diminuíram consideravelmente. Este fato pode estar relacionado a presença de outros interferentes, como carbonatos e bicarbonatos, que consomem rapidamente os radicais do tipo OH, sugerindo que a presença de outras substâncias interfere na capacidade catalítica dos materiais avaliados.

Estudos recentes sobre a utilização de ZnO como fotocatalisador em diferentes pH têm demonstrado comportamentos similares. Por exemplo, Kwon e Kim (2020) mostraram que o

ZnO dopado com prata foi eficaz na degradação de azul de metileno sob luz solar, com a eficiência variando conforme o pH do meio.

Figura 41 – Aspecto visual das amostras de efluente *in natura* sob pH natural (~7,20) (a) e pH 10 (b).



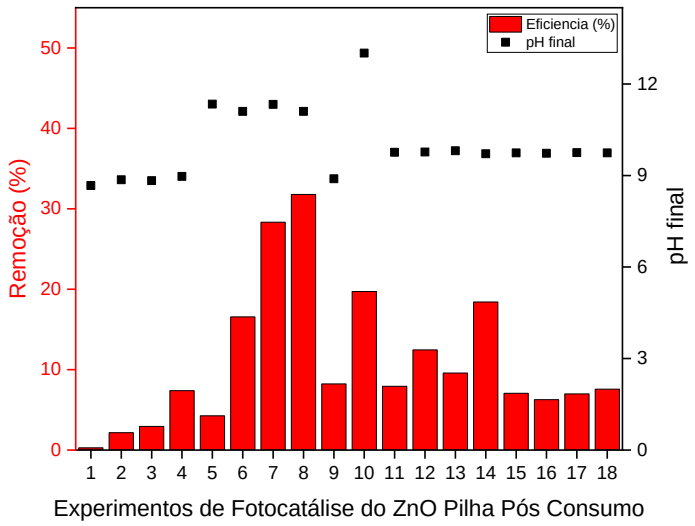
Foi observado que o pH alcalino favoreceu a degradação fotocatalítica, similar ao comportamento visto na Figura 40b. Hu *et al.* (2019) investigaram a degradação de rodamina B utilizando ZnO dopado com cério, também reportando maior eficiência em pH alcalino, corroborando com os resultados da Figura 40b, onde a remoção é mais eficiente em pH 10.

6.3.6. Planejamento fatorial DCCR 2^3 para avaliação de variáveis utilizando catalisador ZnO na remoção de cor do efluente têxtil *in natura*

Na Figura 42 são apresentados os resultados do planejamento fatorial 2^3 com DCCR utilizando ZnO proveniente de pilhas alcalinas pós-consumo em efluente proveniente da indústria têxtil *in natura*.

As variáveis independentes foram: pH (variando de 6,63 até 12,36), concentração de catalisador (variando de 0,58 até 1,42 g/L) e tempo de exposição à radiação (variando de 40 até 140 minutos), conforme matriz apresentada na Tabela 12.

Figura 42 – Fotocatálise solar do ZnO com efluente têxtil *in natura*.



Observa-se uma variação significativa na eficiência de remoção, com alguns experimentos alcançando valores próximos a 30% de remoção, enquanto outros apresentam eficiências muito mais baixas. O pH final também varia entre os experimentos, situando-se principalmente entre 9 e 12.

A análise mostra que a eficiência de remoção variou consideravelmente entre os experimentos, com valores de eficiência indo de 0,28% até 31,79%. A eficiência máxima foi observada no experimento 8, que utilizou um pH de 12, concentração de catalisador de 1,25 mg/L, e tempo de 120 minutos.

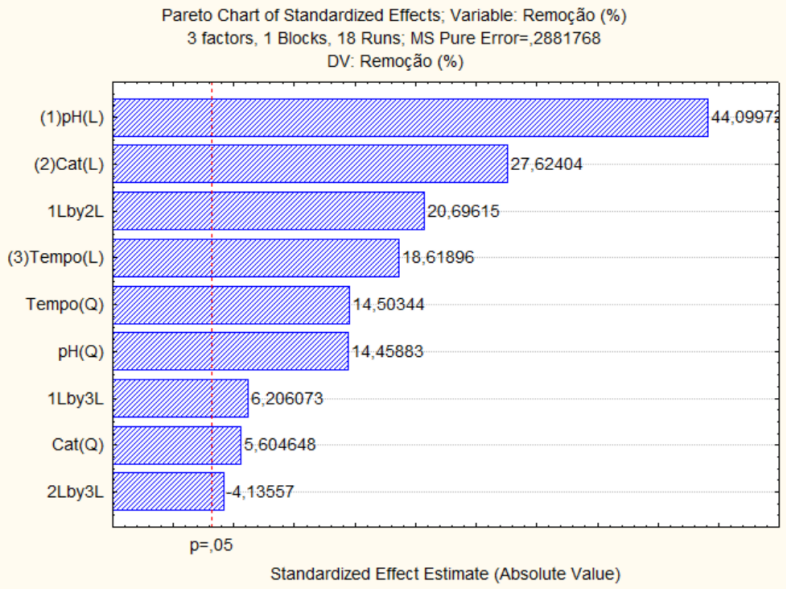
Os resultados indicam que a eficiência de remoção aumenta com o aumento do pH e da concentração do catalisador, sendo mais efetiva em condições alcalinas (pH ≥ 12). Além disso, tempos de reação mais longos tendem a melhorar a eficiência de remoção.

Os valores obtidos estão similares aos obtidos por Brahim *et al.* (2021), que utilizaram ZnO para a degradação de corantes alimentares, encontrou uma dependência significativa da eficiência em relação ao pH e à concentração do catalisador. Resultados semelhantes são observados na Figura 42, onde a variação nos parâmetros experimentais influencia diretamente a eficiência de remoção.

Em relação ao pH final das amostras observa-se que, na maioria das condições, os valores não atendem o preconizado pela resolução CONAMA n° 430/2011 (Brasil, 2011) para o lançamento de efluentes sendo necessário sua correção antes de seu despejo na rede de esgoto.

Na Figura 43 está apresentado o diagrama de Pareto em função dos efeitos padronizados para a eficiência do planejamento fatorial realizado.

Figura 43 – Diagrama de Pareto em função dos efeitos padronizados para a eficiência de degradação fotocatalítica do efluente têxtil utilizando o catalisador ZnO.



A partir do diagrama de Pareto, observa-se que todas as variáveis foram estatisticamente significativas e quase todos os efeitos impactam positivamente na variável resposta. O efeito linear do pH foi o mais significativo, com um valor padronizado de 44,09972. Isso indica que um aumento no pH tende a resultar em um impacto positivo na eficiência de remoção do efluente real, que é a variável resposta.

O efeito linear da concentração do catalisador ZnO foi o segundo com maior significância, com um valor padronizado de 27,62404, sugerindo que a concentração do catalisador também tem um impacto substancial na variável de resposta. O efeito linear do tempo de reação também foi estatisticamente significativo, com um valor padronizado positivo de 18,61896. As variáveis quadráticas também foram estatisticamente significativas, porém em menor intensidade de valor padronizado, do que as variáveis lineares (Figura 43).

A interação entre tempo de reação e concentração do catalisador possui um valor padronizado de 20,69615, indicando que a interação entre o tempo e a concentração de catalisador tem um impacto significativo na variável de resposta. Da mesma forma, a interação entre pH e tempo de reação foi estatisticamente significativo com um efeito padronizado positivo de 6,206073. A interação entre catalisador e tempo de reação apresentou efeito padronizado negativo de -4,13557 e foi o único do diagrama que apresentou efeito padronizado negativo.

Os resultados podem ser descritos graficamente por meio da plotagem das superfícies de resposta, que corresponde as projeções dos seus cortes sobre os planos dos fatores avaliados no planejamento, facilitando a interpretação dos resultados. As curvas de contorno associadas ao experimento realizado estão apresentadas na Figura 44.

