

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

RODOLFO ARAÚJO FERNANDES

**TRATAMENTOS EFICIENTES DE POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES
EM ÁGUA (RODAMINA B E ACETAMINOFENO) EMPREGANDO MnO_2
MODIFICADO COM Zn e Ti**

São Luis - MA

2025

RODOLFO ARAÚJO FERNANDES

**TRATAMENTOS EFICIENTES DE POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES
EM ÁGUA (RODAMINA B E ACETAMINOFENO) EMPREGANDO MnO_2
MODIFICADO COM Zn e Ti**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Química com área de concentração em Química de Interfaces e Superfícies.

Orientador: Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra

Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra (PPGQuim - Orientador)

Prof. Dr. Tiago Gomes dos Santos (DEQUI - Coorientador)

Prof. Dr. Ivo Mateus Pinatti (PPGQuim – UFMA)

Dra. Geovânia Cordeiro de Assis (DEQ/EPUSP)

São Luis - MA

2025

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Araújo Fernandes, Rodolfo.

TRATAMENTOS EFICIENTES DE POLUENTES ORGÂNICOS
PERSISTENTES EM ÁGUA RODAMINA B E ACETAMINOFENO EMPREGANDO
MnO₂ MODIFICADO COM Zn e TI / Rodolfo Araújo Fernandes. -
2025.

74 f.

Coorientador(a) 1: Tiago Gomes dos Santos.

Orientador(a): Cícero Wellington Brito Bezerra.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em
Química/ccet, Universidade Federal do Maranhão, Ufma,
2025.

1. MnO₂ Modificado. 2. Oxidação Catalítica. 3.
Poluentes Emergentes. I. Gomes dos Santos, Tiago. II.
Wellington Brito Bezerra, Cícero. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus pelo dom da vida, pela oportunidade de existir, servir ao próximo e superar as adversidades diárias com força e fé, iluminando sempre minhas realizações acadêmicas.

À minha esposa, Amanda Valetina Gonçalves Machado, minha mais profunda gratidão pelo companheirismo, incentivo, paciência e compreensão. Obrigado por estar ao meu lado em cada momento desta jornada, enfrentando desafios e celebrando conquistas, tornando possível a realização deste grande sonho.

Aos meus familiares, especialmente à minha mãe, Francisca Sueli Araujo Fernandes, sou eternamente grato pelo amor incondicional e pelo apoio contínuo, que foram fundamentais para que eu pudesse alcançar mais este objetivo.

Ao meu orientador, Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra, minha gratidão é infinita. Você foi o alicerce essencial ao longo desta jornada, oferecendo apoio, ensinamentos, paciência, flexibilidade e um vasto conhecimento, formal e informal, que fez toda a diferença. Você é um grande amigo e um excelente profissional, sempre exemplar na forma de ensinar e dividir seus conhecimentos. Muito obrigado por fazer parte deste sonho; sua índole foi uma das peças mais importantes para o sucesso deste mestrado. Sou eternamente grato por acreditar no meu potencial e por ter feito parte desta conquista.

Ao meu coorientador, Dr. Tiago Gomes dos Santos, agradeço profundamente pelos ensinamentos, incentivo e suporte inestimável. Sua orientação foi essencial para a realização do intercâmbio, ampliando meus horizontes e proporcionando novas perspectivas acadêmicas e profissionais. Seu papel foi fundamental no desenvolvimento deste projeto, e sou imensamente grato por sua dedicação e apoio ao longo de toda essa jornada.

À Prof.^a Dra. Cláudia Quintino da Rocha, coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQUIM) da UFMA, agradeço profundamente pelo apoio incansável, tanto institucional quanto pessoal, e por todo o incentivo ao longo desta jornada. Sua liderança e dedicação ao programa são admiráveis, e sou imensamente grato por ter tido a oportunidade de aprender e conviver com uma profissional tão comprometida e inspiradora.

Ao Laboratório de Processos Oxidativos Avançados (AdOx) da USP São Paulo, em nome do Prof. Dr. Antonio Carlos Silva Costa Teixeira, expresso minha gratidão pelo acolhimento e pela infraestrutura disponibilizada. Agradeço especialmente à Dra. Geovânia Cordeiro de Assis, uma profissional exemplar e um grande apoio pessoal durante os dois meses de convivência. Sua paciência, generosidade e disposição para compartilhar conhecimentos

foram essenciais para o sucesso deste trabalho. Sou profundamente grato por todo o cuidado, orientações e apoio.

Ao Prof. Dr. Ivo Mateus Pinatti e ao Dr. Hildo Antônio dos Santos Silva, sou imensamente grato pela generosidade em compartilhar seus conhecimentos e recursos laboratoriais, o que foi crucial para o sucesso deste projeto.

Ao meu amigo Douglas Henrique Sousa de Moraes, da iniciação científica, agradeço por todo o apoio e contribuição na execução desta pesquisa.

Aos colegas do Laboratório de Química de Produtos Naturais (LQPN) – Jonny, Vitor, Amanda, Estela e Brendha –, sou grato pelo apoio, amizade e colaboração ao longo deste processo.

Agradeço também à Central Analítica da UFMA pelas análises de infravermelho, que foram essenciais para a conclusão deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), sou imensamente grato pela bolsa concedida (Processo: 88887.830466/2023-00), que foi fundamental para a realização deste sonho.

Ao Programa Nacional de Cooperação Acadêmica na Amazônia (PROCAD-AM) – Processo: 88887.830466/2023-00 –, minha gratidão por proporcionar o intercâmbio acadêmico na USP/SP, que tanto enriqueceu este projeto.

Por fim, agradeço a todos que, de forma direta ou indireta, contribuíram para o sucesso desta etapa tão importante da minha vida profissional.

Muito obrigado a todos!

RESUMO

A presença dos chamados poluentes emergentes em corpos hídricos representa um desafio ambiental crescente devido à sua persistência, aos efeitos prejudiciais à saúde humana e aos ecossistemas aquáticos. Como as tecnologias convencionais apresentam limitações na remoção destes compostos, semicondutores vêm sendo investigados como opção avançada para o tratamento de efluentes. Embora os compostos de manganês sejam atrativos pelo baixo custo, fácil obtenção, reduzida toxicidade e boas propriedades catalíticas, podem exigir condições específicas de síntese e aplicação, o que motiva pesquisas sobre sua otimização no tratamento de efluentes industriais. Este trabalho investigou a eficiência do MnO_2 e de seus congêneres modificados com Zn e Ti, $\text{MnO}_2(\text{I})\text{-Zn}$ e $\text{MnO}_2(\text{I})\text{-Ti}$, para o tratamento de efluentes sintéticos contendo Rodamina B (RhB) e acetaminofeno (ACT). Os óxidos $\text{MnO}_2\text{-(Zn, Ti)}$ foram sintetizados por oxidação de Mn^{2+} via permanganato e caracterizados por DRX, FTIR, RAMAN e DRS. Os resultados de caracterização confirmaram a estrutura cristalina do $\alpha\text{-MnO}_2$, além de indicarem um estreitamento da banda proibida nos materiais modificados. Por sua vez, os materiais modificados demonstraram maior eficiência na remoção e degradação dos poluentes emergentes estudados, com o $\text{MnO}_2(\text{I})\text{-Zn}$ alcançando 97% de remoção da RhB em 5 minutos e atingindo equilíbrio (97,5%) em 15 minutos. Além disso, foi possível atingir 99% de remoção do ACT em menos de 1 minuto sob radiação visível. Os resultados sugerem que a modificação do MnO_2 com Zn e Ti potencializa as capacidades catalíticas dos materiais, oferecendo uma solução promissora e eficiente para o tratamento de efluentes contaminados por corantes e fármacos.

Palavras-chave: MnO_2 Modificado, Oxidação Catalítica, Poluentes Emergentes.

ABSTRACT

The presence of so-called emerging pollutants in water bodies represents a growing environmental challenge due to their persistence and harmful effects on human health and aquatic ecosystems. Since conventional technologies have limitations in removing these compounds, semiconductors have been investigated as an advanced option for wastewater treatment. Although manganese-based compounds are attractive due to their low cost, easy availability, low toxicity, and good catalytic properties, they may require specific synthesis and application conditions, which motivates research into their optimization for industrial wastewater treatment. This study investigated the efficiency of MnO_2 and its congeners modified with Zn and Ti, $\text{MnO}_2(\text{I})\text{-Zn}$ and $\text{MnO}_2(\text{I})\text{-Ti}$, for the treatment of synthetic wastewater containing Rhodamine B (RhB) and acetaminophen (ACT). The $\text{MnO}_2\text{-(Zn, Ti)}$ oxides were synthesized by Mn^{2+} oxidation via permanganate and characterized using XRD, FTIR, RAMAN, and DRS. Characterization results confirmed the crystalline structure of $\alpha\text{-MnO}_2$ and indicated a bandgap narrowing in the modified materials. The modified materials exhibited higher efficiency in the removal and degradation of the studied emerging pollutants, with $\text{MnO}_2(\text{I})\text{-Zn}$ achieving 97% RhB removal within 5 minutes and reaching equilibrium (97.5%) in 15 minutes. Additionally, up to 99% ACT removal was achieved in less than 1 minute under visible light irradiation. These findings suggest that MnO_2 modification with Zn and Ti enhances the catalytic capabilities of the materials, offering a promising and efficient solution for treating wastewater contaminated with dyes and pharmaceuticals.

Keywords: Modified MnO_2 , Catalytic Oxidation, Emerging Pollutants.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de Frost para o manganês nos meios ácido e alcalino.....	15
Figura 2 - Esquema simplificado do funcionamento de um fotocalisador.	20
Figura 3 - a) Estrutura da rodamina B ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$), b) estrutura do acetaminofeno ($C_8H_9NO_2$).	27
Figura 4 – Esquema utilizado nas sínteses do $MnO_2(I)$ e $MnO_2(II)$, sob condição de refluxo por 24 h.	31
Figura 5 - Análise espectrofotométrica da RhB: a) espectros na região do visível; b) curva analítica obtida em diferentes concentrações ($R^2 = 0,9999$).	33
Figura 6 - Curva analítica obtida por CLAE para determinação do ACT ($R^2 = 0,9997$). ...	34
Figura 7 - Esquema do fotoreator empregado nos experimentos (OSRAM ULTRA - VITALUX 300 W 230 V AC, modelo T2A8).	35
Figura 8 - Esquemas do fotoreator empregado nos experimentos: (a) luz visível (lâmpada Philips Master HPI-T Plus de 400W/L5) e (b) luz ultravioleta (sistema com 4 lâmpadas germicidas de 8 Cost Ware G8T5).	36
Figura 9 - Difrátogramas de raios x para: a) $MnO_2(I)$, b) $MnO_2(II)$ e c) α - MnO_2 (JCPDS #44-141).	37
Figura 10 - Difrátogramas de raios X para o $MnO_2(I)$ e modificados: $MnO_2(I)$ -Zn e $MnO_2(I)$ -Ti.....	39
Figura 11 - Espectros de FTIR dos óxidos: $MnO_2(I)$, $MnO_2(II)$, $MnO_2(I)$ -Zn e $MnO_2(I)$ -Ti. .	41
Figura 12 - Espectros Raman dos óxidos: $MnO_2(I)$, $MnO_2(II)$, $MnO_2(I)$ -Zn e $MnO_2(I)$ -Ti. ...	43
Figura 13 - Espectro de Reflectância Difusa (DRS) para os óxidos $MnO_2(I)$, $MnO_2(II)$, $MnO_2(I)$ -Zn, e $MnO_2(I)$ -Ti.	44
Figura 14 - Espectros de reflectância difusa e gráfico de Tauc: (a) $MnO_2(I)$, (b) $MnO_2(II)$, (c) $MnO_2(I)$ -Zn e (d) $MnO_2(I)$ -Ti.	45
Figura 15 - (a) Espectros UV/Vis da solução de Rh-B em diferentes tempos de contato (adsorção) com $MnO_2(I)$; (b) C/Co em função do tempo para fotólise, adsorção e fotodegradação.....	48
Figura 16 - (a) Espectros UV/Vis da solução de Rh-B em diferentes tempos de contato com $MnO_2(II)$, sob ação da luz (fotodegradação); (b) C/Co em função do tempo para fotólise, adsorção e fotodegradação.....	49
Figura 17 - (a) Espectros UV/Vis da solução de RhB em diferentes tempos de contato com $MnO_2(I)$ -Zn, sob ação da luz (fotodegradação); (b) C/Co em função do tempo para fotólise, adsorção e fotodegradação.....	50
Figura 18 - (a) Espectros UV/Vis da solução de RhB em diferentes tempos de contato com $MnO_2(I)$ -Ti, sob ação da luz (fotodegradação); (b) C/Co em função do tempo para fotólise, adsorção e fotodegradação.....	50
Figura 19 - Espectros UV/Vis da solução de RhB em diferentes tempos de contato com	

MnO ₂ (I)-Zn, sob ação da luz (fotodegração).	51
Figura 20 - Fotólise do ACT: a) variações nas áreas dos cromatogramas (HPLC, R _T 6,1 min);	52
Figura 21 - Atividade removedora (ausência de luz) do ACT por MnO ₂ (I): a) variações nas áreas dos cromatogramas (HPLC, R _T 6,1 min); b) C/Co em função do tempo.....	53
Figura 22 - Atividade removedora (ausência de luz) do ACT por MnO ₂ (II): a) variações nas áreas dos cromatogramas (HPLC, R _T 6,1 min); b) C/Co em função do tempo. Condições: [ACT] _i = 3,31 × 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ , V = 50 mL, mO _x = 50 mg do óxido.....	55
Figura 23 - a) Variações nas áreas dos cromatogramas (HPLC, R _T 6,1 min) para os ensaios de fotodegração sob irradiação com lâmpadas UV-C; b). C/Co em função do tempo para os ensaios de a) fotólise do ACT (Lâmpada: Lâmpada Philips Master HPI-T Plus de 400W/L5); b) adsorção do ACT sobre MnO ₂ (II) (ausência de luz); c) fotodegração sob irradiação com Lâmpada: Lâmpada Philips Master HPI-T Plus de 400W/L5; d) fotodegração sob irradiação com lâmpadas UV-C (Lâmpadas germicidas Cost Ware G8T5).	56
Figura 24 - Atividade removedora (ausência de luz) do ACT por MnO ₂ (I)-Zn: a) variações nas áreas dos cromatogramas (HPLC, R _T 6,1 min); b) C/Co em função do tempo.....	57
Figura 25 - Atividade removedora (ausência de luz) do ACT por MnO ₂ (I)-Ti: a) variações nas áreas dos cromatogramas (HPLC, R _T 6,1 min); b) C/Co em função do tempo.....	57
Figura 26 - C/Co em função do tempo para os ensaios de fotólise do ACT e de fotodegradação do ACT na presença dos sólidos MnO ₂ (II), MnO ₂ (I)/Zn e MnO ₂ (I)/Ti.	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Algumas metodologias empregadas para a síntese do MnO ₂	18
Tabela 2 – Valores de 2θ (°) e planos cristalinos (hkl) para o α-MnO ₂ (JCPDS #44-141) e para os óxidos MnO ₂ (I) e MnO ₂ (II).	38
Tabela 3 – Valores de 2θ e planos cristalinos (hkl) para os óxidos MnO ₂ (I) e modificados.	40
Tabela 4 – Atribuição dos números de onda das bandas dos espectros vibracionais, para os óxidos de manganês.	42
Tabela 5 – Valores de <i>band gap</i> para o MnO ₂ e suas composições.	45
Tabela 6 – Desempenho do tratamento da solução de RhB ($1,25 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹ , pH 5,5) para os processos de fotólise, e adsorção e fotodegradação por óxidos de manganês, no tempo de 90 min	47
Tabela 7 – Eficiência de remoção (%) e variação da média das áreas para a remoção do ACT por MnO ₂ (I). Dados da Fig. 21.	53
Tabela 8 – Variações das áreas dos picos cromatográficos e % de formação de subprodutos para o contato (no escuro) da ACT com por MnO ₂ (I). Dados da Tab. 7 (A0, 6,1 min = 1.365.920,0).	54
Tabela 9 – Eficiência de remoção (%) e variação da média das áreas dos ensaios de remoção do ACT por MnO ₂ (II). Dados da Fig. 22.	55
Tabela 10 – Eficiência de remoção (%) e variação da média das áreas dos ensaios de remoção da ACT por MnO ₂ (I) modificado por Zn e Ti.	57

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	REVISÃO DE LITERATURA	14
2.1	Alguns aspectos da Química do Mn	14
2.2	Fotocatálise: Princípios Básicos	19
2.3	Poluentes emergentes	25
3	OBJETIVOS	29
3.1	Objetivo geral	29
3.2	Objetivos específicos	29
4	METODOLOGIA	30
4.1	Reagentes utilizados	30
4.2	Síntese dos óxidos de Mn	30
4.3	Óxidos modificados: MnO₂(I)-Zn e MnO₂(I)-Ti	31
4.4	Técnicas de caracterização	32
4.5	Efluentes sintéticos	33
4.6	Ensaio de adsorção e testes fotocatalíticos	34
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1	Difração de Raios X	37
5.2	Espectroscopia vibracional	41
5.3	Espectroscopia Raman	42
5.4	Espectroscopia de reflectância difusa	44
5.5	Ensaio de fotodegradação com a rodamina B	46
5.6	Ensaio de fotodegradação com o acetaminofeno	52
6	CONCLUSÃO	60
	REFERÊNCIAS	61
	APÊNDICE	71

1 INTRODUÇÃO

A poluição ambiental é um dos maiores desafios que a sociedade moderna enfrenta, com impactos globais em ecossistemas, saúde humana e economia. O aumento da industrialização e urbanização tem gerado uma crescente quantidade de resíduos industriais que impactam diretamente o equilíbrio ambiental (Vergara *et al.*, 2025).

Há os efluentes líquidos industriais, como aqueles contendo corantes e fármacos, que também representam uma ameaça ao meio ambiente. Esses poluentes, frequentemente encontrados em efluentes hospitalares e industriais, são de difícil degradação e podem persistir no ambiente por longos períodos, prejudicando a qualidade da água e a saúde pública. Corantes, amplamente utilizados na indústria têxtil, e fármacos como o acetaminofeno, são resistentes aos métodos convencionais de tratamento de efluentes, exigindo o desenvolvimento de tecnologias avançadas, como a fotocatalise, para sua remoção eficaz e segura (Siddique *et al.*, 2022; Angelo, 2016; Gusmão, 2014).

A indústria têxtil, farmacêutica e alimentícia são grandes responsáveis pelo descarte de corantes e fármacos nos corpos hídricos. Os corantes, além de sua toxicidade direta, prejudicam a penetração de luz solar na água, comprometendo processos biológicos naturais (Dayyari; Karamian; Pakzad, 2024). O acetaminofeno, um fármaco amplamente utilizado como analgésico e antipirético, tem sido identificado como um poluente emergente em efluentes hospitalares e urbanos, pois é resistente a processos de tratamento convencionais, acumulando-se no ambiente e apresentando risco à fauna aquática (Ribeiro; Andrade; Rinaldi Neto, 2023; Batista, 2019).

Os poluentes emergentes são substâncias químicas ou microrganismos que não são regulados de forma específica, mas que têm sido detectados em ambientes aquáticos e podem causar efeitos adversos à biota e à saúde humana. Estes compostos incluem fármacos, hormônios, produtos de higiene pessoal, microplásticos e pesticidas, sendo amplamente associados a atividades industriais e ao consumo humano (Lestari *et al.*, 2025).