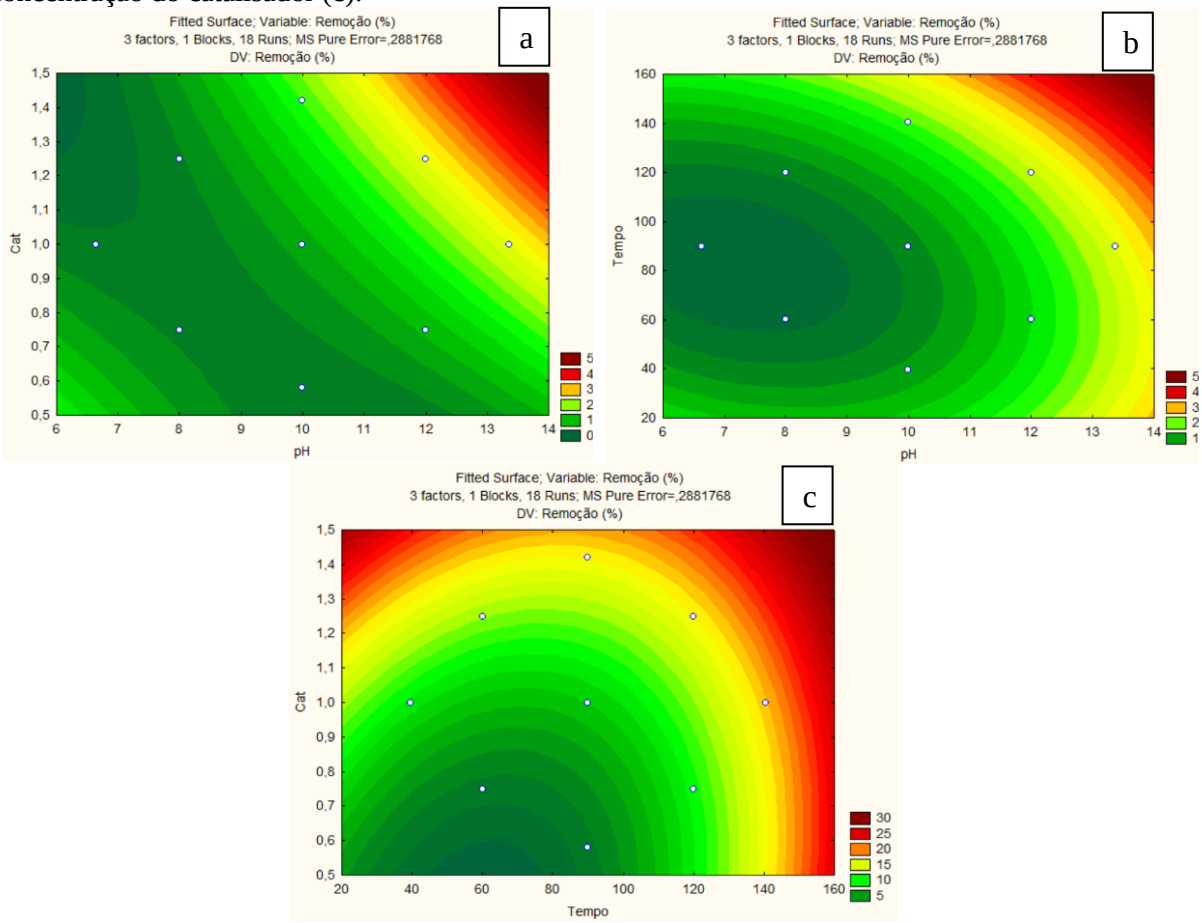
A partir dos resultados apresentados na Figura 44a, observa-se que a eficiência de remoção de cor aumenta com a elevação do pH e da concentração do catalisador. A área vermelha no canto superior direito do gráfico indica as condições ideais para a máxima remoção de cor, com pH próximo a 14 e concentração de catalisador em torno de 1,5 g/L.

No segundo gráfico de contorno (Figura 44b), verifica-se que tanto o aumento do pH quanto o tempo de exposição são fatores que contribuem para uma maior eficiência de remoção de cor. As áreas vermelhas no gráfico, representando a maior remoção de cor, estão concentradas em valores de pH superiores a 12 e tempos de reação superiores a 120 minutos.

Por fim, no terceiro gráfico de contorno (Figura 44c) verifica-se que a eficiência de remoção de cor é significativamente influenciada pelo aumento da concentração do catalisador e pelo tempo de reação. As áreas vermelhas no gráfico, que indicam a maior remoção de cor,

estão localizadas em condições em que o tempo de reação é superior a 140 minutos e a concentração do catalisador está próxima de 1,5 g/L.

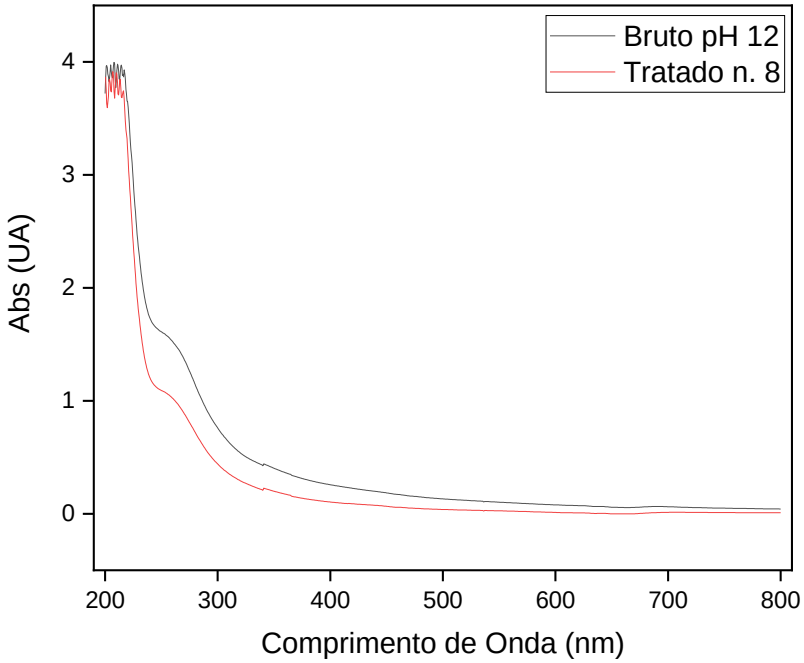
Figura 44 – Curvas de contorno para resposta remoção de cor do efluente têxtil *in natura* em função do pH e da concentração do catalisador (a), em função do pH e tempo (b) e em função do tempo e concentração do catalisador (c).



Para melhorar os resultados de remoção de cor, algumas estratégias podem ser implementadas com base na análise dos parâmetros variáveis (pH, concentração do catalisador e tempo) apresentados na Figura 44, dentre as quais é possível citar: otimização dos estudos com pH (é possível verificar que a eficiência de remoção de cor do efluente têxtil *in natura* é maximizada com pH elevado), ajuste na concentração do catalisador, aumento no tempo de reação e modificação da fonte de luz, passando a utilizar a luz artificial que permite controle e direcionamento mais efetivos. Assim, é importante considerar todas essas variáveis para alcançar uma remoção eficiente de poluentes.

Na Figura 45 estão apresentados os espectros de absorbância entre 200-800 nm (Neves *et al.*, 2020) da amostra bruta de efluente têxtil *in natura* e do melhor resultado do planejamento fatorial (amostra n. 8) após o fototratamento utilizando o catalisador ZnO.

Figura 45 – Espectros de absorbância da amostra bruta de efluente têxtil *in natura* e do melhor resultado do planejamento fatorial (amostra n. 8) após o fototratamento utilizando o ZnO.



Conforme mencionado na discussão dos resultados apresentados na Figura 42, o experimento n. 8, que utilizou um pH de 12, concentração de catalisador de 1,25 mg/L, e tempo de 120 minutos, apresentou eficiência de 31,79%, sendo o melhor resultado do planejamento.

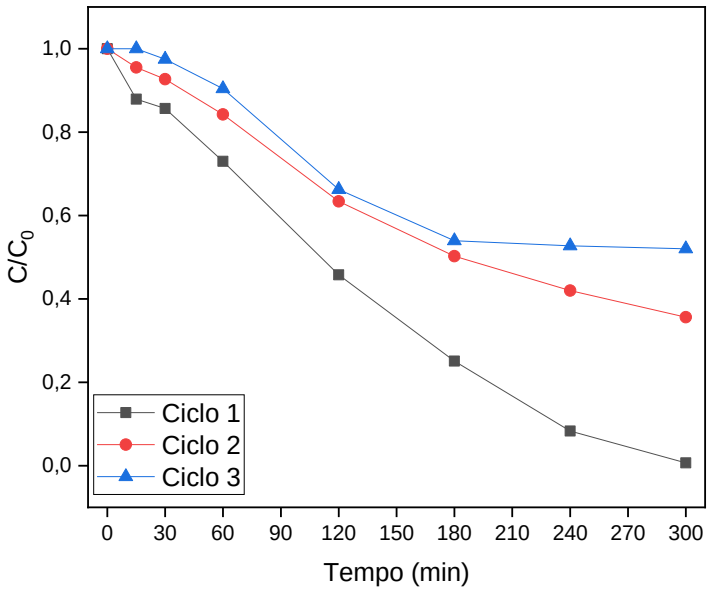
Ao comparar as bandas de absorbância do efluente *in natura* sem tratamento e o pós-tratamento, não foram verificadas distorções que poderiam ser atribuídas a formação de subprodutos, sendo verificada apenas a redução dos picos já existentes, ou seja, uma redução nos compostos presentes no efluente.

6.3.7. Avaliação da estabilidade do catalisador ZnO por meio do reuso no corante Rubi GDN

Na Figura 46 são apresentadas as cinéticas de remoção do catalisador ZnO proveniente de pilhas alcalinas pós-consumo na concentração de 1,0 g/L após o seu reuso em três ciclos experimentais visando verificar a estabilidade do catalisador utilizando o corante Rubi GDN na concentração de 20 mg/L.

O primeiro ciclo mostra uma significativa redução na concentração do contaminante ao longo do tempo, indicando alta eficiência (próxima a 99%) do catalisador no primeiro uso. O segundo ciclo ainda mostra uma boa redução na concentração do contaminante (próxima a 60%), embora a eficiência seja menor em comparação ao primeiro ciclo. O terceiro ciclo apresenta a menor eficiência entre os três ciclos, com uma eficiência final de 40% após o tempo de exposição à radiação solar.

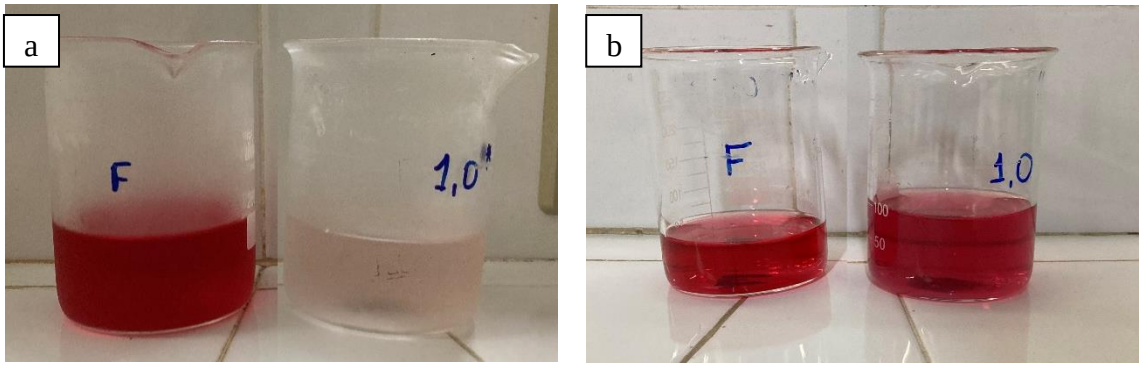
Figura 46 – Estabilidade do catalisador ZnO proveniente da pilha alcalina pós-consumo comprovada por meio do reuso no corante Rubi GDN.



Os resultados obtidos corroboram com aqueles relatados no trabalho de Viana *et al.* (2023), que sintetizou o mesmo catalisador e o aplicou para fotodegradação de azul de metileno obtendo resultados satisfatórios quanto a eficiência e estabilidade do catalisador. É importante ressaltar que o corante azul de metileno como substância modelo pelo referido autor, se trata de um corante bastante relatado na literatura por suas propriedades bem definidas que favorecem a fotocatálise (Azeez *et al.*, 2018; Kwon; Kim, 2020; Viana *et al.*, 2023).

Na Figura 47 estão apresentados os resultados de descoloração após o ciclo 1 (Figura 47a) e após o ciclo 3 (Figura 47b), que foi o último ciclo reacional avaliado.

Figura 47 – Aspecto visual das amostras após o primeiro ciclo (a) e terceiro ciclo (b) de fototratamento do corante Rubi GDN utilizando o catalisador ZnO.



Legenda: F = Fotólise; 1,0 = Amostra com catalisador ZnO na concentração de 1,0 g/L.

Os resultados também foram diferentes daqueles relatados por Mylarappa *et al.* (2017), que estudaram a utilização de materiais a base de óxido de zinco proveniente de pilhas pós-consumo na degradação do corante vermelho Congo por cinco ciclos reacionais, atingindo eficiência máxima de 99% de remoção perdas insignificantes de eficiência após um total de

cinco reacionais. Convém ressaltar, entretanto, que a fonte de luz utilizada na pesquisa supracitada foi a artificial, onde é possível ter uniformidade e o total controle de sua potência. Além disso, os autores utilizaram as pilhas para extração de compostos e fabricação de ferritas, sendo assim materiais purificados e não o resíduo puro.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante dos resultados obtidos, foi possível inferir algumas considerações a respeito do trabalho desenvolvido.

Considera-se que os resultados alcançados na investigação do uso de dois resíduos sólidos distintos, como matérias primas para a síntese de novos produtos destinados ao tratamento de efluentes no processo de fotocatálise solar heterogênea visando a remoção da cor do corante têxtil Rubi GDN e de efluente têxtil *in natura* foram promissores, principalmente porque se trata de um resíduo que não passou por processos adicionais de purificação e melhoramento e foi ativado por luz solar, cujo maior espectro é a luz visível, duas condições pouco investigadas. Neste sentido, acredita-se que o estudo pode favorecer a economia circular, oferecendo uma alternativa sustentável e econômica para a destinação de resíduos que, de outra forma, seriam descartados inadequadamente, contribuindo assim para a preservação ambiental e a redução de impactos negativos no planeta.

A execução da revisão bibliométrica e sistemática pelo método *ProKnow-C* foi importante, pois permitiu que, fosse realizada uma análise temporal e espacial a respeito do tema estudado no período compreendido entre os anos de 2015 e 2020 destacando-se as lacunas identificadas na análise sistêmica as quais foram importantes para verificar oportunidades de futuras pesquisas.

A caracterização morfoestrutural dos resíduos avaliados na pesquisa foi importante para definir que os materiais são cristalinos, possuem morfologia bem definida e boas propriedades óticas para serem utilizados como novos produtos, ou seja, como fotocatalisadores heterogêneos alternativos. Além disso, esta etapa subsidiou a definição de faixas ótimas e suas melhores condições de aplicação dos materiais, como, por exemplo, a escolha da temperatura de calcinação do CaO (entre 600 e 900 ºC) e do ZnO (500 ºC).

A aplicação do produto a base de óxido de cálcio sintetizado a partir de casca de ovo de galináceos na remoção de cor do corante Rubi GDN por meio do planejamento fatorial 2^2 apresentou-se como um adsorvente com ligações fracas para ser utilizado na fotocatálise, mas caracterizações morfoestruturais do produto indicaram um potencial como fotocatalisador que poderá ser potencializado por processos de síntese e dopagem.

A utilização do material a base do óxido de zinco proveniente de pilhas alcalinas pós-consumo como catalisadores heterogêneos, um produto alternativo, para fins de fotocatálise solar resultou em remoções de cor satisfatórias, fato comprovado por meio dos planejamentos fatoriais e cinéticas de remoção desenvolvidos em corantes têxteis sintéticos e efluente têxtil.

No que diz respeito à reutilização, o catalisador ZnO mostraram estabilidade após três ciclos reacionais, embora esse desempenho tenha sido inferior ao dos materiais produzidos a partir de resíduos purificados. Ressalta-se que os resultados obtidos podem ser potencializados por meio de um estudo econômico e experimental para avaliar a viabilidade da dopagem dos resíduos em comparação com a aplicação direta proposta neste trabalho.

Por fim, ressalta-se que existiram problemas que causaram interrupção ao longo do desenvolvimento da tese, como pandemia da COVID-19 e questões profissionais, o que limitou alguns avanços. Neste sentido, são sugeridas novas oportunidades para pesquisas futuras:

a) Utilização do CaO proveniente da casca de ovo galináceo na formação de uma heterojunção com outro material reconhecidamente fotocatalítico;
b) Extração de pastas eletrolíticas de outras pilhas comerciais com composições diferentes;
c) Aplicação de métodos de síntese e dopagem de pasta eletrolítica proveniente de pilhas pós-consumo;
d) Ampliação da faixa de estudo em fotocatálise para uma escala mais próxima a industrial, o que pode propiciar novas discussões a respeito da temática e, consequentemente, interferir na discussão dos resultados.

REFERENCIAS

ABDULLAH, S. H. Y. S.; HANAPI, N. H. M.; AZID, A.; UMAR, R.; JUAHIR, H.; KHATOON, H.; ENDUT, A. A review of biomass-derived heterogeneous catalyst for a sustainable biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 70, p. 1040–1051, 2017.

AI, L.; WANG, L.; GUO, N.; XU, M.; JIA, D.; TAN, C.; JIA, X.; CAI, W.; YANG.; Y. $(Bi_{19}S_{27}I_3)_{0.6667}$ nanorods with more negative potentials of conduction band as highly active photocatalysts under visible light. **Int J Energy Res**. v. 46, n. 15, p. 23857-23870. 2022. doi:10.1002/er.8683

AJALA, E. O.; AJALA, M. A.; AYINLA, I. K.; SONUSI, A. D.; FANODUN, S. E. Nano-synthesis of solid acid catalysts from waste-iron-filling for biodiesel production using high free fatty acid waste cooking oil. **Sci Rep**, v. 10, n. 13256, 2020. https://doi.org/10.1038/s41598-020-70025-x.

ALCARAZ, L.; GARCÍA-DÍAZ, I.; GONZÁLEZ, L.; RABANAL, M. E.; URBIETA, A.; FERNÁNDEZ, P.; LÓPEZ, F. A. New photocatalytic materials obtained from the recycling of alkaline and Zn/C spent batteries. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 3, p. 2809-2818, 2019. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.04.020.

ALMAZÁN-SÁNCHEZ, P. T.; LINARES-HERNÁNDEZ, I.; SOLACHE-RÍOS, M. J.; MARTÍNEZ-MIRANDA, V. Textile wastewater treatment using iron-modified clay and copper-modified carbon in batch and column systems. **Water Air Soil Pollut**., v. 227, p. 1–14, 2016.

ALMQUIST, C.; KREKELER, M.; JIANG, L. An investigation on the structure and catalytic activity of cryptomelane-type manganese oxide materials prepared by different synthesis routes. **Chemical Engineering Journal**, v. 252, p. 249–262, 2014. DOI: 10.1016/j.cej.2014.04.102.

ANTONOPOULOU, M.; KOSMA, C.; ALBANIS, T.; KONSTANTINOU, I. An overview of homogeneous and heterogeneous photocatalysis applications for the removal of pharmaceutical compounds from real or synthetic hospital wastewaters under lab or pilot scale. **Science of The Total Environment**, v. 765, 2021. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.144163.