Nesse contexto, surge como um imperativo, o desenvolvimento de tecnologias eficazes e de baixo custo para o tratamento de efluentes. Dentre essas tecnologias, destaca-se como uma solução promissora a fotocatalise, a qual emprega a energia luminosa para ativar a superfície de semicondutores fotocatalíticos, os quais degradam esses poluentes em compostos menos tóxicos. Essa tecnologia apresenta vantagens como o uso de fontes de luz solar, um recurso abundante e renovável, e a possibilidade de eliminar poluentes sem a adição de substâncias químicas agressivas ao ambiente (Cai *et al.*, 2017).

Entre os possíveis fotocatalisadores, os óxidos de manganês (Mn_xO_y) destacam-se pelo baixo custo, estabilidade química e atividade fotocatalítica, principalmente quando combinados com outros íons metálicos, além de apresentarem boa capacidade de adsorção e eficácia na geração de espécies reativas de oxigênio (Reactive Oxygen Species – ROS), essenciais para a degradação de compostos orgânicos (Chiam *et al.*, 2020). Contudo, mesmo com características favoráveis, requerem estratégias de otimização para superar a possível recombinação de cargas associada ao *band gap* reduzido. Outro aspecto, é que o Brasil é um dos maiores produtores mundiais de manganês, o que abre espaço para um mercado de produção de catalisadores à base desse material em larga escala, podendo os tornar mais facilmente viáveis do ponto de vista econômico (Oliveira; Fabris; Pereira, 2013). Atualmente, o manganês tem tido diversas aplicações, incluindo a fabricação de ligas metálicas (aço, principalmente, e ligas de Al), baterias, pigmentos, fertilizantes, indústria de vidros, bem como, tem sido alvo de pesquisas na área da catálise e, especificamente, fotocatalise (Afonso, 2019; Lopes, 2009).

No entanto, o desempenho fotocatalisador destes materiais à base de Mn tem sido limitado pela rápida recombinação dos portadores de carga, o que reduz a eficiência na geração de espécies reativas de oxigênio - ROS (Matias, 2022). Para superar essa limitação, a modificação dos óxidos de manganês com íons de metais, como, no caso deste trabalho, Zn e Ti, tem-se mostrado uma estratégia eficaz (Siddique *et al.*, 2022). O zinco, atuando como co-catalisador, pode reduzir a recombinação de cargas e aumentando a geração de espécies reativas de oxigênio - ROS, enquanto o titânio facilita a transferência de elétrons, melhorando a eficiência do processo (Oliveira; Fabris; Pereira, 2013; Paula, 2018). Embora o Ti também atue como co-catalisador em determinados sistemas fotocatalíticos, sua principal contribuição está relacionada à transferência eficiente de elétrons, reduzindo ainda mais a recombinação de cargas fotoinduzidas (Marques; Stumbo; Canela., 2017). De fato, o Ti apresenta um nível de energia de valência mais baixo do que o Mn, o que favorece a transferência de elétrons do Mn para o Ti, reduzindo a recombinação dos portadores de carga e aumentando a eficiência na geração de espécies reativas de oxigênio - ROS (Paula, 2018; Galante, 2019; Giraldi *et al.*, 2016).

Assim, o desenvolvimento de fotocatalisadores à base de óxidos de manganês reveste-se de importância não apenas ambiental e econômica, mas também científica, na medida em que melhor elucida a relação entre o modo de preparo destes materiais com a estrutura, dimensões e propriedades funcionais do produto final.

Neste trabalho, o foco foi o desenvolvimento de fotocatalisadores à base de MnO_2 modificados com Zn e Ti, aplicados à fotodegradação de corantes como a Rodamina B e o

acetaminofeno (ACT), com o objetivo de verificar sua eficiência catalítica, capacidade de adsorção e estabilidade. A Rodamina B (RhB) é um corante sintético amplamente utilizado, de difícil remoção dos efluentes devido à sua alta solubilidade em água. (Matias, 2022). A degradação eficiente desse composto e de fármacos emergentes como o acetaminofeno é uma solução viável para a preservação dos recursos hídricos e a mitigação de seus impactos ambientais. O presente trabalho, portanto, visa contribuir para o avanço na área de fotocatalise ambiental, oferecendo uma alternativa sustentável e eficaz para o tratamento de efluentes, com foco na mitigação dos impactos da poluição por corantes e fármacos. Além de suas vantagens econômicas, essa tecnologia tem o potencial de melhorar a qualidade ambiental e a saúde pública, ao reduzir a presença de poluentes perigosos em corpos d'água. O uso de materiais abundantes, como o manganês, torna o processo acessível, na medida em que pode reduzir os custos operacionais. Além disso, a aplicação de fotocatalisadores à base de MnO_2 modificado poderá ser expandida para outros poluentes orgânicos persistentes (POPs), aumentando o alcance dessa tecnologia para o tratamento de efluentes industriais e domésticos.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Alguns aspectos da Química do Mn

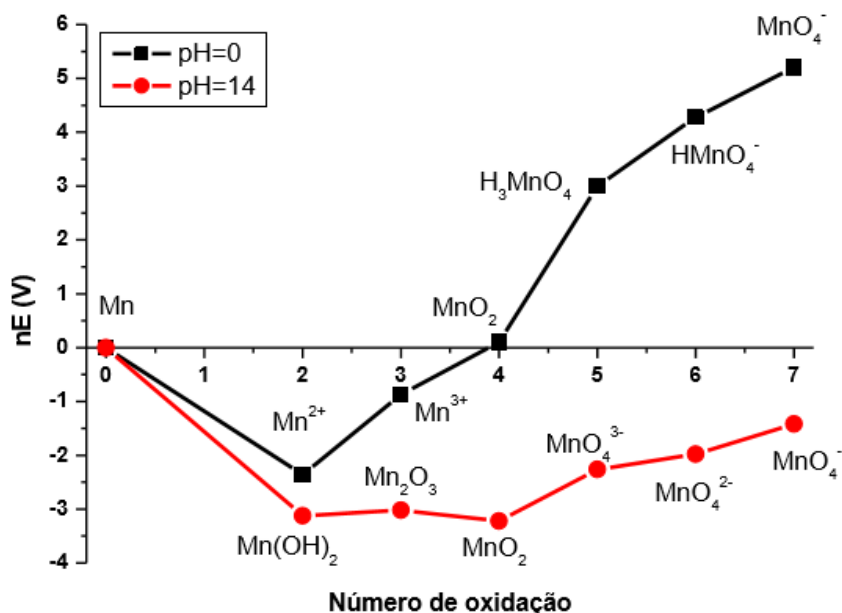
O manganês é um elemento de transição pertencente ao grupo 7 da Tabela Periódica, com número atômico 25 e configuração eletrônica $[\text{Ar}] 4s^2 3d^5$, podendo formar compostos estáveis em vários estados de oxidação, notadamente, +2, +3, +4, +6, e +7. É um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre (12^o), representando aproximadamente 0,1% de sua composição. O manganês não é encontrado em sua forma elementar na natureza, mas ocorre em uma variedade de minerais, sendo os mais comuns a pirolusita (MnO_2), rodocrosita (MnCO_3) e braunita (Mn_2O_3). As maiores reservas mundiais de manganês estão localizadas no Brasil, África do Sul, Ucrânia, Gabão e China, o que torna esses países líderes na produção global desse elemento (Afonso, 2019).

Industrialmente, o manganês é utilizado na siderurgia, principalmente na produção do aço, onde atua como agente dessulfurante e desoxidante, mas ainda em combinação com outros metais na produção de ligas (Cu, Zn, Al, Sn, Pb). O MnO_2 é um dos principais compostos e amplamente empregado como catodo de pilhas Zn-C (Leclanché e alcalinas), nas pilhas de íon-lítio, onde substitui parte do cobalto no catodo LiCoO_2 , como pigmento cerâmico, na manufatura de tintas, na indústria de vidros e como matéria-prima para obtenção do KMnO_4

(Afonso, 2019).

O comportamento químico do manganês em solução aquosa é amplamente influenciado pelo seu estado de oxidação e pelo pH do meio, conforme destacado na Fig. 1.

Figura 1 - Diagrama de Frost para o manganês nos meios ácido e alcalino.



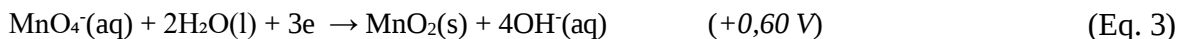
Fonte: baseado nos diagramas de Latimer contidos em Shriver *et al.*, (1992)

Em meio ácido, a forma mais estável do manganês é o íon Mn^{2+} , enquanto em meio alcalino é o MnO_2 . Os íons manganato (MnO_4^{2-}) e hipomanganato (MnO_4^{3-}), ou suas formas protonadas em $pH = 0$, $HMnO_4^-$ e H_3MnO_4 , são fortes agentes oxidantes, mas instáveis em relação ao desproporcionamento em MnO_4^- e MnO_2 . O íon Mn^{3+} também sofre desproporcionamento em Mn^{2+} e MnO_2 , sendo essas espécies de pouco interesse. Esses estados de oxidação do manganês são mais estáveis em meio alcalino, como ilustrado no diagrama de Frost (Fig. 1). Em meio alcalino, alguns diagramas apresentam o oxido-hidroxido de manganês, $MnO(OH)$, como a espécie mais estável para o estado de oxidação +3 deste elemento. Entretanto, em meios mais alcalinos, a forma desidratada, Mn_2O_3 , torna-se mais estável (Eq. 1).

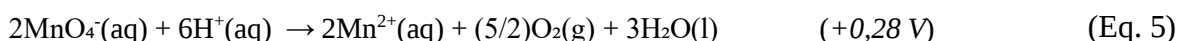
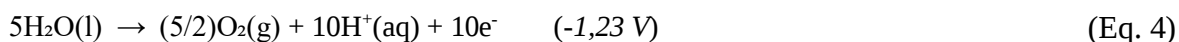


O íon permanganato (MnO_4^-) pode existir tanto no meio alcalino, quanto ácido, sendo que, no meio ácido, atua como um agente oxidante mais forte (Eqs. 2 e 3).





Considerando o potencial de oxidação da água (Eq. 4), o íon MnO_4^- possui potencial suficiente para promover a oxidação da água (Eq. 5), o que contribui para sua relativa instabilidade em meio ácido. No entanto, a cinética desse processo é lenta, permitindo que o permanganato seja convenientemente utilizado como agente oxidante em outras aplicações, como em titulações redox.



O dióxido de manganês (MnO_2) é um dos compostos mais importantes de manganês devido à sua ampla aplicação em processos industriais, a exemplo de indústrias de tintas e vernizes, pilhas, células a combustível, KMnO_4 , dentre outros. Este composto ocorre na natureza em diferentes formas mineralógicas, como pirolusita, birnessita, nsutita, criptomelana ou holandita, e psilomelano, cada uma com características estruturais e propriedades específicas.

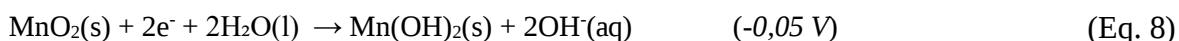
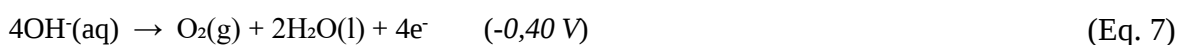
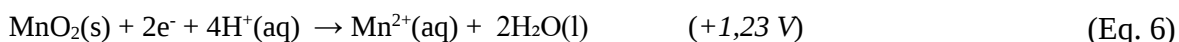
A pirolusita, associada à forma cristalográfica $\beta\text{-MnO}_2$, apresenta uma estrutura compacta e termodinamicamente estável, sendo a mais comum na natureza e amplamente utilizada em aplicações industriais. A birnessita é uma forma lamelar hidratada, frequentemente relacionada à $\gamma\text{-MnO}_2$, que possui uma estrutura rica em túneis e elevada capacidade de intercalação de cátions. Já a nsutita, caracterizada por uma estrutura mais desordenada, pode ser considerada um intermediário entre as formas γ e $\beta\text{-MnO}_2$, e a psilomelano é um termo genérico para óxidos de manganês hidratados que frequentemente contêm cátions como potássio e bário. A forma $\alpha\text{-MnO}_2$, frequentemente associada à criptomelana ou à holandita, apresenta canais grandes e estruturados, adequados para a intercalação de íons, tornando-a ideal para aplicações eletroquímicas e armazenamento de energia. Por fim, a $\lambda\text{-MnO}_2$ apresenta uma estrutura tridimensional semelhante à espinélio, com aplicações em sistemas eletroquímicos. Essas variações estruturais influenciam diretamente as propriedades físico-químicas do MnO_2 , tornando-o versátil em áreas como baterias, catálise e remoção de poluentes. Cada uma dessas formas cristalográficas (α , β , γ , δ , λ) do MnO_2 apresenta propriedades ligeiramente diferentes, como capacitância específica, e diferem em seus arranjos estruturais e em termos de reatividade e estabilidade, justificando assim a versatilidade e a ampla aplicação deste composto (Chiam *et al.*, 2020; Shaker; Abdalsalm, 2018; Yin *et al.*, 2015). Entretanto, a temperaturas superiores a

500 °C, essas formas se convertem em um óxido misto, Mn_3O_4 ($\text{Mn}^{2+}.\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_4$) (Lee, 1999).

O MnO_2 é insolúvel em água. As formas cristalinas pirolusita ($\beta\text{-MnO}_2$) e birnessita ($\alpha\text{-MnO}_2$), por exemplo, apresentam valores de pKps de 17,84 e 15,62, respectivamente (Ball; Nordstrom, 1991).

Como mostrado no diagrama de Frost (Fig. 1), o MnO_2 atua como um agente oxidante em meio ácido, sendo reduzido para formar Mn^{2+} (Eq. 6). Entretanto, embora seja um agente oxidante, o MnO_2 é relativamente estável em meio ácido porque a reação de oxidação ocorre lentamente e requer condições específicas, como a presença de redutores apropriados. Em condições normais, o MnO_2 permanece estável em suspensão aquosa, a qualquer pH, até ser exposto a redutores ou catalisadores adequados, podendo aí atuar como um agente oxidante direto, mesmo sem a presença de luz.

Ao comparar as reações (5) e (6), nota-se que o MnO_2 não reage com a água. Da mesma forma, em meio alcalino, o MnO_2 não apresenta potencial suficiente para oxidar a água (Eqs. 7 e 8), mantendo-se estável nessas condições.



Devido à sua relativa estabilidade e características distintas, diversas metodologias têm sido desenvolvidas para a síntese de MnO_2 (Chiam *et al.*, 2020). A Tabela 1 apresenta um resumo de algumas dessas metodologias e das respectivas condições empregadas. Além disso, outras técnicas são também possíveis, como a deposição eletroquímica (Dai *et al.*, 2020), decomposição assistida por luz (Dang *et al.*, 2016), descarga de plasma (Tiyadjowe *et al.*, 2019), a síntese sonoquímica (Rajrana *et al.*, 2019), dentre outras. Tanto o meio ácido quanto o alcalino podem ser empregados nas rotas de síntese, sendo que, em meio alcalino, o MnO_2 se apresenta como a forma mais estável dos óxidos de manganês. Além disso, o MnO_2 pode ser preparado em diversas morfologias, como nanobastões, microesferas (Haldorai; Shim, 2013), nanofios (Pathania *et al.*, 2016), folhas (Deng *et al.*, 2014), tubos ocos (Liu *et al.*, 2014), flores e dendritos (Jing; Zhan, 2008).

A questão, portanto, não é a viabilidade da síntese, mas sim qual metodologia melhor se adequa às condições disponíveis e à aplicação desejada. Chiam *et al.* (2020) relatam estudos que investigam a relação entre a energia do *band gap* do MnO_2 e o tamanho e a forma das partículas, buscando identificar dependências. Por regra geral, observou-se que a energia do

band gap aumenta à medida que o tamanho das partículas diminui. Por exemplo, nanofibras de α -MnO₂ com diâmetros de 20 a 60 nm apresentam um *band gap* de 1,32 eV, enquanto folhas finas de MnO₂, com espessura de 0,5 nm, possuem um *band gap* de aproximadamente 2,23 eV. No entanto, embora se compreenda que a síntese possa influenciar as propriedades de superfície e do material, não parece haver uma generalização clara entre as fases obtidas e o *band gap* dos óxidos, de acordo com o tipo de síntese.

De acordo com a Tabela 1, assim como com a literatura (Chiam *et al.*, 2020; Galante, 2019; Oliveira, 2018; Frederichi, 2019), os métodos baseados em soluções são os mais amplamente utilizados (hidrotermal, sol-gel, precipitação e síntese assistida por micro-ondas). A abordagem hidrotermal é uma das mais populares devido à sua simplicidade, reprodutibilidade e facilidade de modificação das propriedades do óxido. Observa-se uma tendência crescente em direção a métodos mais sustentáveis, como o uso de precursores naturais, a chamada rota verde, ou métodos livres de solventes (síntese mecanicamente assistida), como o realizado por Gagrani *et al.*, (2018).

Em função do interesse na modificação do MnO₂ com íons Ti³⁺ e Zn²⁺, e reconhecendo a solubilidade dos precursores em meio ácido, o que facilita as reações e substituições, neste trabalho foi preferido o método em solução, em meio ácido (devido também ao maior potencial de oxidação do KMnO₄), utilizando refluxo por sua praticidade, em vez de forno ou autoclave.

Tabela 1 – Algumas metodologias empregadas para a síntese do MnO₂.