APHA, AWWA, WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 23ª Ed. American Public Health Association, LMC Pharmabooks, Washington, DC, 2017.

ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Rev. Ambient. Água**, v. 11, n. 2, 2016.

ARROYO-ORTEGA, G.; HERNÁNDEZ PAZ, J. F.; OLIVAS ARMENDARIZ, I.; CAMACHO-MONTES, H.; LÓPEZ-DÍAZ-DE LEÓN, C.; REYES-BLAS, H.; RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, C. A. Photocatalytic degradation of methyl orange (MO) using

ZnO nanoparticles from alkaline wasted batteries. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**, v. 17, n. 4, p. 1241-1248, 2022. DOI: 10.15251/DJNB.2022.174.1241.

ASGARI, G.; DAYARI, A. Experimental dataset on acid treated eggshell for removing cyanide ions from synthetic and industrial wastewaters. **Data in Brief**, v. 16, p. 442-452, 2018. DOI: 10.1016/j.dib.2017.11.048.

ASGARI, G.; FARADMAL, J.; NASAB, H. Z.; EHSANI, H. Catalytic ozonation of industrial textile wastewater using modified C-doped MgO eggshell membrane powder. **Advanced Powder Technology**, v. 30, p. 1297–1311, 2019.

ASSÍAS, S. G.; CLAVIJO, C.; USMA, S.; DELVASTO, P. On the incorporation of pristine and pre-vitrified alkaline battery waste into non-structural clay bricks. **Waste and Biomass Valorization**, 2020. https://doi.org/10.1007/s12649-020-01259-z.

ASSUNÇÃO, T. M. **Comparação entre o método físico-químico de coagulação e floculação utilizando o coagulante de policloreto de alumínio (PAC) com o processo de eletrocoagulação utilizando eletrodos de aço inox em efluentes têxteis**. 66 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Eng. Civil). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Paraná, 2018.

AWOGBEMI, O.; INAMBAO, F.; ONUH, E. I. Modification and characterization of chicken eggshell for possible catalytic applications. **Heliyon**, v. 6, e05283, 2020. DOI: 10.1016/j.heliyon.2020.e05283.

AZEEZ, F.; AL-HETLANI, E.; ARAFA, M.; ABDELMONEM, Y.; NAZEER, A. A.; AMIN, M. O.; MADKOUR, M. The effect of surface charge on photocatalytic degradation of methylene blue dye using chargeable titania nanoparticles. **Sci Rep**. v. 8, n. 1, 2018. DOI: 10.1038/s41598-018-25673-5.

BAHRUDIN, N. N.; NAWI, M. A.; NAWAWI, W. I. Enhanced photocatalytic decolorization of methyl orange dye and its mineralization pathway by immobilized TiO2/polyaniline. **Res Chem Intermed**, v. 45, 2771–2795 (2019). https://doi.org/10.1007/s11164-019-03762-y

BAKATULA, E. N.; RICHARD, D.; NECULITA, C. M.; ZAGURY, G. J. Determination of point of zero charge of natural organic materials. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 8, pp. 7823–7833, 2018. DOI: 10.1007/s11356-017-1115-7.

BELARDI, G.; BALLIRANO, P.; FERRINI, M.; LAVECCHIA, R.; MEDICI, F.; PIGA, L.; SCOPPETTUOLO, A. Characterization of spent zinc–carbon and alkaline batteries by SEM-EDS, TGA/DTA and XRPD analysis. **Thermochimica Acta**, v. 526, p. 169-177, 2011. DOI: 10.1016/j.tca.2011.09.012.

BHUVANESWARI, A.; ASHA, B.; SELVAKUMAR, D. Start up and enhancement granulation in an anaerobic baffled reactor for the treatment of textile wastewater. **Int J Civ Eng**, v. 9, p. 645–652, 2016.

BIDU, J. M.; VAN DER BRUGGEN, B.; RWIZA, M. J.; NJAU, K. N. Current status of textile wastewater management practices and effluent characteristics in Tanzania. **Water Science & Technology**, v. 83, n. 10, p. 2363-2375, 2021. DOI: 10.2166/wst.2021.133.

BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H_2O_2 in oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 275, p. 121-135, 2014.

BOPPUDI, H. B.; RAO, Y. S.; KUCHI, C.; BABU, A. R.; GOVINDA, V.; JAGADEESH, M.; LAVANYA, M. Zinc oxide nanoparticles as an efficient antioxidant, photocatalyst, and heterogeneous catalyst in C–P bond synthesis. **Results in Chemistry**, v. 6, p. 101227, 2023. DOI: 10.1016/j.rechem.2023.101227.

BRAHIM, I.; BELMEDANI, M.; HADOUN, H.; BELGACEM, A. The photocatalytic degradation kinetics of food dye in aqueous solution under UV/ZnO system. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 133, p. 1075-1095, 2021. DOI: 10.1007/s11144-021-02006-8.

BRASIL. **Resolução CONAMA nº 397 de 3 de abril de 2008**. Altera o inciso II do § 4º e a Tabela X do § 5º, ambos do art. 34 da Resolução do CONAMA nº 357, de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Diário Oficial da União, 7 de abril de 2008, p. 68-69.

BRASIL. **Resolução CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Diário Oficial da União, 16 de maio de 2011.

BURLACU, I. F.; DEÁK, G.; MARCU, E.; PRORIOL SERRE, I.; BALLOY, D.; CHE HALIN, D. S. Circular economy-waste reuse into a spongy oxide material with photocatalytic activity for a sustainable development. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 616, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1088/1755-1315/616/1/012068.

CABRERA-REINA, A.; MARTÍNEZ-PIERNAS, A. B.; BERTAKIS, Y.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P.; AGÜERA, A.; SÁNCHEZ PÉREZ, J. A. TiO2 photocatalysis under natural solar radiation for the degradation of the carbapenem antibiotics imipenem and meropenem in aqueous solutions at pilot plant scale. **Water Research**, v. 166, p. 115037, 2019. DOI: 10.1016/j.watres.2019.115037.

CAHINO, A. M.; LOUREIRO, R. G.; DANTAS, J.; MADEIRA, V. S.; FERNANDES, P. C. R. Characterization and evaluation of ZnO/CuO catalyst in the degradation of methylene blue using solar radiation. **Ceramics International**, v. 45, p. 13628–13636, 2019.

CARBAJO, J.; JIMENEZ, M.; MIRALLES, S.; MALATO, S.; FARALDOS, M.; BAHAMONDE, A. Study of application of titania catalysts on solar photocatalysis: Influence of type of pollutants and water matrices. **Chemical Engineering Journal**, 2016.

CHAWLA, S.; VARGHESE, B. S.; CHITHRA, A.; HUSSAIN, C. G.; KEÇILI, R.; HUSSAIN, C. M. Environmental impacts of post-consumer plastic wastes: Treatment technologies towards eco-sustainability and circular economy. **Chemosphere**, v. 308, p. 135867, 2022. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.135867.

CHEN, D.; CHENG, Y.; ZHOU, N.; CHEN, P.; WANG, Y.; LI, K.; HUO, S.; CHENG. P.; PENG. P.; ZHANG, R.; WANG, L.; LIU, H.; LIU, Y.; RUAN, R. Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO2-based photocatalysts: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 268, n. 121725, 2020

CHENG, M.; ZENG, G.; HUANG, D.; LAI, C.; XU, P.; ZHANG, C.; LIU, Y. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 582–598, 2016.

CRUZ, D. K. A.; NÓBREGA, A. A.; MONTENEGRO, M. M. S.; PEREIRA, V. O. M. Os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável e as fontes de dados para o monitoramento das metas no Brasil. **Epidemiologia e Serviços de Saúde**, Brasília, v. 31, n. spe1, p. e20211047, 2022. https://doi.org/10.1590/SS2237-9622202200010.especial.

CORRÊA, T. H. A.; HOLANDA, J. N. F. Calcium pyrophosphate powder derived from avian eggshell waste. **Cerâmica**, v. 62, n. 363, p. 278–280. 2016. https://doi.org/10.1590/0366-69132016623631986

DANTAS, J.; LEAL, E.; CORNEJO, D. R.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Biodiesel production evaluating the use and reuse of magnetic nanocatalysts Ni0.5Zn0.5Fe2O4 synthesized in pilot-scale. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 3026-3042, 2020. DOI: 10.1016/j.arabjc.2018.08.012.

DE ANDRADE, P. M.; DUFRAYER, C. R.; IONASHIRO, E. Y.; DE BRITO, N. N. The use of metallurgical waste for heterogeneous photo Fenton-Like treatment of cosmetic effluent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104148, 2020.

DÖNMEZ, Ö.; DÜKKANCI, M.; GÜNDÜZ, G. Effects of catalyst preparation method and reaction parameters on the ultrasound assisted Photocatalytic oxidation of reactive yellow 84 dye. **J Environ Health Sci Eng**, v. 18, n. 2, p. 835-851, 2020. https://doi.org/10.1007/s40201-020-00507-7.

DU, Y.; CHEN, H.; XU, X.; WANG, C.; ZHOU, F.; ZENG, Z.; ZHANG, W. LI, L. Surface modification of biomass derived toluene adsorbent: hierarchically porous characterization and heteroatom doped effect. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 293, n. 109831, 2020.

DZINUN, H.; ABD KHALID, N. H.; HAIROM, N. H. H. Photocatalytic performance of TiO2/Eggshell composite for wastewater treatment. **Materials Today: Proceedings**, v. 65, p. 3000-3006, 2022. DOI: 10.1016/j.matpr.2022.03.577.

FADZLI, J.; KU HAMID, K. H.; NIK HIM, N. R.; PUASA, S. W. A critical review on the treatment of reactive dye wastewater. **Desalination and Water Treatment**, v. 257, p. 185-203, 2022. DOI: 10.5004/dwt.2022.28028.

FAROOQ, M.; RAMLI, A.; NAEEM, A.; MAHMOOD, T.; AHMAD, S.; HUMAYUN, M.; ISLAM, M. G. U. Biodiesel production from date seed oil (Phoenix dactylifera L.) via eggshell derived heterogeneous catalyst. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 32, p. 644–651, 2018.

FATIMAH, Y. A.; GOVINDAN, K.; MURNININGSIH, R.; SETIAWAN, A. Industry 4.0 based sustainable circular economy approach for smart waste management system to achieve sustainable development goals: A case study of Indonesia. **Journal of Cleaner Production**, v. 269, n. 122263, 2020. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122263.

FENG, H.; XU, H.; FENG, H.; GAO, Y.; JIN, X. The sol-gel synthesis and photocatalytic activity of Gd-SiO2-TiO2 photocatalyst. **Chemical Physics Letters**, v. 733, p. 136676, 2019. DOI: 10.1016/j.cplett.2019.136676.

FRANCO, P.; SACCO, O.; DE MARCO, I.; VAIANO, V. Zinc Oxide Nanoparticles Obtained by Supercritical Antisolvent Precipitation for the Photocatalytic Degradation of Crystal Violet Dye. **Catalysts**, v. 9, p. 346, 2019. DOI: 10.3390/catal9040346.

FRANCO-URQUIZA, E.A.; MAY-CRESPO, J.F.; ESCALANTE VELÁZQUEZ, C.A.; PÉREZ MORA, R.; GONZÁLEZ GARCÍA, P. Thermal Degradation Kinetics of ZnO/polyester Nanocomposites. **Polymers**, v. 12, n. 1753, 2020. https://doi.org/10.3390/polym12081753

FREITAS, A. D.; SOUZA JUNIOR, A. S. Remoção de corantes têxteis de meio aquoso por adsorção em fibra de coco. **Brazilian Journal of Development**, Curitiba, v. 8, n. 12, p. 80107-80126, 2022.

FOUDA, A.; EL-DIN HASSAN, S.; SAIED, E.; HAMZA, M. F. Photocatalytic degradation of real textile and tannery effluent using biosynthesized magnesium oxide nanoparticles (MgO-NPs), heavy metal adsorption, phytotoxicity, and antimicrobial activity. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, 2021, p. 105346

GALLEGOS, M. V.; APARICIO, F.; PELUSO, M. A.; DAMONTE, L. C.; SAMBETH, J. E. STRUCTURAL, optical and photocatalytic properties of zinc oxides obtained from spent alkaline batteries. **Materials Research Bulletin**, v. 99, p. 457-464, 2018. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.03.022.

GHAZALI, S. S.; KEM, K. L.; JUSOH, R.; ABDULLAH, S.; SHARIFFUDDIN, J. H. Evaluation of La-Doped CaO Derived from Cockle Shells for Photodegradation of POME. Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, v. 14 n. 1, p. 205-218, 2019. doi:10.9767/bcrec.14.1.3318.205-218

GIACOMNI, F.; MENEGAZZO, M. A. B.; DA SILVA, M. G.; DA SILVA, A. B.; DE BARROS, M. A. S. Importância da determinação do ponto de carga zero como característica de tingimento de fibras proteicas. **Matéria**, v. 22, n. 2, 2017. DOI: 10.1590/S1517-707620170002.0159.

GOLI, J.; SAHU, O. Development of heterogeneous alkali catalyst from waste chicken eggshell for biodiesel production. **Renewable Energy**, v. 128, p. 142-154, 2018.

GOLLAKOTA, A. R. K.; VOLLI, V.; SHU, C. M. Transesterification of waste cooking oil using pyrolysis residue supported eggshell catalyst. **Science of the Total Environment**, v. 661, p. 316–325, 2019.

GONÇALVES, L. V. **Tratamento eletroquímico e físico-químico para efluente de lavanderia industrial têxtil**. 154 p. Dissertação (Mestrado em Eng. Ambiental). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Paraná, 2015.

GRASSI, P.; DRUMM, F. C.; GEORGIN, J.; FRANCO, D. S. P.; FOLETTO, E. L.; DOTTO, G. L.; JAHN, S. L. Water treatment plant sludge as iron source to catalyze a heterogeneous photo-Fenton reaction. **Environmental Technology and Innovation**, v. 17, 2020.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000. DOI: 10.1590/S0100-40422000000100013.

GUTIERREZ-MATA, A. G.; VELAZQUEZ-MARTINEZ, S.; ALVAREZ-GALLEGOS, A.; AHMADI, M.; HERNANDEZ-PÉREZ, J. A.; GHANBARI, F.; SILVA-MARTINEZ, S. Recent Overview of Solar Photocatalysis and Solar Photo-Fenton Processes for Wastewater Treatment. **International Journal of Photoenergy**, 2017. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.03.088.

HAMIDI, A. A.; SALIMI, M. N.; YUSOFF, A. H. M. Synthesis and characterization of eggshell-derived hydroxyapatite via mechanochemical method: A comparative study. **AIP Conference Proceedings**, v. 1835, 020045, 2017. DOI: 10.1063/1.4981867.

HART, A.; ONYEAKA, H. Eggshell and Seashells Biomaterials Sorbent for Carbon Dioxide Capture. **IntechOpen**, 2021. doi: 10.5772/intechopen.93870

HENG, Z. W.; CHONG, W. C.; PANG, Y. L.; KOO, C. H. An overview of the recent advances of carbon quantum dots/metal oxides in the application of heterogeneous photocatalysis in photodegradation of pollutants towards visible-light and solar energy exploitation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, p. 105199, 2021. DOI: 10.1016/j.jece.2021.105199.

HITAM, C. N. C.; JALIL, A. A. A review on exploration of Fe2O3 photocatalyst towards degradation of dyes and organic contaminants. **Journal of Environmental Management**, v. 258, n. 110050, 2020.

HOSSAIN, S.; UDDIN, N.; JAHAN, S. A.; Ahmed, S. Synthesis and characterization of nano crystallite plaster of Paris prepared from waste eggshells and exploration of cytotoxicity, hemolysis and antimicrobial properties. **J. Mater. Chem. B**, 2023,11, 1057-1067. DOI: 10.1039/D2TB02392J

HU, B.; SUN, Q.; ZUO, C.; PEI, Y.; YANG, S.; ZHENG, H.; LIU, F. A highly efficient porous rod-like Ce-doped ZnO photocatalyst for the degradation of dye contaminants in water. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 10, p. 1157-1165, 2019. DOI: 10.3762/bjnano.10.115.

HUANG, Z.; JIA, S.; WEI, J.; SHAO, Z. A visible light active, carbon–nitrogen–sulfur co-doped TiO2/g-C3N4 Z-scheme heterojunction as an effective photocatalyst to remove dye pollutants. **RSC Advances**, v. 11, p. 16747-16754, 2021. DOI: 10.1039/D1RA01890F.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Produção de Ovos de Galinha (POG)**. Rio de Janeiro, 2020.

JALU, R. G.; CHAMADA, T. A.; KASIRAJAN, R. Calcium oxide nanoparticles synthesis from hen eggshells for removal of lead (Pb(II)) from aqueous solution. **Environmental Challenges**, v. 4, n. 100193, 2021.

JYOTHI, N.; RAVICHANDRAN, K. Optimum pH for effective dye degradation: Mo, Mn, Co and Cu doped ZnO photocatalysts in thin film form. **Ceramics International**, v. 46, p. 23289-23292, 2020. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.06.076.

KARAM, F. F.; SAEED, N. H. M.; YASASRI, A. A.; AHMED, L.; SALEH, H. Kinetic Study for Reduced the Toxicity of Textile Dyes (Reactive yellow 14 dye and Reactive green dye) Using UV-A light/ZnO System. **Egyptian Journal of Chemistry**, v. 63, n. 8, p. 2987-2998, 2020. DOI: 10.21608/ejchem.2020.25893.2511.

KAUR, N.; SHAHI, S. K.; SHAHI, J. S.; SANDHU, S.; SHARMA, R.; SINGH, V. Comprehensive review and future perspectives of efficient N-doped, Fe-doped and (N,Fe)-co-doped titania as visible light active photocatalysts. **Vacuum**, v. 178, n. 109429, 2020

KETTA, M.; TUMOVÁ, E. Eggshell structure, measurements, and quality-affecting factors in laying hens: a review. **Czech J. Anim. Sci**., v. 61, n. 7, p. 299–309, 2016.