Tipo	Reagentes	Método	Condições	Ref
α, β, δ -MnO ₂	KMnO ₄ HNO ₃	Hidrotermal	Autoclave: 160 °C, 24 h; Alteração na quantidade de KMnO ₄ e íons K ⁺ .	Yin <i>et al.</i> , (2015)
δ -MnO ₂	KMnO ₄ MnSO ₄ .H ₂ O	Hidrotermal	Sonificação seguida de autoclave (160 °C, 12 h)	Zou <i>et al.</i> , (2020)
α -MnO ₂	KMnO ₄ MnSO ₄ .H ₂ O	Hidrotermal	autoclave (140 °C, 1 - 24 h)	Lei <i>et al.</i> , (2018)
α, β, δ -MnO ₂	KMnO ₄ KCl	Hidrotermal	Autoclave (180° - 200 °C, 24 h)	Duan <i>et al.</i> , (2012)
α -MnO ₂	KMnO ₄ MnSO ₄ .H ₂ O HNO ₃	Químico - precipitação	Refluxo a 100 °C (24 h), seguido de filtração, lavagem e secagem.	Boês (2017)

α -MnO ₂	1- KMnO ₄ MnSO ₄ .H ₂ O HNO ₃ 2- KMnO ₄ MnSO ₄ .H ₂ O (HNO ₃)	Químico – precipitação Hidrotermal	Refluxo a 100 °C (24 h), seguido de filtração, lavagem e secagem. Autoclave (100°, 24 h)	Degusman <i>et al.</i> , (1994)
α -MnO ₂ / Mn ₂ O ₃ (impureza)	MnCl ₂ . 6H ₂ O KOH Tolueno	Químico - precipitação e calcinação	Refluxo por 3h; calcinação a 500 °	Shaker; Abdalsalm (2018)
MnO ₂	KMnO ₄ Glicerol	Formação de gel seguido de calcinação	Calcinação por 6h nas temperaturas 400° and 700 °C.	Siddique <i>et al.</i> , (2022)
MnO ₂ (amorfo)	KMnO ₄ Mn(CH ₃ COO) ₂	Químico - co- precipitação	Temperatura ambiente, vigorosa agitação, 6 h.	Wang <i>et al.</i> , (2013)
α -MnO ₂	MnSO ₄ (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ Tolueno	Micro-ondas	180 °C, 20 min	Davoglio <i>et al.</i> , (2018)
α -MnO ₂	KMnO ₄ HCl	Pirólise de spray ultrassônico	Nebulização da solução, seguido de aquecimento (150° - 500 °C) do vapor e recolhimento em água.	Zhang <i>et al.</i> , (2015)
α -MnO ₂	KMnO ₄ Extrato aquoso das folhas da moringa e da canela	Síntese verde	Adição dos extratos a solução de KMnO ₄ , temperatura ambiente, seguida de filtração do precipitado, secagem e calcinação (300 °C, 5 h)	Abuzeid <i>et al.</i> , (2021)
MnO ₂ (diversas fases cristalinas)	Mn(CH ₃ COO) ₂ Extrato das folhas da <i>Yucca gloriosa</i> Curcumina	Síntese verde	Adição do extrato e da curcumina (estabilizante) a solução de Mn(CH ₃ COO) ₂ , pH 8 e temperatura ambiente, seguida de filtração do precipitado e secagem.	Hosenipour <i>et al.</i> , (2018)

Fonte: elaborada pelo autor (2025)

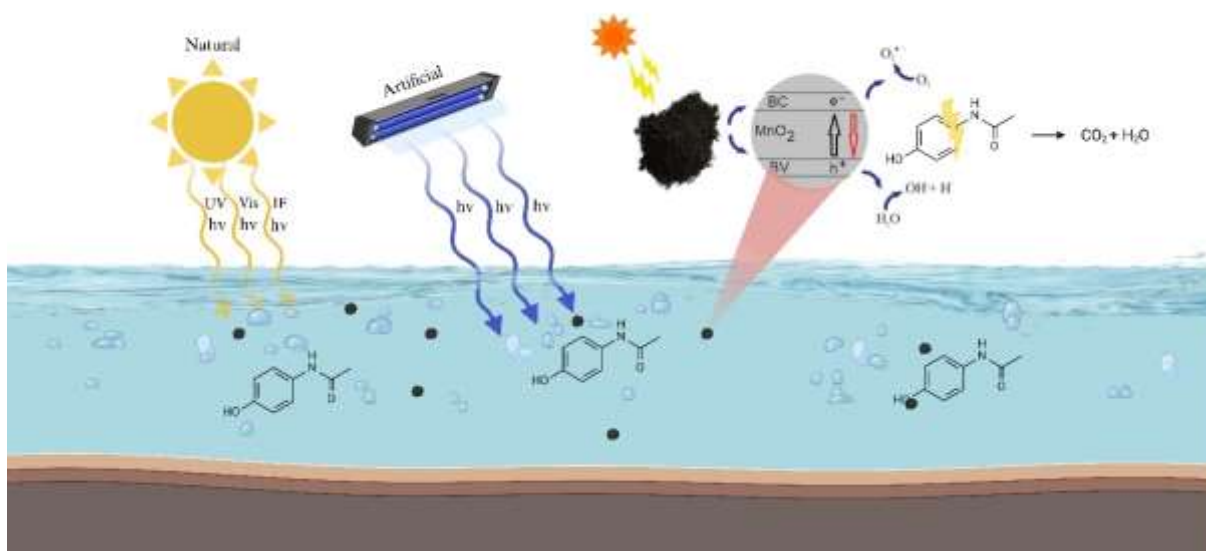
2.2 Fotocatálise: Princípios Básicos

A fotocatálise, como um dos Processos Oxidativos Avançados (POA), é uma tecnologia promissora que utiliza luz, geralmente ultravioleta (UV) ou visível, para ativar um catalisador e iniciar reações de oxidação e redução (redox). Esse processo pode ser altamente eficiente para a degradação de Poluentes Orgânicos Persistentes em água, ar e superfícies, sendo uma ferramenta crucial no combate à poluição ambiental e no tratamento de águas residuais industriais (Bukhari; Bukhari; Khan, 2025).

A fotocatálise acontece quando um fotocatalisador absorve fótons de luz, excitando seus elétrons e criando pares elétron-buraco (e^- - h^+). Nessa excitação, o elétron é promovido da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), deixando uma lacuna positiva no BV

(h^+), e na banda de condução de um fotocatalisador ficam os elétrons excitados, que participam de reações redox, promovendo a redução de espécies químicas, como ilustrado na Fig. 2. O dióxido de titânio (TiO_2) é um fotocatalisador comumente utilizado devido à sua capacidade de absorver luz UV e gerar pares elétron-buraco com alta eficiência (Khan; Pradhan; Sohn, 2017).

Figura 2 - Princípios eletrônicos básicos de fotocatalisador



Fonte: elaborada pelo autor (2025)

Uma vez gerados, os buracos positivos (h^+) possuem uma forte capacidade oxidante e podem reagir com moléculas de água ou grupos hidroxila adsorvidos na superfície do fotocatalisador, formando radicais hidroxila ($\bullet OH$). Esses radicais são agentes oxidantes altamente reativos, capazes de decompor uma ampla gama de contaminantes orgânicos, como corantes, pesticidas e fármacos, transformando-os em dióxido de carbono e água. Por outro lado, os elétrons excitados (e^-) podem reagir com oxigênio dissolvido para formar ânions superóxidos ($O_2^{\bullet -}$), que também contribuem para a degradação dos poluentes (Lu *et al.*, 2016). Esse ciclo de excitação de elétrons e formação de radicais ocorre continuamente enquanto o sistema é irradiado por luz, permitindo que o fotocatalisador promova a degradação dos poluentes de maneira constante e eficiente, desde que haja luz disponível. Além disso, a fotocatalise oferece uma solução viável para a remoção de poluentes em águas residuais, especialmente para aqueles de difícil degradação por métodos convencionais, como compostos aromáticos ou organoclorados (Lee *et al.*, 2016).

Os semicondutores são materiais amplamente utilizados em processos fotocatalíticos devido à sua estrutura eletrônica, que facilita a absorção de luz e o transporte de carga. Entre os materiais mais explorados, o dióxido de titânio (TiO_2) se destaca por suas propriedades

fotoquímicas estáveis, sendo não tóxico, barato e eficiente (Shen; Kronawitter; Kiriakidis, 2017). No entanto, a sua aplicação é limitada pela sua incapacidade de absorver grande parte da luz solar incidente, devido ao seu amplo "gap" de energia, que restringe sua eficiência a aproximadamente 5% da energia solar disponível (Shen; Kronawitter; Kiriakidis, 2017).

Para melhorar a eficiência do TiO_2 , diversas abordagens têm sido adotadas, como a dopagem com metais (Pt, Pd, Fe) e a combinação com outros semicondutores (ZnO , WO_3) (Santhosh *et al.*, 2016). Esses esforços visam sensibilizar o TiO_2 à luz visível, expandindo seu uso para um espectro mais amplo de radiação solar. Além disso, outros materiais como o óxido de zinco (ZnO), nanopartículas de óxidos metálicos e compósitos de carbono, como o grafeno, têm sido investigados devido à sua elevada atividade fotocatalítica e estabilidade (Kaplan *et al.*, 2016). A dopagem com diferentes metais ou a criação de heterojunções também melhoram a eficiência, aumentando a separação de cargas e prolongando a vida útil dos portadores de carga excitados.

Calcogenetos, como os sulfetos e nitretos, também estão em estudo como alternativas aos óxidos metálicos tradicionais (Ye *et al.*, 2018). Esses materiais possuem estruturas que facilitam a absorção de luz na região visível, tornando-os promissores para aplicações em fotocatalise solar. Assim, a escolha do material fotocatalítico depende do tipo de aplicação, com foco em otimizar as propriedades eletrônicas e estruturais para maximizar a eficiência da degradação de poluentes.

A eficiência da fotocatalise é altamente influenciada por uma série de fatores intrínsecos e extrínsecos ao fotocatalisador. Entre os fatores intrínsecos, podemos citar a estrutura do catalisador, sua morfologia, fase cristalina, tamanho das partículas e a presença de defeitos superficiais (Petronella *et al.*, 2017). Esses defeitos podem servir como sítios ativos para a reação fotocatalítica, facilitando a adsorção de reagentes e a separação de cargas, ou, em alguns casos, podem atuar como centros de recombinação de elétrons e lacunas, reduzindo a eficiência do processo. A estrutura do semicondutor também desempenha um papel crucial na determinação da eficiência fotocatalítica. Nanomateriais com uma alta área superficial e pequenas dimensões geralmente apresentam melhor desempenho devido ao aumento dos sítios ativos na superfície e à melhoria da separação de cargas, o que favorece reações redox mais eficientes (Xu *et al.*, 2012).

Entre os fatores extrínsecos, o pH da solução, a intensidade da luz e a concentração do catalisador são variáveis importantes para a eficiência do processo, enquanto o controle da temperatura é relevante principalmente para garantir a estabilidade do sistema (Ye *et al.*, 2018). O pH afeta as propriedades da superfície do catalisador e, conseqüentemente, a sua interação

com os contaminantes. A quantidade de catalisador é outro fator crítico: enquanto uma quantidade maior aumenta os sítios ativos disponíveis, uma concentração excessiva pode causar um efeito de sombreamento, diminuindo a penetração da luz e reduzindo a eficiência do processo (Halim *et al.*, 2025).

A intensidade da luz também é um fator essencial, pois o número de fótons absorvidos determina a quantidade de portadores de carga excitados no fotocatalisador. No entanto, uma intensidade excessiva pode promover a recombinação de elétrons e buracos, reduzindo a eficácia do processo. Além disso, a temperatura influencia diretamente a cinética da reação: Enquanto aumentos moderados podem acelerar reações auxiliares e a difusão de reagentes, temperaturas excessivamente altas podem comprometer a estabilidade do material e até desativar o catalisador (Petronella *et al.*, 2017).

Nesse contexto, a escolha do fotocatalisador desempenha um papel crucial na eficiência do processo. Diversos materiais vêm sendo sintetizados e avaliados quanto ao seu potencial para promover reações fotocatalíticas. A evolução dessa tecnologia pode ser compreendida a partir das gerações de fotocatalisadores descritas por Serpone e Emeline (2012), que identificam três principais categorias: semicondutores inorgânicos puros, como ZnO e TiO₂; semicondutores dopados com centros metálicos ou não metálicos; e heteroestruturas híbridas compostas por dois ou mais semicondutores inorgânicos. Mais recentemente, Sordello *et al.* (2022) propuseram uma quarta geração de fotocatalisadores, constituída por materiais livres de metais, incluindo alótropos sintéticos de carbono, como fulerenos, nanotubos e grafeno. Assim, a busca por novos fotomateriais continua sendo um campo de intensa pesquisa, com o objetivo de otimizar a eficiência e a sustentabilidade dos processos fotocatalíticos.

Desde a década de 1940, segundo Sordello *et al.*, (2022), que as propriedades fotocatalíticas dos óxidos foram descobertas e investigadas, destacando-se o uso dos óxidos de Zn e de Ti. O principal desafio dos fotocatalisadores tradicionais é o seu grande bandgap, que permite a fotoxidação apenas sob luz ultravioleta, que corresponde a apenas 4% da luz solar (Petronella *et al.*, 2017). Para melhorar sua eficiência, é fundamental ajustar o bandgap desses materiais, de forma que eles possam gerar pares elétron-buraco sob luz visível, que corresponde a 54% da radiação solar.

O ZnO se destaca por suas diversas aplicações, como fotocatalise, sensores químicos e fotovoltaicos, devido ao seu gap ajustável (3,37 eV) e alta energia de ligação do exciton (60 meV) (Zheng *et al.*, 2013). A morfologia nanoestruturada do ZnO tem sido amplamente investigada, e diferentes formas, como esferas 3D, nanobastões 1D e nanofolhas 2D, foram relatadas (Rajeshwar *et al.*, 2008). Essas morfologias apresentam vantagens como rápida

transferência de massa, estruturas hierárquicas e alta área superficial, sendo aplicadas em sensores químicos, baterias de íon-lítio e fotocatalise (Huang *et al.*, 2016).

Além desses dois clássicos da fotocatalise, nos últimos anos, semicondutores nanoestruturados à base de outros metais têm sido amplamente considerados, como MnO_2 , SnO_2 , CeO_2 e NiO_2 , devido às suas propriedades químicas versáteis, alta estabilidade e baixa toxicidade. Esses materiais possuem bandgaps que os tornam capazes de catalisar reações eletroquímicas sob radiação UV e luz visível (Khan *et al.*, 2017). Entre eles, o dióxido de manganês (MnO_2) é considerado um dos fotocatalisadores mais eficazes para a remoção oxidativa de poluentes orgânicos persistentes e inorgânicos, graças à sua alta reatividade superficial e estabilidade química (Rehman *et al.*, 2009).

Especificamente, o MnO_2 tem emergido como um fotocatalisador promissor devido às suas propriedades semicondutoras e sua capacidade de resposta à luz visível, com uma energia de *band gap* variando entre 1 e 2 eV, dependendo de sua forma polimórfica (Chiam *et al.*, 2020). Essa faixa de *band gap* permite sua ativação sob luz visível, ao contrário de semicondutores como TiO_2 e ZnO , que necessitam de radiação UV, conferindo maior versatilidade em aplicações fotocatalíticas. Além disso, o MnO_2 possui notáveis propriedades redox, flexibilidade estrutural e boas características elétricas, o que o torna versátil para aplicações que vão além da fotocatalise, como troca iônica, sensores, adsorção molecular e armazenamento de energia. Uma vantagem adicional já comentada, é o baixo custo do MnO_2 em comparação com TiO_2 , tornando-o uma opção mais econômica para o tratamento de poluentes orgânicos persistentes, como corantes, presentes em águas residuais. De acordo com Tao *et al.*, (2024) o MnO_2 pode ser até 60% mais barato do que o TiO_2 devido à sua maior disponibilidade e menor custo de síntese, reforçando sua viabilidade econômica para aplicações ambientais.

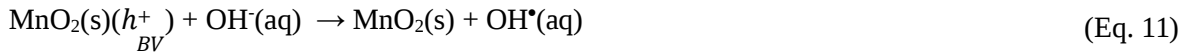
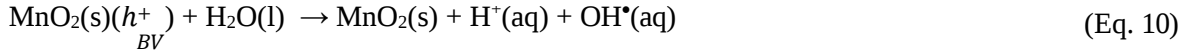
O MnO_2 , portanto, tem a capacidade de acelerar a transferência de elétrons, atuando como mediador nesse processo durante a oxidação fotocatalítica, sendo reoxidado rapidamente ao entrar em contato com oxigênio (Hagen, 2006). Pesquisas anteriores mostraram que nanobastões de $\alpha\text{-MnO}_2$ têm sido usados com sucesso na remoção fotocatalítica de corantes orgânicos sob irradiação UV (Rajeshwar *et al.*, 2008). No entanto, a alta recombinação dos pares elétron-buraco gerados durante o processo pode limitar sua eficiência fotocatalítica (Khan; Adil; Mayouf, 2015). A estrutura e a morfologia do MnO_2 também influenciam diretamente sua eficiência (Khan *et al.*, 2017).

O mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos pelo MnO_2 envolve várias etapas interconectadas, que podem ser resumidas da seguinte forma:

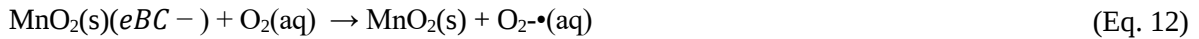
Fotoexcitação: O MnO_2 absorve luz, gerando pares elétron-buraco (e^- - h^+)



Oxidação BV(h^+): Os buracos oxidam a água ou os íons hidroxila (meio alcalino) para formar radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$)



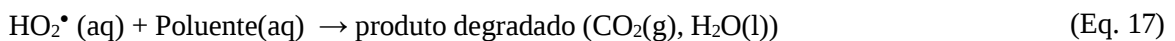
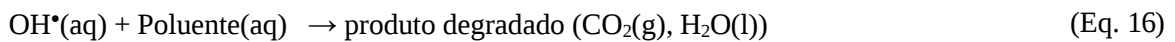
Redução BC(e^-): Os elétrons excitados reagem com o oxigênio para formar ânions superóxidos ($\text{O}_2^{\bullet-}$), que geram radicais hidroperoxila ($\text{HO}_2^\bullet$) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2)



Formação de mais radicais hidroxila: O H_2O_2 formado dissocia para gerar mais radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$)



Degradação dos poluentes: Os radicais $\bullet\text{OH}$ e $\text{HO}_2^\bullet$ promovem a degradação dos poluentes orgânicos persistentes, transformando-os em produtos finais como CO_2 e H_2O



Talvez o maior desafio no uso de MnO_2 como fotocatalisador seja a recombinação dos pares elétron-buraco, que reduz a eficiência do processo. Além disso, a presença de defeitos de superfície e as propriedades morfológicas do catalisador influenciam diretamente sua eficiência. A modificação tem se apresentado como alternativa para mitigar essas questões. Embora a fotocatalise ofereça vantagens, a maioria dos fotocatalisadores, como o TiO_2 , é ativa apenas sob luz UV. Para ampliar a sensibilidade à luz visível, diversas estratégias de modificação, como dopagem e engenharia de bandas, vêm sendo empregadas, tornando o processo mais eficiente sob radiação solar (Khan *et al.*, 2017).

Outro grande desafio é a desativação dos catalisadores, promovida pelo acúmulo de produtos de reação ou à inibição por íons presentes em águas residuais, como cloretos e sulfatos.

Esses íons podem competir com os contaminantes orgânicos pelos sítios ativos do catalisador, reduzindo sua eficiência (Petronella *et al.*, 2017).

A estabilidade dos fotocatalisadores também é uma questão importante. Muitos nanomateriais, embora apresentem alta atividade fotocatalítica, sofrem de degradação estrutural ao longo do tempo, especialmente em condições de reação adversas, como temperaturas elevadas e presença de compostos corrosivos. Portanto, a pesquisa atual tem focado no desenvolvimento de catalisadores mais estáveis e regeneráveis, capazes de suportar ciclos repetidos de uso sem perda significativa de eficiência (Khan *et al.*, 2017).

Além disso, a escala de produção e o custo de síntese de nanomateriais fotocatalíticos ainda são barreiras para sua aplicação em larga escala. A produção de catalisadores eficientes de maneira econômica e ambientalmente amigável é um campo ativo de pesquisa, com o objetivo de tornar a fotocatalise uma tecnologia viável para o tratamento de águas residuais em nível industrial (Huang *et al.*, 2016).

2.3 Poluentes emergentes

De acordo com o Programa Mundial de Avaliação da Água das Nações Unidas (UNWWAP), cerca de 2 milhões de toneladas de resíduos industriais são despejadas diariamente nas águas ao redor do mundo (Saravanan *et al.*, 2015). Após a contaminação, a remoção desses poluentes da água torna-se uma tarefa difícil, onerosa e, em alguns casos, inviável. O rápido crescimento das indústrias têxtil e farmacêutica, em função da demanda crescente de seus produtos, aumentou significativamente a poluição hídrica por compostos considerados complexos e persistentes (Ohtani, 2017), merecendo a denominação de emergentes (Galante, 2019).

Os poluentes emergentes, portanto, são substâncias químicas ou agentes biológicos que, apesar de serem encontrados em concentrações relativamente baixas no ambiente, representam riscos potenciais à saúde humana e ao ecossistema devido à sua persistência e efeitos adversos. O conceito de "poluentes emergentes" ganhou relevância no final do século XX, à medida que os métodos de detecção se tornaram mais sensíveis, permitindo a identificação de compostos até então não monitorados nos sistemas aquáticos. Entre esses poluentes, incluem-se fármacos, produtos de higiene pessoal, pesticidas, hormônios, microplásticos e corantes industriais. Esses compostos, muitas vezes, não são completamente removidos pelos sistemas convencionais de tratamento de água e, conseqüentemente, podem acumular-se no ambiente, causando efeitos tóxicos a longo prazo, tanto para organismos aquáticos quanto para humanos (Wang, 2024;

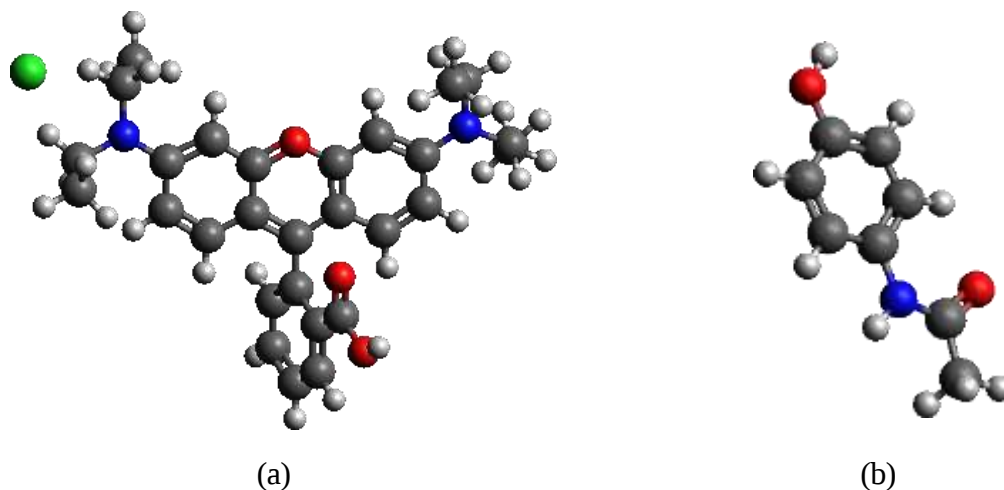
Deblonde *et al.*, 2011). Entre os poluentes orgânicos emergentes, destacam-se corantes industriais, como a Rodamina B (RhB), e fármacos, como o acetaminofeno (paracetamol).

A RhB é um corante fluorescente catiônico, pertencente à família das xantenonas. Sua estrutura molecular (Fig. 3a) é composta por um anel aromático de xanteno como núcleo central, no qual estão ligados dois grupos dimetilamino ($-N(CH_3)_2$) nas posições 3 e 6 do anel. Esses grupos são responsáveis por suas propriedades fluorescentes. Na extremidade oposta, a Rodamina B possui um grupo carboxílico ($-COOH$), que pode formar sais de cloreto em soluções, como o cloreto de Rodamina B, que é a forma mais comum do corante. O grupo cloreto (Cl^-) está associado à forma salina da molécula, e não diretamente à sua estrutura covalente principal (Matias, 2022). A combinação dessas características faz da Rodamina B um corante amplamente utilizado em diversas aplicações, incluindo biotecnologia e indústria têxtil (Prya *et al.*, 2024; Imam; Babamale, 2020).

O acetaminofeno ou N-(4-hidroxifenil)acetamida é um composto amplamente utilizado como analgésico e antipirético e um dos medicamentos mais consumidos globalmente. Sua estrutura molecular (Fig. 3b) consiste em um anel aromático de benzeno (anel fenil), ao qual estão ligados dois grupos funcionais importantes: um grupo hidroxila ($-OH$), e na posição para, um grupo amida ($-NHCOCH_3$). O grupo amida é formado por um grupo amino ($-NH_2$) acoplado a um grupo acetil ($-COCH_3$). Essa configuração molecular é responsável pelas propriedades terapêuticas do acetaminofeno, permitindo que ele atue no sistema nervoso central para reduzir a dor e controlar a febre (Chau *et al.*, 2022; Phong *et al.*, 2019; Kim *et al.*, 2014).

A contaminação de corpos d'água por esses poluentes (Rodamina B e o Acetaminofeno) apresenta graves riscos. Em ecossistemas aquáticos, a bioacumulação pode resultar na toxicidade em cadeia, afetando organismos de diferentes níveis tróficos. Esses poluentes são capazes de alterar a reprodução de espécies aquáticas, causar mutações e, em casos extremos, a morte. Para os humanos, a exposição contínua a compostos como a Rodamina B pode aumentar o risco de câncer, enquanto o acetaminofeno, quando ingerido por fontes de água contaminada, pode acarretar riscos toxicológicos, como hepatotoxicidade e alterações endócrinas em organismos expostos por longos períodos (Prya *et al.*, 2024; Chau *et al.*, 2022; Phong *et al.*, 2019).

Figura 3 - a) Estrutura plana em 3D da rodamina B ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$), b) Estrutura plana em 3D do acetaminofeno ($C_8H_9NO_2$).



Fonte: elaborada pelo autor (2025)

O tratamento de efluentes contendo POPs, como corantes e fármacos, ainda permanece um desafio, em função do aumento no volume e da crescente complexidade dos efluentes, e das limitações dos sistemas de tratamento convencionais, como filtração, biorremediação, coagulação/floculação, oxidação, osmose reversa, dentre outros (Ohtani, 2017). Muitos desses métodos são complexos, lentos, de alto custo e apresentam baixo desempenho na remoção destes poluentes, enquanto a fotodegradação é uma alternativa que pode tornar-se simples, econômica e eficaz para eliminar poluentes orgânicos emergentes (Ali *et al.*, 2014).

Entre as tecnologias mais promissoras para o tratamento de efluentes emergentes, destacam-se os processos de fotocatalise, os quais têm se mostrado eficientes na degradação de compostos orgânicos em águas residuais, sendo que um dos principais desafios está no desenvolvimento de superfícies sensíveis à radiação solar, estáveis o suficiente para não contaminar o meio e permitir reuso, e eficientes quanto a mineralização dos poluentes. (Gonçalves, 2019).

Diversos materiais fotocatalíticos, considerando as propriedades ópticas e químicas, foram desenvolvidos e testados para esta finalidade, como ZnO [11], BiFeO₃ (Rehman *et al.*, 2009), TiO₂ (Kondarides, 2010), Cu₂O/LDH (Ali *et al.*, 2014), compósitos de ZnO com quitosana (Theron; Walker; Cloete, 2008), CuCl₂/STS, quitosana-g-Poli (acrilamida)/ZnS (Hunge; Yadav, 2018), quitosana/ LaFe_{0.8}Cu_{0.2}O₃ e xilan/LaFe_{0.8}Cu_{0.2}O₃ (Cai *et al.*, 2017).

Dentro destes critérios, nanoestruturas estáveis do ponto de vista químico e com elevada eficácia fotocatalítica, ressaltando a crescente exigência de fotocatalisadores com o mínimo uso

de substâncias químicas nocivas (Zheng; Pan; Wang, 2013), destacam-se os óxidos de manganês, especialmente quando combinado com outros óxidos metálicos (Ali *et al.*, 2014).

A modificação com zinco e titânio pode alterar as propriedades do Mn_xO_y , como a estrutura cristalina, a área superficial e a capacidade de adsorção, afetando sua eficiência na fotodegradação de corantes. Além disso, a combinação desses elementos pode potencializar a eficiência do material fotocatalisador, uma vez que o zinco e o titânio podem aumentar a absorção de luz do material e melhorar a separação dos pares elétron-buraco gerados durante o processo de fotocatalise (Almeida, 2011).

Entre os materiais que têm ganhado destaque recentemente, os óxidos de manganês (MnO_2) oferecem uma alternativa interessante. O MnO_2 tem a capacidade de ser ativado tanto por luz UV quanto por luz visível, o que amplia sua aplicabilidade em ambientes externos. Além disso, o MnO_2 possui propriedades redox versáteis, o que facilita sua atuação na degradação de uma ampla gama de poluentes, incluindo RhB e ACT. O uso de MnO_2 modificado com outros metais, como zinco (Zn) e titânio (Ti), tem mostrado um aumento na eficiência da fotocatalise, melhorando a absorção de luz visível e reduzindo a recombinação de pares elétron-buraco, o que maximiza a degradação dos poluentes (Zheng; Pan; Wang, 2013).

Portanto, o MnO_2 modificado surge como um material promissor para o tratamento de efluentes. Em particular, estudos têm demonstrado que a dopagem com Zn e Ti aumenta significativamente a eficiência fotocatalítica em comparação com o MnO_2 puro. Esses materiais se destacam na degradação de RhB e ACT, alcançando uma alta taxa de mineralização dos poluentes com menor impacto ambiental e maior durabilidade, o que é essencial para aplicações industriais sustentáveis (Kha; Adil; Al-Mayouf, 2016).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Sintetizar e caracterizar óxidos de manganês modificados com fontes de Zn e Ti, avaliando seu potencial como fotocatalisadores na degradação de poluentes emergentes.

3.2 Objetivos específicos

- ✓ Sintetizar óxido de manganês (MnO_2) por via química (precipitação) modificando-o com precursores de Zn^{2+} e Ti^{3+} (ZnCl_2 e TiCl_3 , respectivamente);
- ✓ Avaliar a estrutura e composição dos materiais sintetizados por meio de técnicas de caracterização, como: difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis e espectroscopia Raman;
- ✓ Realizar ensaios de fotodegradação de poluentes emergentes, como rodamina B (RhB) e acetaminofeno (ACT), utilizando os materiais sintetizados, avaliar a performance fotocatalítica, avaliando a taxa de degradação dos poluentes e a estabilidade dos catalisadores ao longo do tempo (reutilização).

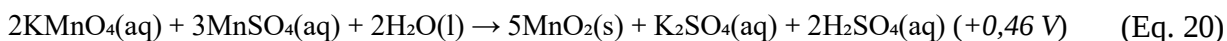
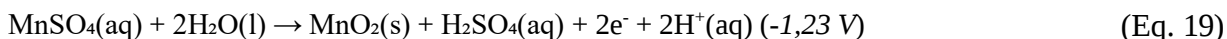
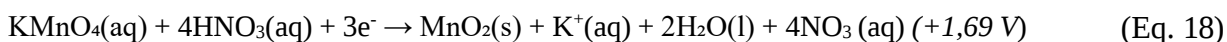
4 METODOLOGIA

4.1 Reagentes utilizados

Todos os reagentes empregados foram de grau analítico e usados sem prévio tratamento. Permanganato de potássio (KMnO₄, Merck), sulfato de manganês mono-hidratado (MnSO₄·H₂O, Merck), ácido nítrico 65% (HNO₃, Merck), cloreto de zinco (ZnCl₂, Merck), tricloreto de titânio (TiCl₃, Isotar), rodamina B 97% (C₂₈H₃₁ClN₂O₃, CAS 81-88-9, IBQS FAR), acetaminofeno (C₈H₉NO₂, Sigma-Aldrich, SigmaUltra, pureza mínima de 99,0%) e água destilada.

4.2 Síntese dos óxidos de Mn

Foram preparados dois óxidos de Mn, codificados como MnO₂(I) e MnO₂(II). A síntese desses materiais foi baseada na redução do permanganato de potássio em meio ácido pelo sulfato de manganês, conforme descrito pelas Eqs. 18-20.

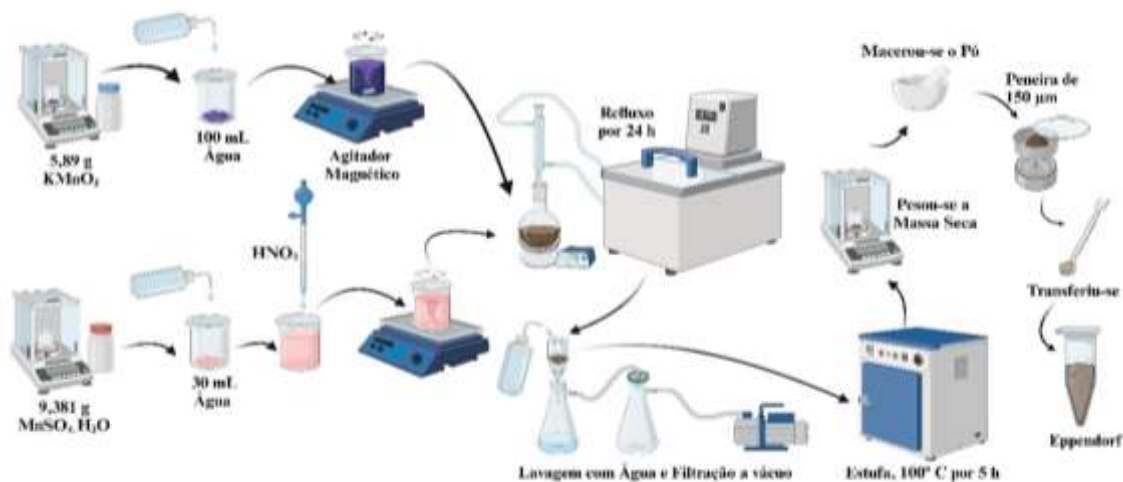


O MnO₂(I) seguiu a metodologia apresentada por DeGuzman *et al.*, (1994), com pequenas modificações, notadamente nas massas dos precursores para adequação estequiométrica, de modo a seguir a relação estequiométrica estabelecida pela Eq. 18. Em resumo, 5,890 g de KMnO₄ (0,037 mols) foram dissolvidos em 100 mL de água destilada e posteriormente adicionados a uma solução de MnSO₄·H₂O, preparada previamente pela dissolução de 9,381 g do reagente (0,055 mols) em 25 mL de água, seguida da adição de 3 mL de HNO₃ concentrado, e mais 5 mL de água destilada. A mistura ficou sob condição de refluxo por 24 h. Por sua vez, o MnO₂(II) foi sintetizado de acordo com o procedimento descrito por Bôas (2017), com pequenas alterações, também com relação às massas iniciais dos precursores. O método de Bôas (2017) seguiu o procedimento de DeGuzman *et al.*, (1994), mas utilizando 30 mL HNO₃ concentrado. Em ambos os casos, completado o tempo de refluxo (Fig. 4), a mistura foi deixada esfriar, filtrada à vácuo, lavado com água destilada até pH constante (5,5), e seco em estufa (100 °C, 5h).

Os rendimentos observados para ambas as sínteses foram de 52% para MnO₂(I) e 73%

para $\text{MnO}_2(\text{II})$.

Figura 4 – Esquema utilizado nas sínteses do $\text{MnO}_2(\text{I})$ e $\text{MnO}_2(\text{II})$, sob condição de refluxo por 24 h.



Fonte: elaborada pelo autor (2025)

Cumprе ressaltar que, a síntese de óxidos de manganês abrange métodos convencionais (co-precipitação, sol-gel, síntese hidrotermal) e emergentes (micro-ondas, spray pirólise, rotas eletroquímicas), possibilitando controle aprimorado de tamanho, morfologia e estrutura (Siddique *et al.*, 2022; Chiam *et al.*, 2020; Shaker e Abdalsalm, 2018; Fan *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2013; Wei *et al.*, 2013; Duan *et al.*, 2012). Para aplicações em larga escala, consideram-se custos, precursores e a incorporação uniforme de dopantes, sendo métodos como o hidrotermal e a co-precipitação vantajosos pela simplicidade e custo acessível (Deguzman *et al.*, 1994; Bôas, 2017; Canellas, 2005; Giraldi *et al.*, 2016).

4.3 Óxidos modificados: $\text{MnO}_2(\text{I})\text{-Zn}$ e $\text{MnO}_2(\text{I})\text{-Ti}$

As sínteses foram realizadas de modo semelhante à do $\text{MnO}_2(\text{I})$ e seguindo o procedimento adotado por Bôas (2017) para a modificação do MnO_2 por íons Ce^{4+} e Bi^{3+} . Nas modificações aqui realizadas, o acréscimo das fontes de Zn^{2+} e Ti^{3+} (ZnCl_2 e TiCl_3 , respectivamente) à solução de $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ antes do processo de refluxo.

As quantidades dos modificadores empregadas foram, respectivamente, 0,1812 g de ZnCl_2 e 1,367 mL da solução comercial de TiCl_3 a 15%, correspondendo ambos 2,4% em relação ao número de mols de Mn^{2+} presente, e resultando em uma concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de ambos, nas sínteses (0,1812 g de ZnCl_2) e Ti^{3+} (1,37 mL de TiCl_3).

Os rendimentos observados foram, para os óxidos modificados MnO₂(I)-Zn e MnO₂(I)-Ti, 52,7 e 50,1 %, respectivamente. Todos os óxidos de Mn foram macerados e, em seguida, tamizados em peneira de 150 µm para obtenção de uma fração com granulometria uniforme.

4.4 Técnicas de caracterização

A difração de raios X (DRX) foi aplicada no intuito de determinar a estrutura dos fotocatalisadores sintetizados e, por comparação com um banco de dados de padrões de referência, identificar suas fases e mensurar os valores do tamanho médio dos cristalitos (*d*). Para isso, as medidas foram obtidas em um difratômetro da Shimadzu, modelo XRD-6000, a partir de amostras em pó. A radiação empregada foi Cu K α (1,5418 Å), com filtro de níquel, tensão de 30 kV e corrente de 30 mA. Os padrões de DRX foram obtidos no intervalo angular de 2 θ entre 3° e 80°, com passo de 0,02°. O tamanho médio dos cristalitos (*d*) foi calculado a partir do pico mais intenso utilizando a equação de Scherrer (Eq. 21):

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Eq. 21})$$

Em que *k* é a constante de Scherrer (0,89), λ é o comprimento de onda da radiação (0,15406 nm), β é a largura à meia altura do pico de difração (em radianos) e θ é o ângulo de difração correspondente ao pico, também em radianos (Hoseinpour *et al.*, 2018).

Os espectros de infravermelho (FTIR) foram obtidos em um espectrofotômetro da Shimadzu, modelo IRSpirit, acoplado a uma célula de reflexão única QATR-S com prisma de diamante (diâmetro de contato de 1,8 mm). As medições foram realizadas na faixa espectral de 4000 - 400 cm⁻¹, com 45 varreduras em modo de transmitância e resolução de 8,0 cm⁻¹.

A espectroscopia de reflectância difusa (DRS) na região do ultravioleta (200 - 380 nm) e visível (380 - 800 nm) foi realizada em um espectrofotômetro Shimadzu UV-2600. As medições foram feitas na faixa espectral de 200-800 nm, com largura de fenda de 5,0 nm e intervalo de 0,5 nm, em modo absorbância. A partir dos espectros de DRS, os *band gaps* ópticos foram estimados pelo método de Tauc, conforme a Eq. 22 e, para maior precisão, os espectros foram ajustados usando a função de Kubelka-Munk, dada pela Eq. 23 (Makula *et al.*, 2018).

$$(\alpha \cdot h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g) \quad (\text{Eq. 22})$$

$$(F(R) \cdot h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g) \quad (\text{Eq. 23})$$

Onde: α é o coeficiente de absorção (cm⁻¹), *h* é constante de Planck (6,626 x 10⁻³⁴ Js), ν

é a frequência do fóton (s^{-1}), B é uma constante, E_g é a energia da lacuna de banda (eV), γ é um fator que depende da natureza da transição do elétron ($\gamma = 1/2$ ou 2 para as lacunas de banda de transição direta e indireta, respectivamente) e $F(R)$ é a função de Kubelka-Munk definida como $F(R) = K/S$ e correspondente a reflectância da amostra, onde K é o coeficiente de absorção (cm^{-1}) e S o coeficiente de espalhamento (cm^{-1}).

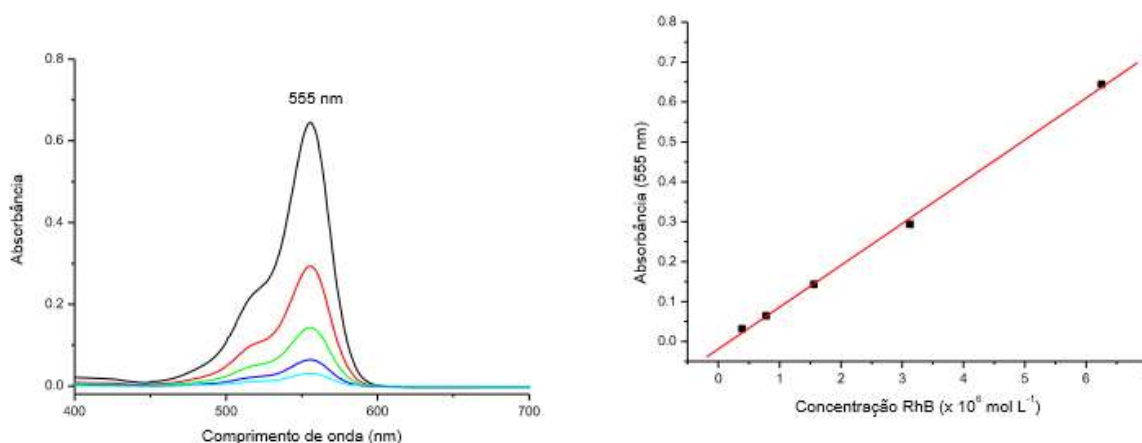
As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas a 30 °C em um espectrômetro HORIBA Scientific, modelo XploRA. Um laser de 532 nm foi utilizado como fonte excitante, com potência de 10 mW e objetiva de 100x. Os espectros foram referenciados ao padrão de sílica na faixa de 0-2000 cm^{-1} , com 16 aquisições de 120 s cada.