KHOSA, A. A.; XU, T.; XIA, B. Q.; YAN, J.; ZHAO, C. Y. Technological challenges and industrial applications of CaCO3/CaO based thermal energy storage system – A review, **Solar Energy**, v. 193, p. 618-636, 2019

KIRUBAKARAN, M.; ARUL, M. V. V. Eggshell as heterogeneous catalyst for synthesis of biodiesel from high free fatty acid chicken fat and its working characteristics on a CI engine. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 4490-4503, 2018.

KOSMULSKI, M. The pH dependent surface charging and points of zero charge. X. Update. **Adv Colloid Interface Sci**., v. 319, p. 102973, 2023. DOI: 10.1016/j.cis.2023.102973.

KULENOVA, N.; AKHMETVALIYEVA, Z.; MAMYACHENKOV, S.; ANISIMOVA, O. Utilization of Industrial Liquid-Waste Effluents of the Titanium–Magnesium Production. **Russian Journal of Non-Ferrous Metals**, v. 60, p. 118-124. 2019. https://doi.org/10.3103/S1067821219020068.

KUMAR, M.; AMBIKA, S.; HASSANI, A.; NIDHEESH, P. V. Waste to catalyst: Role of agricultural waste in water and wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, v. 858, p. 159762, 2023. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.159762.

KWON, D.; KIM, J. Silver-doped ZnO for photocatalytic degradation of methylene blue. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 37, p. 1226-1232, 2020. DOI: 10.1007/s11814-020-0520-7.

LACA, A.; LACA, A.; DÍAZ, M. Eggshell waste as catalyst: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 197, p. 351-359, 2017.

LAMB, J.; JEEVARAJAN, J. New developments in battery safety for large-scale systems. **MRS Bulletin**, v. 46, p. 395-401, 2021. DOI: 10.1557/s43577-021-00098-0.

LEE, K. M.; LAI, C. W.; NGAI, K. S.; JUAN, J. C. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 88, p. 428-448, 2016.

LEITE, F. H. G.; ALMEIDA, T. F.; FARIA, R. T.; HOLANDA, J. N. F. Synthesis and characterization of calcium silicate insulating material using avian eggshell waste. **Ceramics International**, v. 43, n. 5, p. 4674–4679, 2017.

LI, H.; WANG, Y.; MA, X.; WU, Z.; CUI, P.; LU, W.; LIU, F.; CHU, H.; WANG, Y. A novel magnetic CaO-based catalyst synthesis and characterization: Enhancing the catalytic activity and stability of CaO for biodiesel production. **Chemical Engineering Journal**, v. 391, n. 123549, 2020. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123549.

LINHARES, J. E.; PESSA, S. L. R.; BORTOLUZZI, S. C.; LUZ, R. P. Work ability and functional aging: A systemic analysis of the literature using ProKnow-C (Knowledge Development Process – Constructivist). **Ciência e Saúde Coletiva**, v. 24, n. 1, p. 53–66, 2019.

LIU, X.; MA, R.; ZHUANG, L.; HU, B.; CHEN, J.; LIU, X.; WANG, X. Recent developments of doped g-C3N4 photocatalysts for the degradation of organic pollutants. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 51, n. 8, p. 751–790. 2020 https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1734433

LONG, Z.; LI, Q.; WEI, T.; ZHANG, G.; REN, Z. Historical development and prospects of photocatalysts for pollutant removal in water. **J. Hazard. Mater**., v. 395, 2020. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122599.

LUCENA, L. G. **Aplicação de resíduo siderúrgico como adsorvente de baixo custo no tratamento de efluente têxti**l. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade Federal do Ceará. Ceará, 2021.

LUO, J.; ZHANG, S.; SUN, M.; YANG, L.; LUO, S.; CRITTENDEN, J. A critical review on energy conversion and environmental remediation of photocatalysts with remodeling crystal lattice, surface and interface. **ACS Nano**, v. 13, n. 9, p. 9811–9840, 2019. DOI: 10.1021/acsnano.9b03649

MAFFESSONI, D.; GRAZZIOTIN, I. C.; KLAUCK, C. R.; BENVENUTI, T.; DA SILVA, S. W.; MENEGUZZI, A. Heterogeneous photocatalysis of moxifloxacin at a pilot solar compound parabolic collector: Elimination of the genotoxicity. **Journal of Environmental Management**, v. 297, p. 113296, 2021. DOI: 10.1016/j.jenvman.2021.113296.

MARCELINO, R. B. P.; QUEIROZ, M. T. A.; LEÃO, M. M. D.; BRITES-NÓBREGA, F. F. Solar energy for wastewater treatment: review of international technologies and their applicability in Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, p. 762–773, 2014.

MILBRADT, B. G.; MÜLLER, A. L. H.; SILVA, J. S.; LUNARDI, J. R.; MILANI, L. I. G.; FLORES, E. M. M.; CALLEGARO, M. G. K.; EMANUELLI, T. Casca de ovo como fonte

de cálcio para humanos: composição mineral e análise microbiológica. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 45, n. 3, p. 560-566, 2015. DOI: 10.1590/0103-8478cr20140532.

MONTOYA-BAUTISTA, C. V.; AVELLA, E.; RAMÍREZ-ZAMORA, R. M.; SCHOUWENAARS, R. Metallurgical Wastes Employed as Catalysts and Photocatalysts for Water Treatment: A Review. **Sustainability**, v. 11, n. 2470, 2019. DOI: 10.3390/su11092470.

MORALES, E.; MORA, E. S.; PAL, U. Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. **Revista Mexicana De Física**, v. 53, n. 5, p. 18–22, 2007.

MOREIRA, N. F. F.; SAMPAIO, M. J.; RIBEIRO, A. R.; SILVA, C. G.; FARIA, J. L.; SILVA, A. M. T. Metal-free g-C3N4 photocatalysis of organic micropollutants in urban wastewater under visible light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 248, p. 184-192, 2019. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.02.001.

MOSTAFA, N.; YUNNUS, A.; ELAWWAD, A. Adsorption of Pb(II) from Water onto ZnO, TiO2, and Al2O3: Process Study, Adsorption Behaviour, and Thermodynamics. **Adsorption Science & Technology**, 2022. DOI: 10.1155/2022/7582756.

MOURÃO, H. A. J. L.; MENDONÇA, V. R.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C. Nanostructures in photocatalysis: A review about synthesis strategies of photocatalysts in nanometric size. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2181–2190, 2009.

MUDHOO, A.; PALIYA, S.; GOSWAMI, P.; SINGH, M.; LOFRANO, G.; CAROTENUTO, M.; CARRATURO, F.; LIBRALATO, G.; GUIDA, M.; USMAN, M.; KUMAR, S. Fabrication, functionalization and performance of doped photocatalysts for dye degradation and mineralization: a review. **Environ Chem Lett**, v. 18, p. 1825–1903, 2020. https://doi.org/10.1007/s10311-020-01045-2.

MUZAKKI, A.; SHABRANY, H.; SALEH, R. Synthesis of ZnO/CuO and TiO2/CuO nanocomposites for light and ultrasound assisted degradation of a textile dye in aqueous solution. **AIP Conference Proceedings**, v. 1725, 2016.

MYLARAPPA, M.; LAKSHMI, V. V.; MAHESH, K. R. V.; NAGASWARUPA, H. P.; RAGHAVENDRA, N. Synthesis and characterization of Mn–ZnFe2O4 and Mn–ZnFe2O4/rGO nanocomposites from waste batteries for photocatalytic, electrochemical and thermal studies. **Materials Research Express**, v. 4, n. 11. 2017. DOI: 10.1088/2053-1591/aa912f

NADEEM, F.; BHATTI, I. A.; ASHAR, A.; YOUSAF, M.; IQBAL, M.; MOHSIN, M.; NISAR, J.; TAMAN, N.; ALWADAI, N. Eco-benign biodiesel production from waste cooking oil using eggshell derived MM-CaO catalyst and condition optimization using RSM approach. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 14, n. 103263, 2021.

NASCIMENTO, B. F.; ARAUJO, C. M. B.; NASCIMENTO, A. C.; COSTA, G. R. B.; GOMES, B. F. M. L.; SILVA, M. P.; SANTOS, R. K. S.; MOTTA SOBRINHO, M. A. Adsorption of Reactive Black 5 and Basic Blue 12 using biochar from gasification residues: Batch tests and fixed-bed breakthrough predictions for wastewater treatment. **Bioresource Technology Reports**, v. 15, n. 100767, 2021.

NASR, O.; MOHAMED, O.; AL-SHIRBINI, A. S.; ABDEL-WAHAB, A. Photocatalytic degradation of acetaminophen over Ag, Au and Pt loaded TiO2 using solar light. **Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry**, v. 374, p. 185-193, 2019. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2019.01.032.

NASROLLAHZADEH, M.; SAJADI, S. M.; HATAMIFARD, A. Waste chicken eggshell as a natural valuable resource and environmentally benign support for biosynthesis of catalytically active Cu/eggshell, Fe3O4/eggshell and Cu/Fe3O4/eggshell nanocomposites. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 191, p. 209–227, 2016.

NATH, A.; BISWAS, S.; PAL, A. Eggshell powder as an efficient recyclable catalyst generates H_2O_2 prompted radicals for selective oxidative mineralization of crystal violet dye at room temperature. **Materials Chemistry and Physics**, v. 303, n. 127785, 2023.