4.5 Efluentes sintéticos

Para os experimentos com RhB, preparou-se uma solução de $1,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5,5; condutividade de $8,2 \mu\text{S cm}^{-1}$). A fotodegradação foi monitorada por espectrofotometria na região do visível (UV-visível Kasuaki, modelo IL-592S), empregando método de calibração externa em cubeta de quartzo. As curvas analíticas (Fig. 5) foram obtidas previamente a cada ensaio, a partir de padrões diluídos dessa solução inicial.

Para o ACT, elaborou-se inicialmente uma solução de $3,31 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, que foi posteriormente diluída para $3,31 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ a fim de realizar os ensaios fotocatalíticos.

Figura 5 - Análise espectrofotométrica da RhB: a) espectros na região do visível; b) curva analítica obtida em diferentes concentrações ($R^2 = 0,9999$).

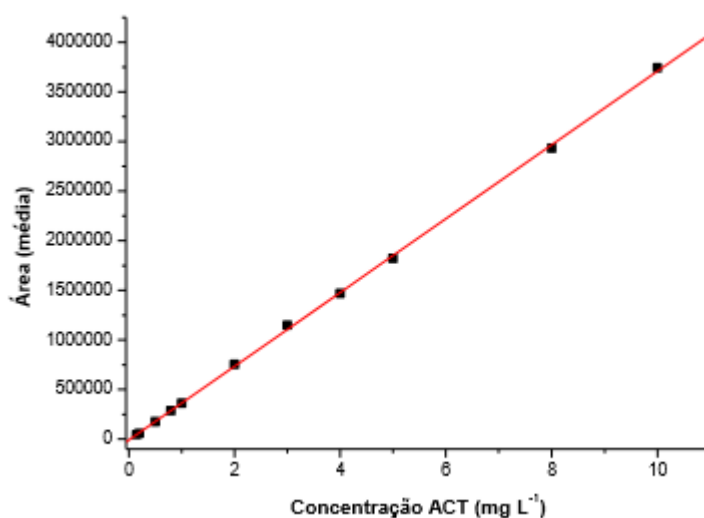


Fonte: elaborada pelo autor (2025)

O ACT foi analisado em um cromatógrafo líquido de alta eficiência da Shimadzu, modelo UFLC LC 20AD, com detecção por UV-Vis (Shimadzu, SPD 20A), coluna C18 (Prominent), operando a 35 °C, volume de injeção de 50 μL , solução metanol:água (25:75)

como fase móvel e fluxo em $1,0 \text{ mL min}^{-1}$. Os experimentos foram conduzidos em triplicata e os valores coletados no comprimento de onda de 243 nm, com o tempo de retenção (TR) de 7 min. Os limites de detecção e quantificação obtidos foram de $0,08 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,24 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. A Fig. 6 ilustra uma das curvas analíticas construídas para o monitoramento deste poluente.

Figura 6 - Curva analítica obtida por CLAE para determinação do ACT ($R^2 = 0,9997$).



Fonte: elaborada pelo autor (2025)

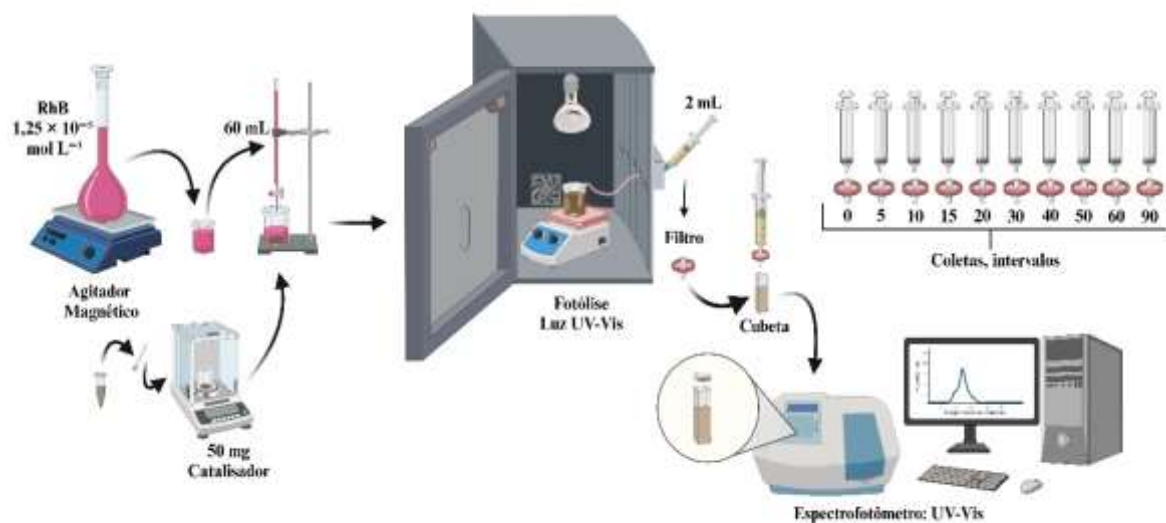
4.6 Ensaios de adsorção e testes fotocatalíticos

Os experimentos foram realizados em duplicata e com todos os sólidos preparados.

Os ensaios com a RhB foram realizados com o corante na concentração de $1,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, empregando-se 60 mL da solução do efluente e 50 mg do fotocatalisador. A mistura ficou sob agitação constante. Alíquotas de 2 mL das amostras foram coletadas em intervalos regulares de 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60 e 90 min, empregando-se seringas de 3 mL. Para eliminar possíveis presenças de particulados, as alíquotas foram filtradas (filtro de seringa de PVDF) antes da leitura no espectrofotômetro UV-Vis. Além dos ensaios fotocatalíticos, realizaram-se testes de fotólise direta (sem o catalisador) e de adsorção (ao abrigo da luz, com o catalisador), para avaliar a contribuição de cada processo na remoção do corante.

Os ensaios de fotólise, adsorção e de fotodegradação foram conduzidos em um fotoreator de bancada (Fig. 7) e sob condições de irradiação de lâmpada artificial que emite tanto luz ultravioleta e luz visível (OSRAM ULTRA - VITALUX 300 W 230 V AC, FABRICADA NA ESLOVÁQUIA, modelo T2A8) para realização da fotólise e fotodegradação.

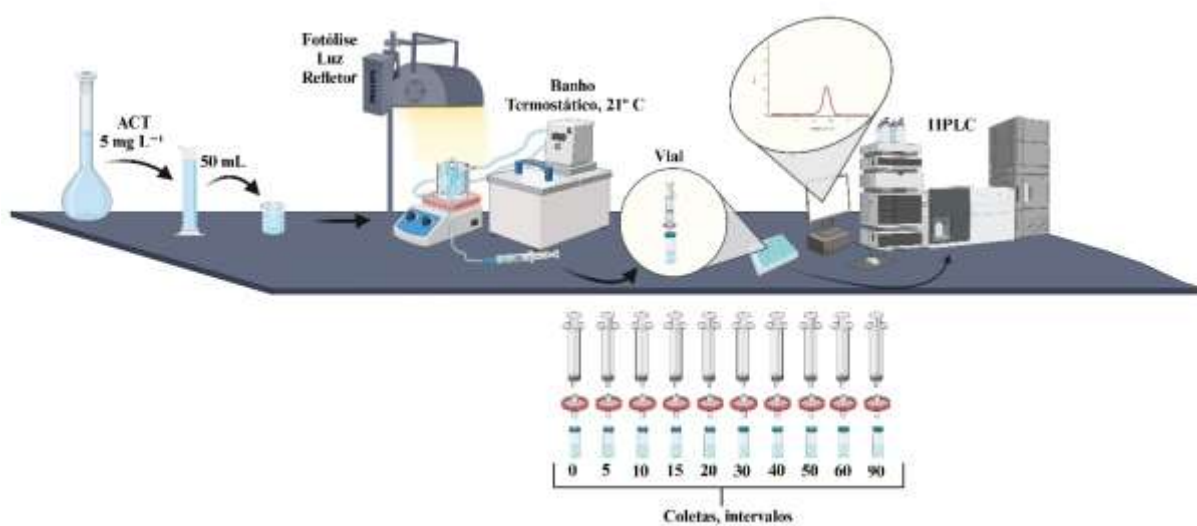
Figura 7 - Esquema do fotoreator empregado nos experimentos (OSRAM ULTRA - VITALUX 300 W 230 V AC, modelo T2A8).



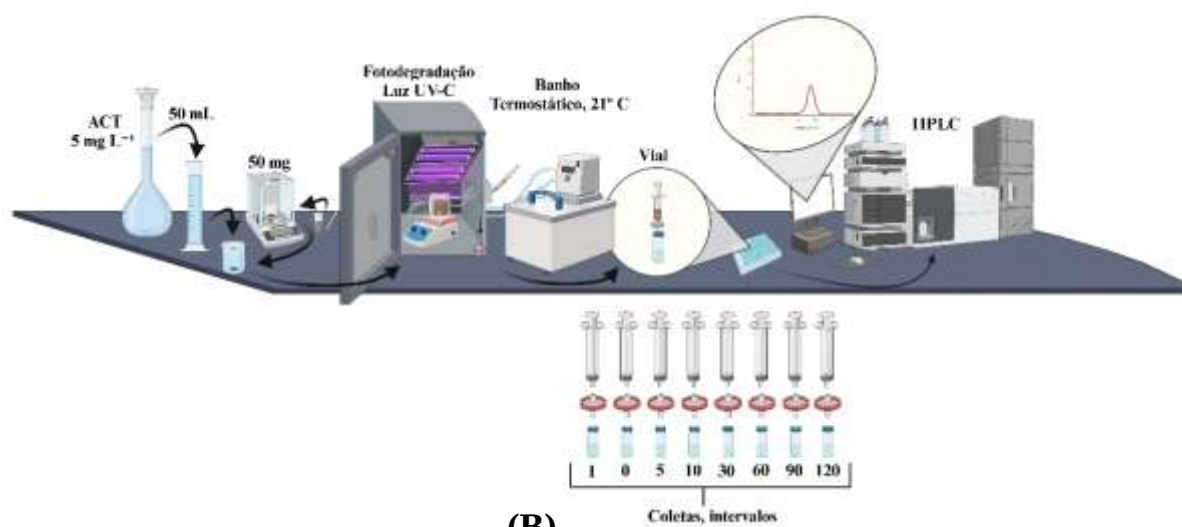
Fonte: elaborada pelo autor (2025)

Os ensaios com o ACT foram realizados em um fotoreator, equipado com luz visível (lâmpada Philips Master HPI-T Plus de 400W/L5, Fig. 8a) e UV-C (sistema com 4 lâmpadas germicidas de 8 Cost Ware G8T5, Fig. 8b). Para esses ensaios, 50 mL da solução de ACT ($3,31 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) foram colocados em um béquer encamisado, acoplado a um banho termostático, mantendo-se a temperatura constante de 21°C . Cada fotocatalisador (50,00 mg) foi adicionado individualmente ao sistema, o qual foi mantido sob agitação constante, obtendo ensaios para adsorção, na luz visível (refletor) e na luz ultravioleta. Inicialmente os ensaios foram realizados nos intervalos de 10 até 90 min, mas, para os óxidos modificados, em função da cinética rápida, as coletas foram realizadas em tempos menores (de 1 e 5 min).

Figura 8 - Esquemas do fotorreator empregado nos experimentos: (a) luz visível (lâmpada Philips Master HPI-T Plus de 400W/L5) e (b) luz ultravioleta (sistema com 4 lâmpadas germicidas de 8 Cost Ware G8T5).



(A)



(B)

Fonte: elaborada pelo autor (2025)

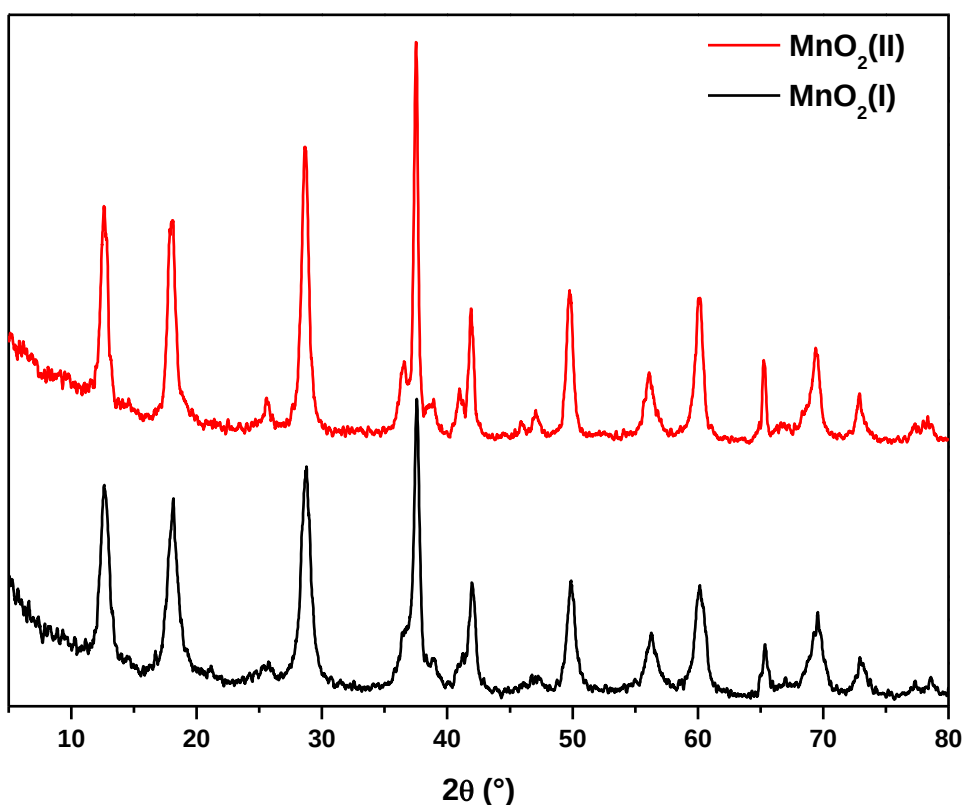
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Difração de Raios X

A técnica de difração de raios X (DRX) foi empregada para verificar as fases cristalinas das amostras de MnO_2 sintetizadas, bem como possíveis alterações estruturais decorrentes do doping com cátions de Zn e Ti.

Os perfis de difração obtidos para as amostras $\text{MnO}_2(\text{I})$ e $\text{MnO}_2(\text{II})$ estão apresentados nos difratogramas da Fig. 9 e resumidos na Tabela 2. Estes óxidos, de acordo com os resultados, podem ser indexados de acordo com a fase cristalina tetragonal referente ao $\alpha\text{-MnO}_2$ (Tabela 2, JCPDS #44-141) e grupo espacial $I4/m$ (Davoglio *et al.*, 2018; Shah *et al.*, 2019).

Figura 9 - Difratogramas de raios x para: a) $\text{MnO}_2(\text{I})$, b) $\text{MnO}_2(\text{II})$ e c) $\alpha\text{-MnO}_2$ (JCPDS #44-141).



Fonte: elaborada pelo autor (2025)

Tabela 2 – Valores de 2θ ($^\circ$) e planos cristalinos (hkl) para o α -MnO₂ (JCPDS #44-141) e para os óxidos MnO₂(I) e MnO₂(II).

Planos Cristalinos	MnO ₂		
	α -MnO ₂ *	(I)	(II)
(110)	12,70°	12,52°	12,66°
(200)	18,12°	18,76°	18,11°
(220)	25,70°	25,72°	25,58°
(311)	28,81°	29,01°	28,55°
(400)	36,68°	36,57°	36,50°
(211)	37,55°	37,56°	37,50°
(330)	38,99°	38,92°	38,82°
(420)	41,23°	41,21°	40,95°
(301)	41,95°	41,86	41,96°
(321)	46,10°	-	45,78°
(510)	47,37°	47,37°	47,14°
(411)	49,82°	49,89°	49,73°
(440)	52,93°	52,63°	-
(600)	56,47°	56,34°	56,12°
(521)	60,44°	60,35°	60,15°
(002)	65,14°	65,05°	-
(112)	65,28°	65,32°	65,30°
(202)	68,20°	67,20°	66,72°
(541)	69,69°	69,64°	69,42°
(222)	72,72°	72,95°	72,89°
(312)	77,20°	77,20°	77,26°
(730)	77,41°	77,31°	77,94°
(402)	78,57°	78,55°	78,03°
(332)	78,90°	78,81°	78,36°

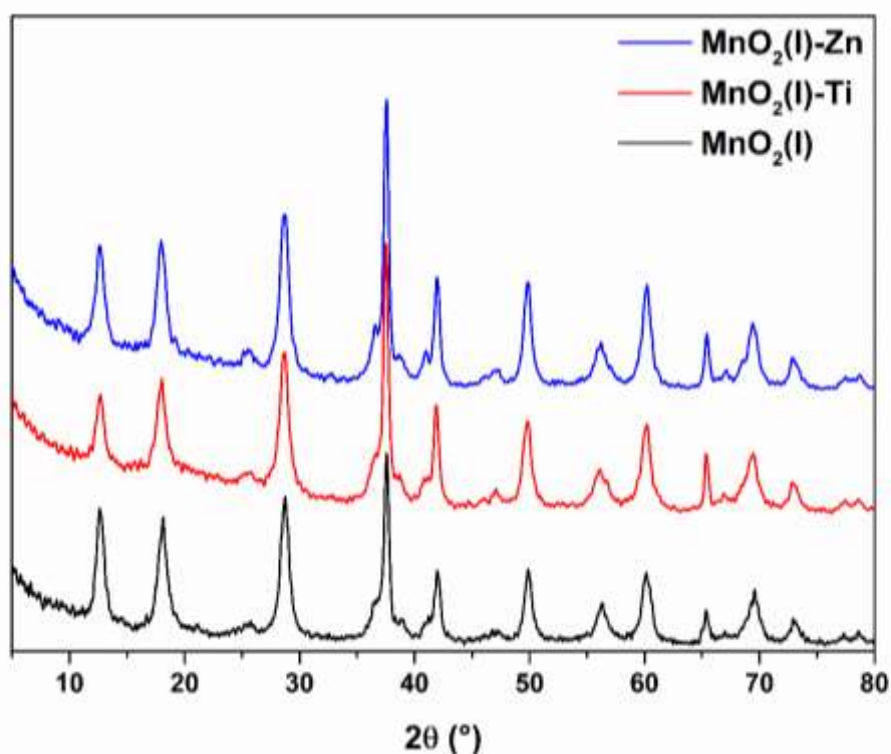
*Crystallographica Search-Match, Version 2,1,1,1, Copyright © 1996-2004 Oxford Cryosystems.

A correspondência dos difratogramas revelam que ambas as amostras apresentam picos característicos da fase cristalina tetragonal de α -MnO₂ (JCPDS #44-141) e que a estrutura cristalina parece não ter sido afetada pela variação do volume de HNO₃ utilizado na síntese. No entanto, pequenas variações podem ser observadas na microestrutura, como evidenciado pela largura dos picos a meia altura (β) e pelos tamanhos médios dos cristalitos calculados pela equação de Scherrer (Eq. 21). Os valores de tamanho de cristalito estimados para ambos óxidos, MnO₂(I) e MnO₂(II), foram 16,2 nm e 19,5 nm, respectivamente. Essa diferença pode impactar diretamente na área superficial e na reatividade desses materiais, tornando-os adequados para diferentes aplicações, como em processos de adsorção, catálise ou armazenamento de energia (Ashokkumar *et al.*, 2022; Hoseinpour *et al.*, 2018).

A Fig. 10 apresenta os difratogramas de raios-X para os óxidos modificados MnO₂(I)-Zn e MnO₂(I)-Ti, comparando-os com o MnO₂(I). Os difratogramas das amostras modificadas

indicam que a fase cristalina tetragonal α - MnO_2 foi preservada, evidenciado pela correspondência entre os principais picos de difração. Além disso, é possível observar uma excelente ordenação estrutural dos materiais $\text{MnO}_2(\text{I})$ -Zn e $\text{MnO}_2(\text{I})$ -Ti, índices de difração com posição 2θ sem deslocamento significativo. Além disso, nota-se uma redução no tamanho médio dos cristalitos (14,4 nm e 14,6 nm para $\text{MnO}_2(\text{I})$ -Zn e $\text{MnO}_2(\text{I})$ -Ti, respectivamente) em comparação ao $\text{MnO}_2(\text{I})$. Essa diminuição pode ser atribuída à inserção dos íons dopantes na rede cristalina, que promove distorções e limita o crescimento dos cristalitos, resultando em uma estrutura mais refinada.

Figura 10 - Difratomogramas de raios X para o $\text{MnO}_2(\text{I})$ e modificados: $\text{MnO}_2(\text{I})$ -Zn e $\text{MnO}_2(\text{I})$ -Ti.



Fonte: elaborada pelo autor (2025)

O fato de nenhuma fase secundária cristalina ter sido detectada nos difratogramas das amostras modificadas é consistente com trabalhos da literatura. Por exemplo, Ashokkumar *et al.* (2022) prepararam nanopartículas de MnO_2 dopadas com Zn, em diversas concentrações, pelo método hidrotermal e observaram preservação da fase α - MnO_2 . Pequenos picos (Zn 0,025 M, 0,05 M, 0,075 M, 0,1 M e 0,125 M) adicionais no difratograma atribuídos a presença de ZnO só foram observados para concentrações elevadas do precursor.

referencie o 2º parágrafo a seguir com uma referência real relacionada com o assunto:

Adicionalmente, Mohamed *et al.* (2007) estudaram óxidos de manganês suportados em titânio (TiO_2) sintetizados pelos métodos sol-gel e de impregnação, com 10% em massa de Mn. Os autores não encontraram picos de difração relacionados ao modificador, sugerindo que ele pode estar presente em concentrações traço ou altamente disperso na matriz do material hospedeiro. Similarmente, Arumugaperumal e Sadaiyandi (2024) observaram que a dopagem do $\alpha\text{-MnO}_2$ com uma baixa concentração de cobre (2%) não alterava a estrutura cristalina tetragonal do óxido. Assim, esses resultados indicam que, em condições de dopagem ou para concentrações traço do modificador, a técnica de DRX pode não ser sensível o suficiente para identificar fases secundárias cristalinas.

Isso ocorre porque o modificador pode estar em sua forma amorfa, disperso de maneira homogênea na matriz cristalina ou incorporado como defeitos estruturais, sem formar aglomerados suficientemente grandes para gerar picos de difração detectáveis. De fato o método de difração de raios X detecta materiais cristalinos apenas quando as estruturas possuem tamanho e organização suficiente para gerar padrões de difração bem definidos. Quando os precursores estão altamente dispersos ou em concentrações muito baixas, sua contribuição pode ser mascarada pelo padrão predominante da matriz cristalina (Lynrah; Pooja; Chinnamuthu, 2024).

Na Tabela 3 estão apresentados os valores de 2θ observados e os respectivos planos de difração.

Tabela 3 – Valores de 2θ e planos cristalinos (hkl) para os óxidos $\text{MnO}_2(\text{I})$ e modificados.

Planos Cristalinos	MnO_2	$\text{MnO}_2(\text{I})$	
	(I)	Zn	Ti
(110)	12,52°	12,51°	12,65°
(200)	18,76°	17,90°	18,05°
(220)	25,72°	25,47°	25,46°
(311)	29,01°	28,72°	28,72°
(400)	36,57°	36,37°	36,56°
(211)	37,56°	37,46°	37,51°
(330)	38,92°	38,35°	38,66°
(420)	41,21°	40,90°	40,84°
(301)	41,86	41,83°	41,83°
(321)	-	46,01°	46,01°
(510)	47,37°	47,08°	47,11°
(411)	49,89°	49,88°	49,83°
(440)	52,63°	-	-
(600)	56,34°	56,16°	56,15°

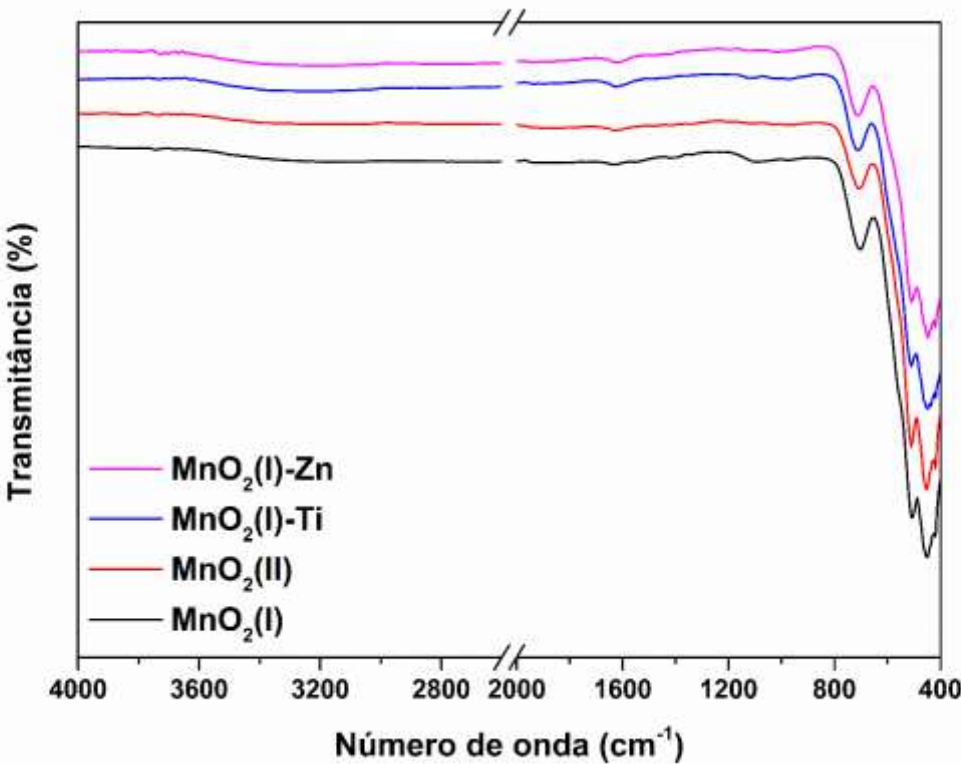
(521)	60,35°	60,22°	60,96°
(002)	65,05°	-	-
(112)	65,32°	65,31°	65,37°
(202)	67,20°	67,02°	66,89°
(541)	69,64°	69,38°	69,35°
(222)	72,95°	72,90°	72,84°
(312)	77,20°	-	-
(730)	77,31°	77,46°	77,42°
(402)	78,55°	-°	-
(332)	78.81°	78.72°	78.61°

Fonte: elaborada pelo autor (2025)

5.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Todos os espectros de IV foram registrados no intervalo de 4000-400 cm⁻¹. Embora, os espectros (Fig. 11) apresentaram bandas típicas correspondentes a vibrações distintas da ligação Mn-O apenas na região de 1000-400 cm⁻¹, comum ao α-MnO₂ tetragonal baseadas em blocos de construção da estrutura octaédrica de MnO₆ (Rivera-Benítez *et al.*, 2024). As principais bandas de absorção observadas nos espectros da Figura 11 são destacadas na Tabela 4, com suas atribuições de acordo com a literatura.

Figura 11 - Espectros de FTIR dos óxidos: MnO₂(I), MnO₂(II), MnO₂(I)-Zn e MnO₂(I)-Ti.



Fonte: elaborada pelo autor (2025)

Tabela 4 – Atribuição dos números de onda das bandas dos espectros vibracionais, para os óxidos de manganês.

Modos vibracionais (cm ⁻¹)				Atribuição
MnO ₂ (I)	MnO ₂ (II)	MnO ₂ (I)-Zn	MnO ₂ (I)-Ti	
716	709	711	712	v(Mn-O)
526	509	509	511	v(Mn-O)
455	450	448	450	δ(Mn-O-Mn)

Fonte: elaborada pelo autor (2025)

Os espectros vibracionais dos materiais estão em concordância com os resultados de DRX, sugerindo a obtenção do α -MnO₂ tetragonal. Por sua vez, as bandas de absorção foram separadas em três regiões: as regiões entre 800-650 e 650-490 cm⁻¹ foram devidas as vibrações de estiramento da ligação v(Mn-O) (Hammani *et al.*, 2024; Shah *et al.*, 2019) e a região entre 490-400 cm⁻¹ sugere ao modo de flexão ou dobramento da ligação δ(Mn-O-Mn) (Sannasi, Subbian, 2020; Kumar *et al.*, 2014).

Especificamente, as bandas em 716, 709, 711 e 712 cm⁻¹ dos óxidos MnO₂(I), MnO₂(II), MnO₂(I)-Zn e MnO₂(I)-Ti, respectivamente, sugerem vibrações atribuídas a estrutura tetragonalmente distorcida do octaedro MnO₆ (Hammani *et al.*, 2024; Shah *et al.*, 2019; Kumar *et al.*, 2016; Shoba *et al.*, 2022). Embora, observado em alguns estudos, os modos vibracionais na região de 800-650 cm⁻¹, nem sempre são discutidos ou atribuídos a vibrações específicas. Sannasi e Subbian (2020), por exemplo, descreveram os modos vibracionais para os óxidos α,β -MnO₂ preparados por rota verde (*Moringa oleífera*), mas não atribuíram significado ao modo vibracional observado em 716 cm⁻¹. Da mesma forma, Kumar *et al.* (2014) e Hoseinpour *et al.* (2018) apresentaram o espectro vibracional para o MnO₂ sintetizado, em que é possível verificar o referido modo, mas sem nenhuma atribuição específica. Além disso, Mohamed *et al.* (2007) também observaram uma banda em 714 cm⁻¹, em seus estudos de óxido de titânio modificados com Mn, e associaram esse modo vibracional às vibrações da ligação Mn-O, especificamente às vibrações de rede Mn(III)-O.

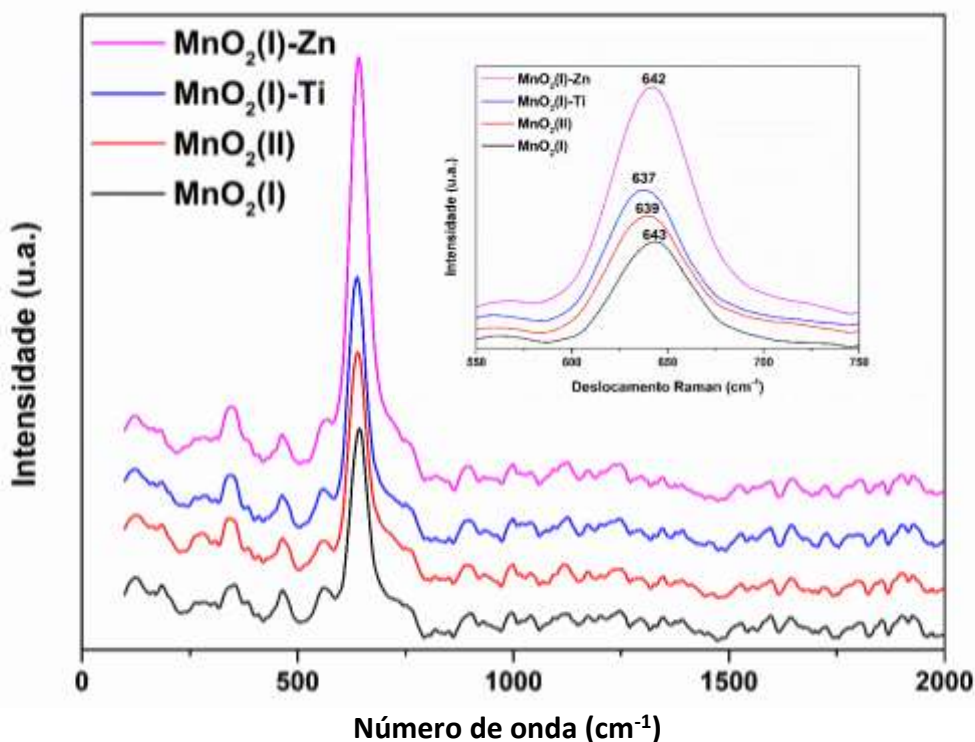
5.3 Espectroscopia Raman

A Fig. 12 apresenta os espectros Raman para os materiais sintetizados. Nestes espectros, também em concordância com os resultados de FTIR, o sinal intenso detectado em aproximadamente 643 cm⁻¹ pode ser indicativo das vibrações de alongamento simétrico da ligação Mn-O dentro da estrutura da rede relacionado ao modo A_g ativo no Raman, resultante de oscilações de unidades octaédricas do MnO₆ para materiais do tipo α -MnO₂ (Derkaoui *et al.*,

2024; Shah *et al.*, 2019). Com isso, observou-se que a intensidade deste sinal com pequenos deslocamentos cresce com a modificação na síntese dos materiais na ordem $\text{MnO}_2(\text{I}) < \text{MnO}_2(\text{II}) < \text{MnO}_2(\text{I})\text{-Ti} < \text{MnO}_2(\text{I})\text{-Zn}$, sugerindo que as vibrações de Mn-O ou Ti-O ou Zn-O ocorrem de forma perpendicular no octaédrico MnO_6 (Kumar *et al.*, 2016). Ou seja, ao modificar a síntese dos materiais, a intensidade das bandas vibracionais aumentou, sugerindo que as ligações entre Mn-O, Ti-O ou Zn-O vibram perpendicularmente ao octaedro formado por MnO_6 .

Post *et al.*, (2020) consideraram o sinal em 631 cm^{-1} , característico de fases do grupo holandita, como indicativo das variações na composição da amostra.

Figura 12 - Espectros Raman dos óxidos: $\text{MnO}_2(\text{I})$, $\text{MnO}_2(\text{II})$, $\text{MnO}_2(\text{I})\text{-Zn}$ e $\text{MnO}_2(\text{I})\text{-Ti}$.



Fonte: elaborada pelo autor (2025)

Além disso, foi possível identificar sinais em 723, 566, 463, 345, 274, 185 e 123 cm^{-1} , em boa concordância com os dados de Post *et al.* (2020). O ombro em 723 cm^{-1} sugere ser relativo ao estiramento de ligações $\text{Mn}^{4+}\text{-O}$ nos octaedros de MnO_6 . O sinal em 566 cm^{-1} sugere uma correlação com o sinal em 579 cm^{-1} típico da holandita, reforçando a possível associação a essa fase. Outros sinais de menor intensidade, como os observados em 463 e 345 cm^{-1} , podem ser atribuídos a vibrações estruturais gerais, enquanto os modos em 274 , 185 cm^{-1} e 123 cm^{-1} , estão relacionados a vibrações de baixa frequência, incluindo movimentos estruturais mais

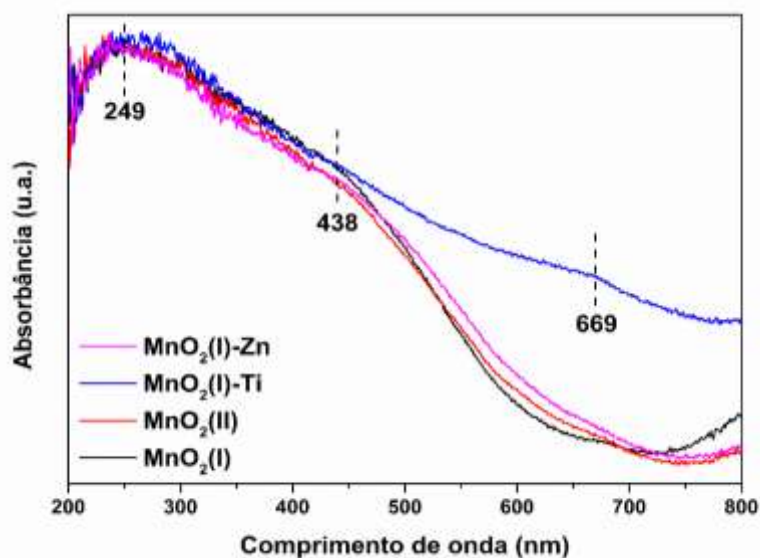
amplios e interações entre octaedros. Especificamente, o sinal em 185 cm^{-1} correlaciona com o sinal em 182 cm^{-1} de Post *et al.* (2020) como ser um marcador para as fases do grupo holandita, confirmando a forma $\alpha\text{-MnO}_2$.

Esses modos ativos Raman de MnO_2 são consistentes com a fase tetragonal $\alpha\text{-MnO}_2$, previamente identificada na análise de DRX, fornecendo mais evidências da fase cristalina do MnO_2 e sua possível interação com os precursores de Zn e Ti.

5.4 Espectroscopia de reflectância difusa

As propriedades de absorção na região UV-Vis dos óxidos de manganês preparados foram investigadas por reflectância difusa na faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm, conforme indicado na Fig. 13. A exceção do $\text{MnO}_2(\text{I})\text{-Ti}$, o qual apresentou uma banda adicional centrada em 669 nm, duas bandas de absorbância nas faixas entre 253 - 254 nm e 394 - 403 nm podem ser observadas para todos os espectros, indicando que tais materiais podem ser ativados tanto pela iluminação de luz UV quanto pela visível (David *et al.*, 2017).

Figura 13 - Espectro de Reflectância Difusa (DRS) para os óxidos $\text{MnO}_2(\text{I})$, $\text{MnO}_2(\text{II})$, $\text{MnO}_2(\text{I})\text{-Zn}$, e $\text{MnO}_2(\text{I})\text{-Ti}$.