NEVES, L. C.; SOUZA, J. B.; VIDAL, C. M. S.; HERBERT, L. T.; SOUZA, K. V.; MARTINS, K. G.; YOUNG, B. J. Phytotoxicity indexes and removal of color, COD, phenols and ISA from pulp and paper mill wastewater post-treated by UV/H2O2 and photo-Fenton. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 202, p. 110939, 2020.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D.; OLIVEIRA, M. C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Quím. Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

OLIVEIRA, E. N.; FERREIRA, M. F.; OLIVEIRA, W. F.; OLIVEIRA, R. R. Estudo bibliográfico das tecnologias utilizadas no tratamento do esgoto e a legislação em vigor no Brasil. **Natural Resources**, v. 9, n. 1, 2019.

OUAFI, R.; IBRAHIM, A.; MEHDAOUI, I.; ASRI, M.; TALEB, M.; RAIS, Z. Spectroscopic Analysis of Chemical Compounds Derived from the Calcination of Snail Shells Waste at Different Temperatures. **Chemistry Africa**, v. 4, p. 923–933, 2021. DOI: 10.1007/s42250-021-00277-1

PAL, P. Industry-Specific Water Treatment. In: Industrial Water Treatment Process Technology, p. 243–511, 2017. DOI: 10.1016/b978-0-12-810391-3.00006-0.

PANAGIOTOU, E.; KAFA, N.; KOUTSOKERAS, L.; KOUIS, P.; NIKOLAOU, P.; CONSTANTINIDES, G.; VYRIDES, I. Turning calcined waste eggshells and wastewater to Brushite: Phosphorus adsorption from aqua media and anaerobic sludge leach water. **Journal of Cleaner Production**, v. 178, p. 419–428, 2018.

PANDEY, A. K.; KUMAR, R. R.; KALIDASAN, B.; LAGHARI, I. A.; SAMYKANO, M. KOTHARI, R.; ABUSORRAH, A. M.; SHARMA, K.; TYAGI, V. V. Utilization of solar energy for wastewater treatment: Challenges and progressive research trends. **Journal of Environmental Management**, v. 297, n. 113300, 2021.

PANT, B.; PARK, M.; PARK, S.-J. Recent advances in TiO2 films prepared by sol-gel methods for photocatalytic degradation of organic pollutants and antibacterial activities. **Coatings**, v. 9, n. 10, p. 613, 2019. DOI: 10.3390/coatings9100613.

PARK, Y.-K.; SONG, H.; KIM, M. K.; JUNG, S.-C.; JUNG, H. Y.; KIM, S. C. Recycling of a spent alkaline battery as a catalyst for the total oxidation of hydrocarbons. **Journal of Hazardous Materials**, v. 403, n. 123929, 2021. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123929.

PAVLOVIĆ, S. M.; MARINKOVIĆ, D. M.; KOSTIĆ, M. D.; JANKOVIĆ-ČASTVAN, I. M.; MOJOVIĆ, L. V.; STANKOVIĆ, M. V.; VELJKOVIĆ, V. B. A CaO/zeolite-based catalyst obtained from waste chicken eggshell and coal fly ash for biodiesel production. **Fuel**, v. 267, n. 117171, 2019.

PINTO, R. R. **Preparação e caracterização de catalisador heterogêneo sintetizado a partir da casca de ovo para produção de biodiesel**. 123 p. Dissertação (Mestrado em Energias Renováveis). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2021.

PIZATO, E.; LOPES, A. C.; ROCHA, R. D. C.; BARBOSA, A. M.; CUNHA, M. A. A. Caracterização de efluente têxtil e avaliação da capacidade de remoção de cor utilizando o fungo Lasiodiplodia theobromae MMPI. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 22, n. 5, p. 1027-1035, 2017. DOI: 10.1590/S1413-41522017121743.

PUSPITASARI, P.; CHAIRIL, M.; SUKARNI, S.; Supriyanto, N. S. W. Physical properties and compressibility of quail eggshell nanopowder with heat treatment temperature variations. **Mater. Res. Express**, v. 8, n. 055008, 2021.

QI, L.; WANG, M.; XUE, J.; ZHANG, Q.; CHEN, F.; LIU, Q.; LI, W.; LI, X. Simultaneous Tuning Band Gaps of Cu2O and TiO2 to Form S-Scheme Hetero-Photocatalyst. Chem. Eur. J, v. 27, p. 14638, 2021.

QUEIROZ, M. T. A.; QUEIROZ, C. A.; ALVIM, L. B.; SABARÁ, M. G.; LEÃO, M. M. D.; AMORIM, C. C. Reestruturação na forma do tratamento de efluentes têxteis: uma proposta embasada em fundamentos teóricos. **Gestão & Produção**, v. 26, n. 1, 2019. DOI: 10.1590/0104-530X1149-19.

RAJORIYA, S.; BARGOLE, S.; GEORGE, S.; KUMAR SAHARAN, V. Treatment of textile dyeing industry effluent using hydrodynamic cavitation in combination with advanced oxidation reagents. Journal of Hazardous Materials, v. 344, 2018, p. 1109-1115.

RAHMAN, M.; UDDIN, M. A.; SHIBLY, M. M. H.; HOSSAIN, N. B.; HOSSAIN, M. F.; RIGOUT, M. Synthesis and Characterisation of Azo-Based Dichlorotriazine Reactive Dye with Halochromic Behaviour. **Tekstilec**, v. 64, n. 3, p. 247-259, 2021. DOI: 10.14502/Tekstilec2021.64.247-259.

RAMACHANDRAN, T.; HAMED, F. Synthesis of nanostructured pirochromite magnesium chromate with eggshell membrane template. **Applied Nanoscience**, v. 6, p. 1233–1246, 2016.

RAMOS, M. D. N.; CLAUDIO, C. C.; REZENDE, P. H. V.; CABRAL, L. P.; SANTOS, L. A.; COSTA, G. G.; MESQUITA, P. L.; AGUIAR, A. Análise Crítica das Características de Efluentes Industriais do Setor Têxtil no Brasil. **Rev. Virtual Quim**., v. 12, n. 4, p. 913-929, 2020.

REED, J. S. Principles of ceramics processing. New York, EUA: John Wiley & Sons, 1996.

REIS, C. Z.; REVELLO, J. H. P. Tingimento com fibras de algodão com corantes reativos. **Acta Ambiental Catarinense**, v. 5, p. 55-62, 2008.

REIS, J. A. T.; MENDONÇA, A. S. F. Análise técnica dos novos padrões brasileiros para amônia em efluentes e corpos d'água. **Eng. Sanit. Ambient**., v. 14, n. 3, 2009. DOI: 10.1590/S1413-41522009000300009.

RODRIGUES, A. S.; ÁVILA, S. G. Caracterização Físico-Química da Casca de Ovo de Galinha e Utilização como Fonte para Produção Compostos de Cálcio. **Rev. Virtual Quim**., v. 9, n. 2, p. 596-607, 2017.

ROMO, L. A.; FERNÁNDEZ, A. L.; GARCÍA-DÍAZ, I.; FERNÁNDEZ, P.; URBIETA, A.; LÓPEZ, F. A. From spent alkaline batteries to ZnxMn3−xO4 by a hydrometallurgical route: synthesis and characterization. **RSC Advances**, v. 8, n. 33496-33505, 2018. https://doi.org/10.1039/c8ra06789a.

RUEDA-MARQUEZ, J. J.; LEVCHUK, I.; FERNANDEZ-IBANEZ, P.; SILLANPAAA, M. A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters. **Journal of Cleaner Production**, v. 258, n. 120694, 2020.

SÁ, M. L.; CARVALHO, E. M.; CALVACANTE, J.; ARAQUE, L. M.; REIS SOBRINHO, J. F.; ALVES, R. B. T. S. Biodegradation of Poly (3-hydroxybutyrate) / Eggshell systems. **Materials Research**, v. 21, n. 4: e20170792, 2018.

SALES, H. B.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; DE SOUZA, J. J. N.; FERREIRA, J. M.; CHANTELLE, L.; OLIVEIRA, A. L. M.; LIRA, H. L. Development of Sustainable Heterogeneous Catalysts for the Photocatalytic Treatment of Effluents. **Sustainability**, v. 12, 7393, 2020. DOI: 10.3390/su12187393.

SANTANA, I. L.; MOREIRA, T. F. M.; LELIS, M. F. F.; FREITAS, M. B. J. G. Photocatalytic properties of Co3O4/LiCoO2 recycled from spent lithium-ion batteries using citric acid as leaching agent. **Materials Chemistry and Physics**, v. 198, p. 67-71, 2017. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.01.003.

SCHIOPU, A. G.; OPROESCU, M.; IANA, V. G.; DUCU, C. M.; MOGA, S. G.; VÎLCOCI, D. S.; CÎRSTEA, G.; CALINESCU, V. M.; AHMED, O. Synthesis and Characterization of ZnO-Nanostructured Particles Produced by Solar Ablation. **Materials (Basel)**, v. 16, n. 19, p. 6417, 2023. DOI: 10.3390/ma16196417.