Fonte: elaborada pelo autor (2025)

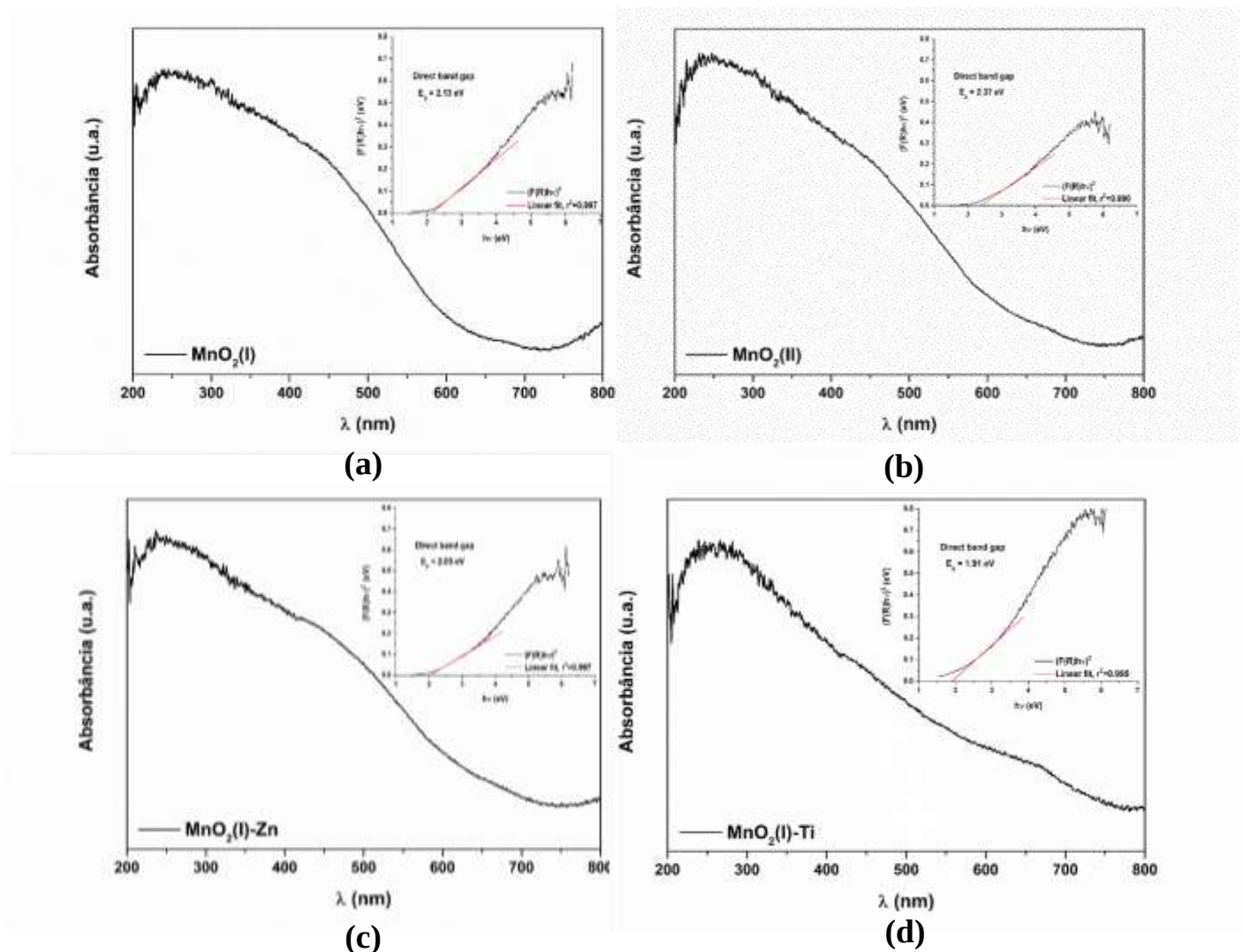
Pelo uso da função matemática pelo método de Tauc, como descrita na metodologia, foi possível a determinação dos valores dos *band gaps* dos materiais obtidos. Os resultados estão apresentados nos gráficos da Fig. 14 e resumidos na Tab. 5.

Tabela 5 – Valores de *band gap* para o MnO_2 e suas composições.

Óxido	Band gap (eV)
$\text{MnO}_2(\text{I})$	2,13
$\text{MnO}_2(\text{II})$	2,37
$\text{MnO}_2(\text{I})/\text{Zn}$	2,03
$\text{MnO}_2(\text{I})/\text{Ti}$	1,91

Fonte: elaborada pelo autor (2025)

Figura 14 - Espectros de reflectância difusa e gráfico de Tauc: (a) $\text{MnO}_2(\text{I})$, (b) $\text{MnO}_2(\text{II})$, (c) $\text{MnO}_2(\text{I})\text{-Zn}$ e (d) $\text{MnO}_2(\text{I})\text{-Ti}$.



Fonte: elaborada pelo autor (2025)

Os dados de *band gap* obtidos (Tabela 5) estão em concordância com os dados da literatura. Chiam *et al.*, (2020) relataram valores de *band gap* para o MnO_2 na faixa de 1 – 2,23

eV. Srivastava *et al.*, (2025) relataram *band gap* para o MnO_2 de 1,92 eV. Relevante também o trabalho de Arumugaperumal e Sadaiyandi (2024) que prepararam o $\alpha\text{-MnO}_2$ pelo método hidrotermal e o modificaram com diferentes porcentagens de íons Cu^{2+} (2 – 6%). Essa diminuição no *band gap*, à semelhança da tendência observada com Zn e Ti, atribuída à incorporação dos íons Cu^{2+} na rede cristalina do MnO_2 , resultou no aumento da absorção de luz na região do espectro visível, podendo favorecer aplicações fotocatalíticas.

Embora a semelhança dos dados de DRX, FTIR, Raman e DRS, indicando que a estrutura cristalina e as ligações químicas são semelhantes entre os óxidos preparados, preservando a estrutura do $\alpha\text{-MnO}_2$, os resultados apresentados na Tab. 5 evidenciam que a presença dos modificadores na dosagem empregada impacta nas propriedades ópticas do óxido, com tendência de diminuição dos valores de *band gap*. Essa variação pode estar relacionada a diversos fatores, como a formação de novos níveis de energia dentro da banda proibida, modificações na estrutura cristalina ou ainda, a presença de defeitos pontuais.

5.5 Ensaios de fotodegradação com a rodamina B

Todos os experimentos foram conduzidos em solução aquosa, com concentração inicial da RhB de $1,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, e pH natural do sistema (5,5) isto é, sem alteração e fixação prévia deste parâmetro, o qual manteve próximo de 5,5 (com oscilações na faixa de 0,5). Ao longo dos experimentos, foram observadas pequenas variações no pH, o que reflete as interações dos óxidos com a solução. A variação de temperatura foi monitorada, e nenhuma oscilação superior a 3 °C foi registrada, garantindo condições experimentais consistentes com pequenas variações ao longo dos experimentos.

Nas Figs. 15 a 18, são apresentados os gráficos de C/C_0 em função do tempo, comparando fotólise (apenas radiação UV sobre a RhB), contato/adsorção (apenas os óxidos, ao abrigo da luz) e fotodegradação (radiação e óxidos juntos). As variações espectrais correspondem aos processos mais efetivos em cada caso, evidenciando o desempenho de cada material na remoção da RhB.

Como esperado, devido à alta estabilidade química da RhB (Fonseca, 2022), a radiação UV foi ineficaz no processo de fotodegradação direta deste composto, com uma eficiência máxima de apenas 8%, conforme calculado pela Eq. 24. Esse resultado demonstra que, por si só, a fotólise não é um método eficiente para tratar soluções de RhB nas condições experimentais empregadas. Na Tabela 6 estão apresentados os resultados dos desempenhos calculados para o tempo de tratamento de 90 min.

$$\%E = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \times 100 \quad (\text{Eq. 24})$$

Tabela 6 – Desempenho do tratamento da solução de RhB ($1,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, pH 5,5) para os processos de fotólise, e adsorção e fotodegradação por óxidos de manganês, no tempo de 90 min

Óxidos	Ensaio (90 min)					
	Fotólise		Adsorção		Fotodegradação	
	C/C ₀	%E	C/C ₀	%E	C/C ₀	%E
MnO ₂ I	0,9838	1,6	0,8701	13,0	0,9200	8,0
MnO ₂ II	0,9838	1,6	0,5176	48,2	0,3522	64,8
MnO ₂ I/Zn	0,9838	1,6	0,0245	97,5	0,0217	97,8
MnO ₂ I/Ti	0,9838	1,6	0,0309	96,9	0,0191	98,1

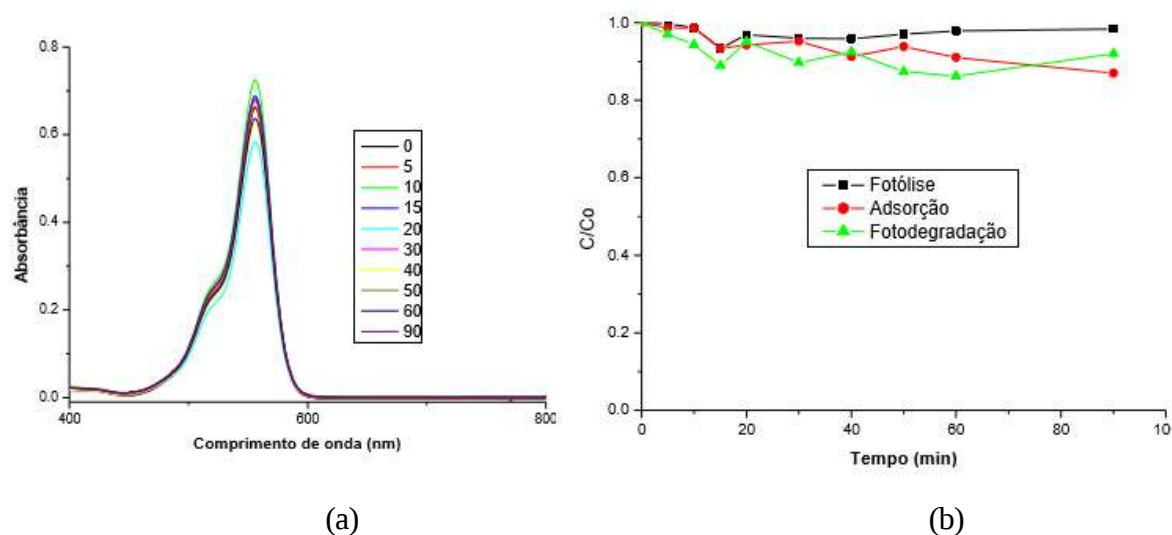
Fonte: elaborada pelo autor (2025)

Os resultados de adsorção e fotodegradação variaram significativamente entre os diferentes óxidos de manganês sintetizados, evidenciando as modificações realizadas ao longo das sínteses. Esse desempenho fotocatalítico depende não só da natureza química e da estrutura cristalina dos materiais, mas também de outros fatores, como tamanho de cristalito, morfologia e possíveis defeitos estruturais.

Assim, o óxido de manganês, a depender da sua síntese, pode apresentar resultados mais ou menos promissores. Embora os difratogramas tenham revelado a predominância da fase α -MnO₂ em ambas as sínteses, e as demais técnicas de caracterização confirmem tais semelhanças, diferenças sutis na morfologia, tamanho de cristalito e defeitos estruturais resultaram em desempenhos distintos como adsorventes e fotocatalisadores, demonstrando que a fotocatalise depende de uma combinação sinérgica de múltiplos fatores. Como se sabe os potenciais de redução para as espécies de Mn são bastante dependentes do pH. Portanto, é razoável supor a formação de outras espécies de Mn durante a síntese do MnO₂(II) que favoreçam a fotocatalise, em quantidades traços, não detectadas facilmente.

O MnO₂(I) apresentou uma baixa eficiência em fotodegradação (8,0%). Já a adsorção foi um pouco mais promissora (13,0%), sugerindo que o material possui uma certa afinidade com a RhB, mas a sua capacidade de remover o contaminante é limitada. A menor eficiência fotocatalítica pode ser atribuída à sua cristalinidade mais elevada, que reduz a capacidade de geração de pares elétron-buraco necessários para promover a oxidação da RhB (Costa, 2018).

Figura 15 - (a) Espectros UV/Vis da solução de Rh-B em diferentes tempos de contato (adsorção) com $\text{MnO}_2(\text{I})$; (b) C/C_0 em função do tempo para fotólise, adsorção e fotodegradação.

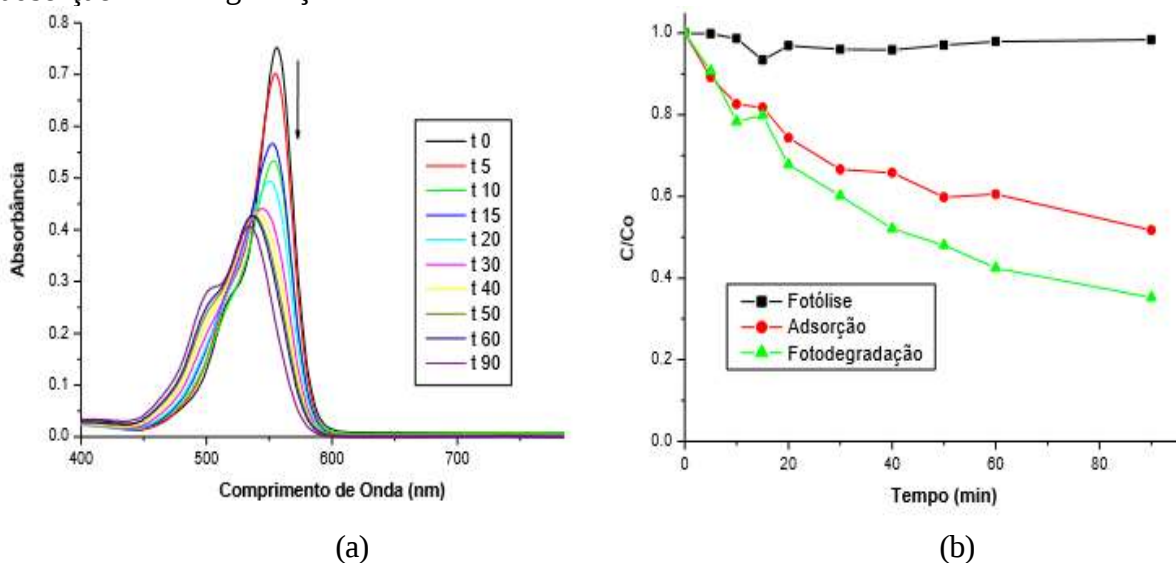


Fonte: elaborada pelo autor (2025)

O $\text{MnO}_2(\text{II})$ exibiu uma notável eficiência em adsorção (48,2%) e fotodegradação (64,6%) em comparação com o $\text{MnO}_2(\text{I})$. Essa diferença significativa no desempenho pode ser atribuída às características superficiais do $\text{MnO}_2(\text{II})$, o que deve favorecer a adsorção, aumentando a superfície ativa. Além disso, como dito anteriormente, a possibilidade de formação de diferentes espécies de Mn durante o processo de síntese, ou alguns defeitos na estrutura do material, pode ter favorecido a geração de pares elétron-buraco, influenciando positivamente o desempenho fotocatalítico do $\text{MnO}_2(\text{II})$.

Importante notar que, à medida que a RhB é degradada, ocorre um deslocamento hipsocrômico no pico principal de absorção, associado à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ (HOMO–LUMO do sistema conjugado), bem como no ombro em torno de 500 nm (Sousa *et al.*, 2021). O máximo de absorção varia de 555 nm para 531 nm, enquanto o ombro inicialmente em 520 nm desloca-se para 498 nm, indicando a ruptura progressiva do sistema cromóforo e a formação de intermediários menos conjugados, característica do mecanismo de degradação da RhB.

Figura 16 - (a) Espectros UV/Vis da solução de Rh-B em diferentes tempos de contato com $\text{MnO}_2(\text{II})$, sob ação da luz (fotodegradação); (b) C/C_0 em função do tempo para fotólise, adsorção e fotodegradação.



Fonte: elaborada pelo autor (2025)

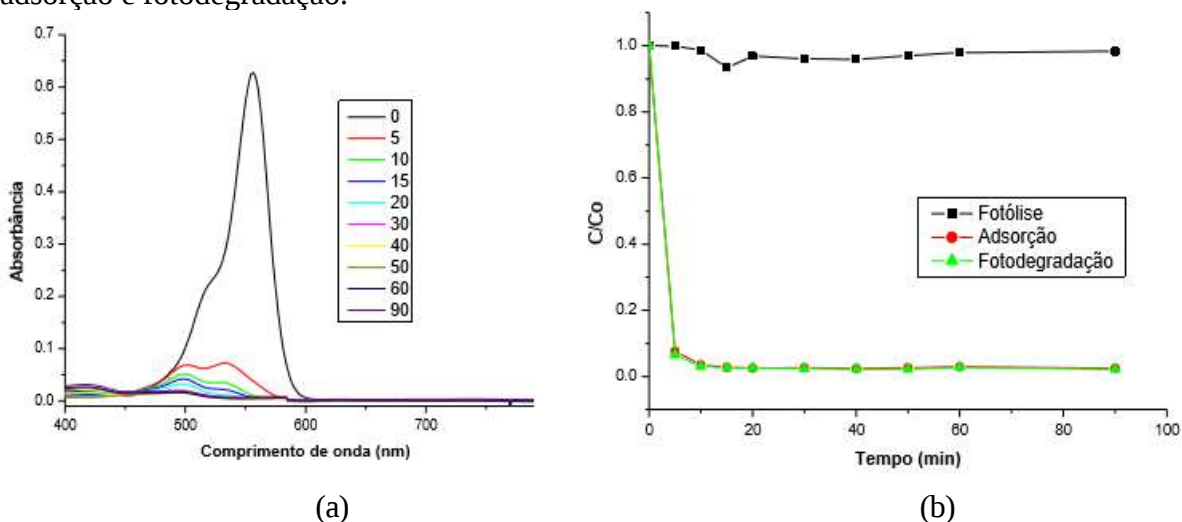
Os óxidos de manganês modificados com Zn e Ti (Figs. 17 e 18) demonstraram resultados significativos tanto na adsorção quanto na fotodegradação.

O $\text{MnO}_2(\text{I})$ -Zn mostrou-se excepcional como adsorvente, removendo 97% da RhB em apenas 5 min de contato, ao abrigo da luz. O rápido alcance do equilíbrio de adsorção (aproximadamente 15 min) sugere que a superfície deste óxido tenha uma alta afinidade com a RhB.

De acordo com o diagrama de Frost (Fig. 1), o MnO_2 não é a espécie mais estável do Mn em meio ácido, podendo atuar como agente oxidante através da redução do Mn^{4+} para Mn^{2+} . Entretanto, a ausência de novas bandas espectrais durante os ensaios sugere que o mecanismo predominante é a adsorção, sem evidências de oxidação direta da RhB com formação de intermediários ou fragmentos desta molécula.

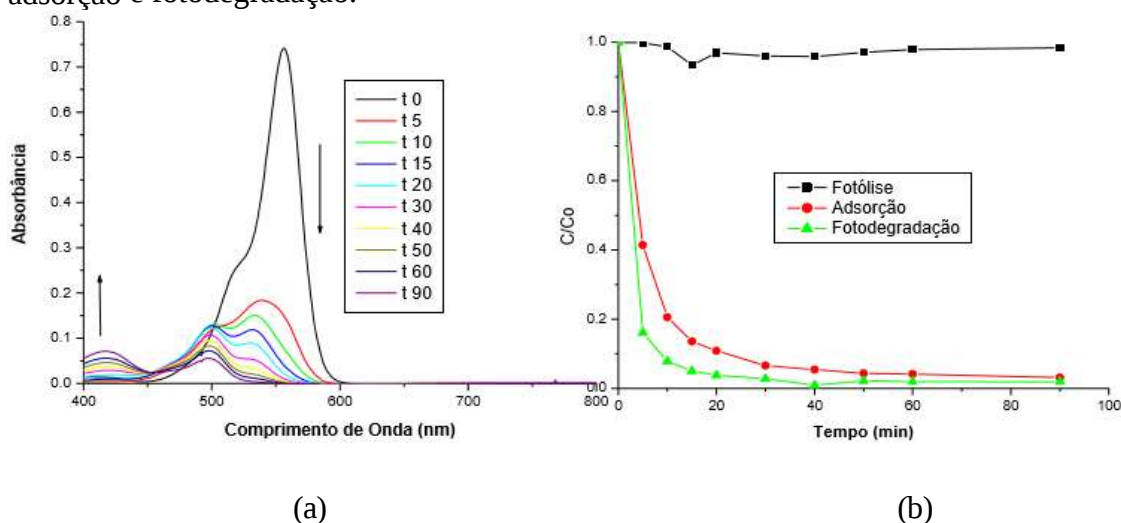
O efeito da radiação UV sobre o $\text{MnO}_2(\text{I})$ -Zn não trouxe um benefício para o tratamento, corroborando com um mecanismo principal via adsorção para a remoção da RhB (Fig. 17). Entretanto, sob radiação UV e na presença do óxido modificado com Zn, foi possível observar o aparecimento de uma banda em 416 nm, indicando ação fotocatalítica do óxido modificado (Fig. 19).