SEKAR, M. M. A.; HALLIYAL, A. Low-temperature synthesis, characterization, and properties of lead-based ferroelectric niobates. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, p. 380-388, 1998.

SILVA, R. A.; DA SILVA, V. P. R.; CAVALCANTI, E. P.; DOS SANTOS, D. N. Estudo da variabilidade da radiação solar no Nordeste do Brasil. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, n. 5, p. 501–509, 2010.

SILVA NETO, A. F.; CARVALHO, R. V. S.; VASCONCELOS JUNIOR, A. S.; GADELHA, C. L. M.; OLIVEIRA, J. D. F.; BEZERRA, F. C. Avaliação do Índice de

Qualidade da Água do riacho Mussuré no município de João Pessoa/PB. Anais do XXI Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, Brasília, 2015.

SINGH, S.; GARG, A. Characterisation and utilization of steel industry waste sludge as heterogeneous catalyst for the abatement of chlorinated organics by advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 242, p. 125158, 2020.

SINGH, T. S.; VERMA, T. N. Analysis of the effect of temperature on the morphology of eggshell calcium oxide catalyst: Catalyst production for biodiesel preparation. **Scientia Iranica B**, v. 27, n. 6, p. 2915-2923, 2020. DOI: 10.24200/sci.2019.52573.2780.

SOLANKI, V. S.; PARE, B.; GUPTA, P.; JONNALAGADDA, S. B.; SHRIVASTAVA, R. A Review on Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Wastewater Remediation. **Asian J. of Chemistry**, v. 32, n. 11, p. 2677-2684, 2020.

SONG, Q.; LI, J.; ZENG, X. Minimizing the increasing solid waste through zero waste strategy. **Journal of Cleaner Production**, v. 104, p. 199-210, 2015.

SOUZA, K. V.; PERALTA-ZAMORA, P.; ZAWADZKI, S. F. Imobilização de Ferro (II) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processos Fenton. **Quím. Nova**, vol. 31, n. 5, p. 1145-1149, 2008.

SREE, G. V.; NAGARAAJ, P.; KALANIDHI, K.; ASWATHY, C. A.; RAJASEKARAN, P. Calcium oxide a sustainable photocatalyst derived from eggshell for efficient photo-degradation of organic pollutants. **Journal of Cleaner Production**, 2020.

STARLING, M. C. V. M. **Aplicação de foto-Fenton solar em efluente têxtil visando à obtenção de água de reuso**. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente, Saneamento e Recursos Hídricos) - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.

SUN, Q.; LI, J.; YAN, Z.; ZHANG, X.; LE, T. Facile synthesis of zinc oxide crystal and insight into its morphological effect on organic dye photodegradation in water. **Applied Nanoscience**, v. 9, p. 93-103, 2019. DOI: 10.1007/s13204-018-0898-2.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure Appl. Chem**. 2015; v. 87, n. 9-10, p. 1051–1069, 2015.

TOLUBAYEVA, D. B.; GRITSENKO, L.V.; KEDRUK, Y.Y.; MUSTAFINA, K.K.; AITZHANOV, M. B.; ABDULLIN, K. A. Influence of zinc oxide morphology on its photocatalytic properties. **Bulletin of Karaganda University**, v. 34, p. 34-45, 2023. DOI: 10.31489/2023PH2/34-45.

TOMEI, M. C.; PASCUAL, J. S.; ANGELUCCI, D. M. Analysing performance of real textile wastewater bio-decolourization under different reaction environments. **Journal of Cleaner Production**, v. 129, p. 468–477, 2016.

TRAN, F.; BLAHA, P. Importance of the Kinetic Energy Density for *Band Gap* Calculations in Solids with Density Functional Theory. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 121, n. 17, p. 3318–3325, 2017.

UMMARTYOTIN, S.; MANUSPIYA, H. A critical review of eggshell waste: An effective source of hydroxyapatite as photocatalyst. **Journal of Metals, Materials and Minerals**, vol. 28, n. 1, pp.124-135, 2018.

VAIANO, V.; SACCO, O.; SANNINO, D. Electric energy saving in photocatalytic removal of crystal violet dye through the simultaneous use of long-persistent blue phosphors, nitrogen-doped TiO2 and UV-light emitting diodes. **Journal of Cleaner Production**, v. 210, p. 1015-1021, 2019.

VELVIZHI, G.; SHANTHAKUMAR, S.; DAS, B.; PUGAZHENDHI, A.; PRIYA, T. S.; ASHOK, B.; NANTHAGOPAL, K.; VIGNESH, R.; KARTHICK, C. Biodegradable and non-biodegradable fraction of municipal solid waste for multifaceted applications through a closed loop integrated refinery platform: Paving a path towards circular economy. **Science of the Total Environment**, v. 731, n. 138049, 2020. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138049.

VIANA, G. C. C. **Produção, caracterização e aplicação de fotocatalisadores heterogêneos a partir de pilhas alcalinas pós-consumo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2022.

VIANA, G. C. C.; ROCHA, E. M. R.; SCAPIN, E.; CAHINO, A.; LEITE, I. R. D.; BERTUOL, D. A.; ARDISSON, J. D.; RODRIGUES, D. A. S.; AMORIM, C. C. Solar photocatalysis using post-consumer alkaline batteries for degrading contaminants of emerging concern in surface water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, p. 111226, 2023. DOI: 10.1016/j.jece.2023.111226.

VIEIRA, L. A. F.; PINHO, M. D.; PINHEIRO, I. P.; DA SILVA, S. N. Obtenção de óxido de cálcio a partir da casca de ovo de galinha. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 3, n. 8, p. 1159–1166, 2017.

VILELA, L. O. Aplicação do ProKnow-C para seleção de um portifólio bibliográfico e análise bibliométrica sobre avaliação de desempenho da gestão do conhecimento. **Revista Gestão Industrial**, 2012.

WANG, S.; SHEN, C.; XU, Y.; ZHONG, Y.; WANG, C.; YANG, S.; WANG, G. An improved metal-to-ligand charge transfer mechanism for photocatalytic hydrogen evolution. **ChemSusChem**, v. 12, n. 18, 2019. DOI: 10.1002/cssc.201901609

WEN, J.; XIE, J.; CHEN, X.; LI, X. A review on g-C3N4-based photocatalysts. **Applied Surface Science**, v. 391, p. 72-123, 2017.

YADAV, G.; YADAV, N.; SULTANA, M.; AHMARUZZAMAN, M. A comprehensive review on low-cost waste-derived catalysts for environmental remediation. **Materials Research Bulletin**, v. 164, p. 112261, 2023. DOI: 10.1016/j.materresbull.2023.112261.

YANG, J.; FU, L.; WU, F.; CHEN, X.; WU, C.; WANG, Q. Recent Developments in Activated Carbon Catalysts Based on Pore Size Regulation in the Application of Catalytic Ozonation. **Catalysts**, v. 12, 1085, 2022. DOI: 10.3390/catal12101085.

YANG, Y.; TAN, H.; CHENG, B.; FAN, J.; YU, J.; HO, W. Near-infrared-responsive photocatalysts. **Small Methods**, v. 5, n. 4, 2021. DOI: 10.1002/smtd.202001042

YANOW, S. K.; GOOD, M. F. Nonessential research in the new normal: The impact of COVID-19. **American Journal of Tropical Medicine and Hygiene**, 2020.

YAŞAR, F. Biodiesel production via waste eggshell as a low-cost heterogeneous catalyst: Its effects on some critical fuel properties and comparison with CaO. **Fuel**, v. 255, n. 115828, 2019. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.115828.

YASSEN, D. A.; SCHOLZ, M. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 16, p. 1193–1226, 2019.

ZAZOU, H.; AKHOUAIRI, S.; OUCHTAK, H.; AIT ADDI, A.; ASSABBANE, A.; DOUCH, J.; ELMCHAOURI, A.; DUPLAY, J.; JADA, A.; HAMDANI, M. Treatment of textile industry wastewater by electrocoagulation coupled with electrochemical advanced oxidation process, **Journal of Water Process Engineering**, v. 28, 2019, p. 214-221.

ZHANG, J.; ZHOU, P.; LIU, J.; YU, J. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO2. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 16, n. 20382, 2014.

ZHAO, Z.; SHEN, B.; HU, Z.; ZHANG, J.; HE, C.; YAO, Y.; GUO, S. Q.; DONG, F. Recycling of spent alkaline Zn-Mn batteries directly: Combination with TiO2 to construct a novel Z-scheme photocatalytic system. **Journal of Hazardous Materials**, v. 393, p. 122-134, 2020. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122374.

ZHOU, H.; SHENG, X.; XIAO, J.; DING, Z.; WANG, D.; ZHANG, X.; LIU, J.; WU, R.; FENG, X.; JIANG, L. Increasing the Efficiency of Photocatalytic Reactions via Surface Microenvironment Engineering. **Journal of the American Chemical Society**, v. 143, n. 12, p. 2727-2730, 2022. DOI: 10.1021/ja9b12247.

ZHU, Z.; LIU, Y.; CONG, W.; ZHAO, X.; JANAUN, J.; WEI, T.; FANG, Z. Soybean biodiesel production using synergistic CaO/Ag nano catalyst: Process optimization, kinetic study, and economic evaluation. **Industrial Crops and Products**, v. 166, p. 113479, 2021.