Figura 17 - (a) Espectros UV/Vis da solução de RhB em diferentes tempos de contato com $\text{MnO}_2(\text{I})\text{-Zn}$, sob ação da luz (fotodegradação); (b) C/C_0 em função do tempo para fotólise, adsorção e fotodegradação.



Fonte: elaborada pelo autor (2025)

Figura 18 - (a) Espectros UV/Vis da solução de RhB em diferentes tempos de contato com $\text{MnO}_2(\text{I})\text{-Ti}$, sob ação da luz (fotodegradação); (b) C/C_0 em função do tempo para fotólise, adsorção e fotodegradação.



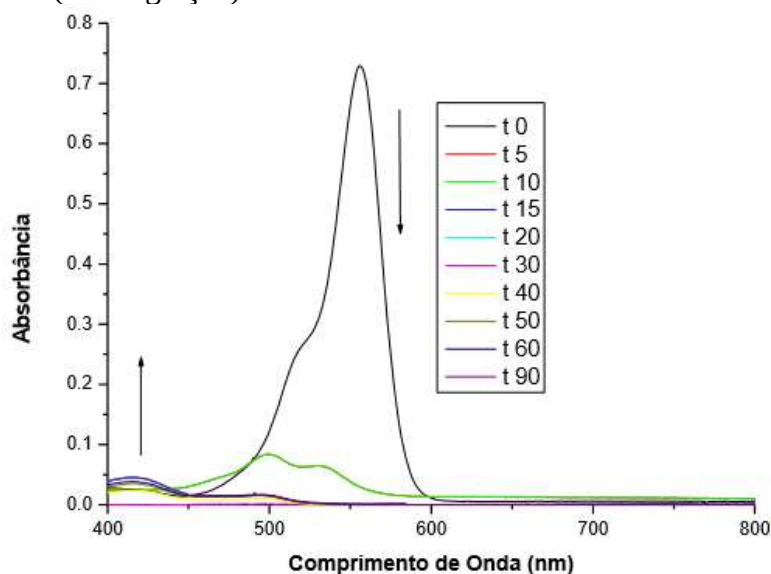
Fonte: elaborada pelo autor (2025)

Em termos de eficiência, o $\text{MnO}_2(\text{I})\text{-Ti}$ comportou-se semelhante ao $\text{MnO}_2(\text{I})\text{-Zn}$, mas com um desempenho relativamente menor. Em 5 min de contato com o efluente houve uma redução de 60% de RhB no meio, sendo necessário um tempo de aproximadamente 40 min para a saturação da superfície. O efeito da radiação foi também mais expressivo para o $\text{MnO}_2(\text{I})\text{-Ti}$, alcançando um desempenho no processo de tratamento de 84% em apenas 5 min, e de 97% em 20 min. A análise dos espectros revela o surgimento de uma banda em 417 nm, indicando um mecanismo de fotodegradação com geração de subprodutos no meio.

Exceto para o $\text{MnO}_2(\text{II})$, os demais sistemas alcançam o equilíbrio antes do tempo

realizado do experimento, que foi de 90 min. A proporção entre o volume do efluente e a massa dos óxidos, parece coerente com o tempo de tratamento e desempenhos obtidos. Apesar dos resultados animadores de remoção da RhB de 98%, aproximadamente para os óxidos modificados, talvez seja possível otimização do processo considerando variáveis como pH, temperatura e força iônica do meio. Ensaio mais detalhados de cinética de adsorção foram realizados e os resultados estão apresentados no Apendice A.

Figura 19 - Espectros UV/Vis da solução de RhB em diferentes tempos de contato com $\text{MnO}_2(\text{I})\text{-Zn}$, sob ação da luz (fotodegradação).



Fonte: elaborada pelo autor (2025)

Yang *et al.*, (2021) investigaram a eficiência de MnO_2 como fotocatalisador na degradação de compostos orgânicos e observaram que a variação do pH influenciou significativamente a eficiência da degradação. Em pH mais alto (pH = 9), a estrutura columnar $\beta\text{-MnO}_2$ apresentou desempenho catalítico mais forte, promovendo uma maior degradação dos contaminantes.

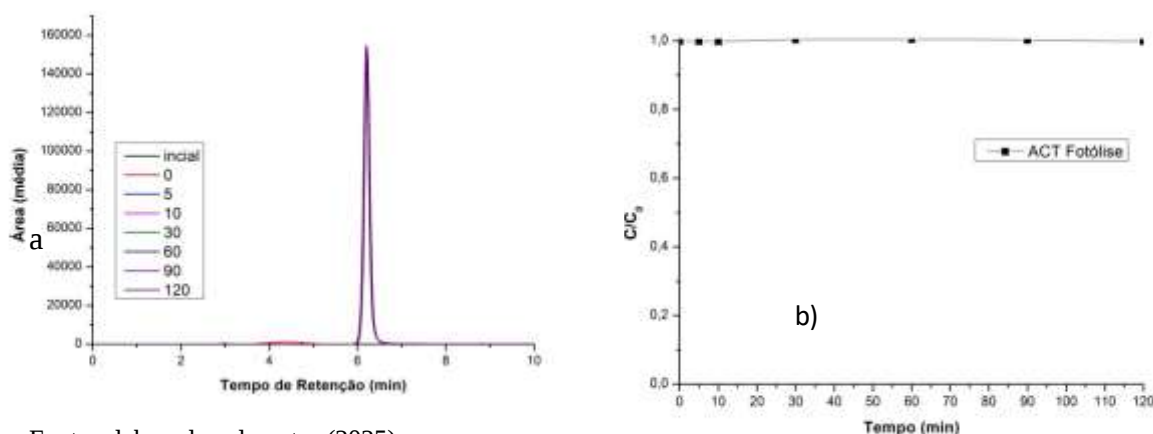
Hoseinpour *et al.*, (2018) e Talebi (2017) também demonstraram a eficácia de óxidos de manganês e de manganês e titânio, respectivamente, na fotodegradação de corantes têxteis. Hoseinpour *et al.*, (2018) obtiveram 33% de remoção do Laranja Ácido em 20 min, utilizando nanopartículas de MnO_2 , enquanto Talebi (2017) alcançou 85% de degradação do Alaranjado de Metila em 70 min, empregando óxidos preparados pelo método sol-gel. Esses dados situam como bastante promissores, quanto a utilização dos óxidos modificados apresentados neste trabalho. Além disso, a modificação do MnO_2 com Zn e Ti demonstrou potencial significativo na melhoria da eficiência catalítica, favorecendo uma maior degradação dos corantes devido ao

aprimoramento das propriedades estruturais e eletrônicas do material.

5.6 Ensaios de fotodegradação com o acetaminofeno

O processo de fotólise foi conduzido sob irradiação com a lâmpada Philips Master HPI-T Plus de 400W/L5, que emite luz visível e uma pequena quantidade de radiação ultravioleta (315-400 nm). Durante a fotólise do ACT, não foi observada degradação significativa, conforme evidenciado pelos gráficos da Fig. 20 que demonstram a estabilidade química do composto sob essas condições. Isso indica que a fotólise direta do ACT, é ineficiente, não havendo quebra de ligações no fármaco quando exposto à luz visível ou UV de baixa intensidade.

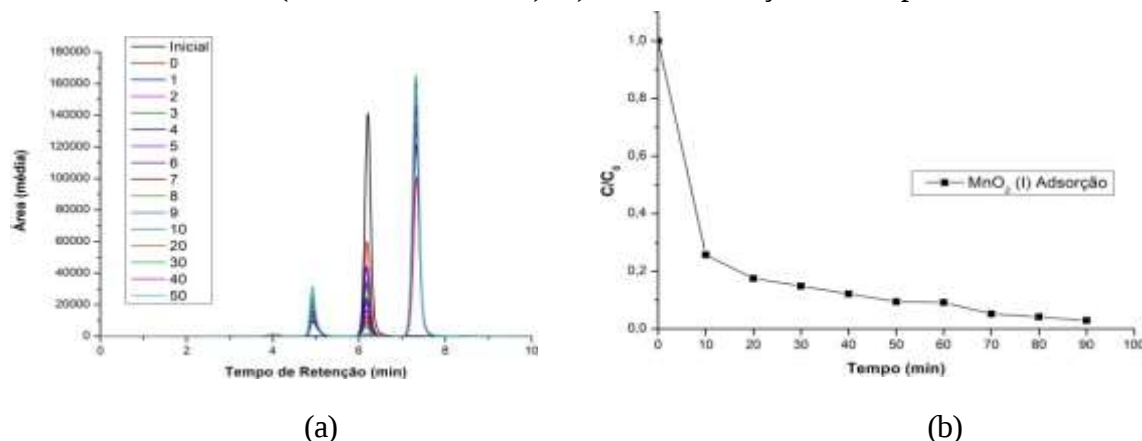
Figura 20 - Fotólise do ACT: a) variações nas áreas dos cromatogramas (HPLC, R_T 6,1 min); b) C/Co em função do tempo.



Fonte: elaborada pelo autor (2025)

O $\text{MnO}_2(\text{I})$ não apresentou atividade fotocatalítica para este composto, entretanto, manifestou excelente desempenho como agente removedor. Os gráficos da Fig. 21, bem como da Tab. 7, ilustram a eficiência de remoção do ACT por este óxido.

Figura 21 - Eficiência de remoção (ausência de luz) do ACT por $\text{MnO}_2(\text{I})$: a) variação na concentração do ACT (HPLC, RT 6,1 min); b) C/Co em função do tempo.



Fonte: elaborada pelo autor (2025)

Tabela 7 – Eficiência de remoção (%) e variação da média das áreas para a remoção do ACT por $\text{MnO}_2(\text{I})$. Dados da Fig. 21.

Tempo (min)	Área média			Eficiência de remoção % (RT 6,1)
	RT 4,9 min	RT 6,1 min	RT 7,3 min	
0	-	1365920	-	0
5	28710	345053,5	218496	74,7
10	61436	232292	395431	83,0
15	73340	196064,5	386071	85,6
20	83799	158680	485497	88,4
30	129960	121194,5	573632	91,1
40	108193	117548	642612	91,4
50	112669	63337	731408	95,4
60	120380	48426	674937	96,4
90	131807	31529,5	607352	97,7

Fonte: elaborada pelo autor (2025)

Os ensaios de contato luz (no escuro) demonstraram que o $\text{MnO}_2(\text{I})$, diferentemente do que para a RhB, apresentou uma excelente capacidade de adsorção, removendo até 97,7% do ACT ao final de 90 min de contato. Este desempenho elevado sugere uma forte interação entre a superfície do óxido e as moléculas de ACT, favorecendo a remoção. Entretanto, o mecanismo não parece ser unicamente de adsorção. A julgar pelo surgimento de outros picos nos cromatogramas, nos tempos de retenção de 3,8 min, 4,9 min e 7,3 min, os quais tendem a crescer à medida que diminui o pico da ACT (6,1 min), a adsorção vem seguida de um outro processo, ou de oxidação da ACT, ou de catálise direta. A análise por HPLC-MS testifica que o $\text{MnO}_2(\text{I})$ não apenas adsorve eficientemente o ACT (97,7% em 90 min), mas também participa de um processo subsequente, possivelmente envolvendo oxidação ou catálise direta, como

evidenciado pelo aparecimento de novos picos cromatográficos.

O pico observado em 3,8 min só aparece após 20 minutos de contato, indicando que pode surgir como resultado de uma reação mais lenta do ACT diretamente sobre a superfície do óxido ou da transformação de intermediários formados nos tempos de retenção de 4,9 e 7,3 min. Isso sugere que, além da adsorção inicial, ocorre um processo reacional progressivo, gerando produtos de oxidação ou catálise direta ao longo do tempo.

De qualquer modo, a quantidade dele é pequena em relação aos demais. A soma das áreas dos picos majoritários (4,9 e 7,3 min), que corresponde à quantidade dos subprodutos presentes em solução, é significativamente menor do que a variação da área do ACT (RT 6,1 min) para o mesmo intervalo de ($A_0 - A_t$). Essa variação na área representa a quantidade do fármaco removida da solução (Tab. 8). Isso indica que grande parte do ACT removido permanece adsorvida na superfície do $MnO_2(I)$, não sofrendo decomposição. A julgar pelas percentagens dos produtos formados, a quantidade adsorvida na forma de ACT variou de, aproximadamente, 76% para os tempos iniciais para cerca de 40% conforme o processo avança. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) pode ajudar a confirmar se o ACT permanece adsorvido na superfície do $MnO_2(I)$ e fornecer informações complementares sobre o processo.

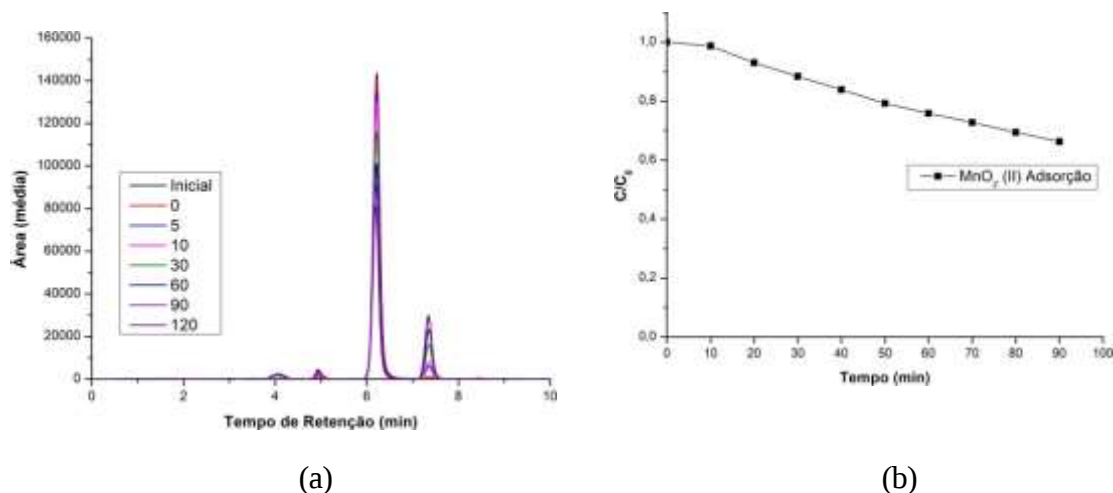
Tabela 8 – Variações das áreas dos picos cromatográficos e% de formação de subprodutos para o contato (no escuro) da ACT com por $MnO_2(I)$. Dados da Tab. 7 (A_0 , 6,1 min = 1.365.920,0).

Tempo (min)	Variação das Áreas médias		
	$A_0 - A_{6,1}$	$A_{4,9} + A_{7,3}$	% Formação de subprodutos
5	1020867	247206	24,2
10	1133628	456867	40,3
15	1169856	459411	39,3
20	1207240	569296	47,2
30	1244726	703592	56,5
40	1248372	750805	60,1
50	1302583	844077	64,8
60	1317494	795317	60,4
90	1334391	739159	55,4

Fonte: elaborada pelo autor (2025)

O $MnO_2(II)$ também demonstrou capacidade de adsorção (Fig. 22), embora em um nível inferior ao $MnO_2(I)$ para o ACT e inferior à sua capacidade de remoção da RhB (48%). A remoção de ACT atingiu 34% após 90 minutos, sugerindo uma interação menos eficiente que o $MnO_2(I)$, possivelmente devido a diferenças estruturais que influenciam sua capacidade oxidante ou de catálise direta.

Figura 22 - Atividade removedora (ausência de luz) do ACT por $\text{MnO}_2(\text{II})$: a) variações nas áreas dos cromatogramas (HPLC, RT 6,1 min); b) C/Co em função do tempo. Condições: $[\text{ACT}]_i = 3,31 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $V = 50 \text{ mL}$, $m_{\text{Ox}} = 50 \text{ mg}$ do óxido.



Fonte: elaborada pelo autor (2025)

Foram observados subprodutos com os mesmos tempos de retenção que os encontrados no contato do fármaco com o $\text{MnO}_2(\text{I})$. Entretanto, além da menor capacidade de adsorção, diferenças em características como superfície ativa, estrutura cristalina e energia de ativação podem influenciar a formação desses subprodutos, resultando em picos de menor intensidade em comparação ao $\text{MnO}_2(\text{I})$. Além disso, os picos referentes aos tempos de retenção de 3,8 e 4,9 min não apareceram nos primeiros momentos de contato, conforme apresentado na Tab. 9.

Tabela 9 – Eficiência de remoção (%) e variação da média das áreas dos ensaios de remoção do ACT por $\text{MnO}_2(\text{II})$. Dados da Fig. 22.

Tempo (min)	Área média			Eficiência de remoção % (RT 6,1)
	RT 4,9 min	RT 6,1 min	RT 7,3 min	
0	-	1318439	-	0
5	ND	1300674	75725	1,3
10	ND	1225613	101298	7,0
15	ND	1164327	121436	11,7
20	ND	1104415	127992	16,2
30	ND	1043102	146692	20,9
40	30702	997885	147243	24,3
50	49174	956642	150685	27,4
60	68881	912422	171562	30,8
90	97141	870373	192171	34,0

ND = Não detectado

Fonte: elaborada pelo autor (2025)

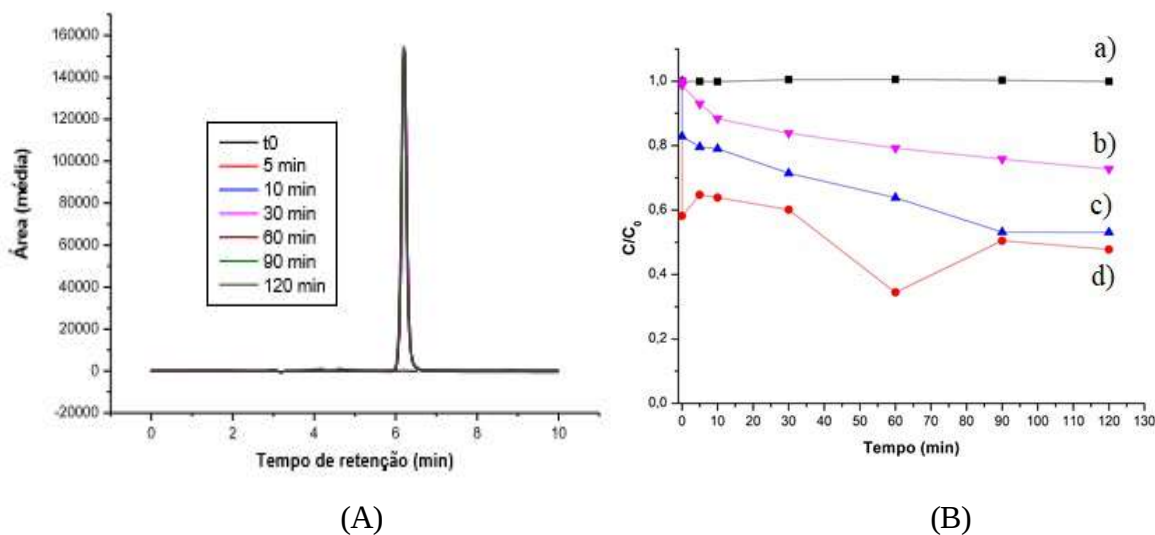
Diferentemente do $\text{MnO}_2(\text{I})$, o $\text{MnO}_2(\text{II})$ apresentou atividade fotocatalítica tanto quando irradiado com luz refletora (Lâmpada Philips Master HPI-T Plus de 400W/L5) quanto quando exposto à radiação UV-C (Lâmpadas germicidas Cost Ware G8T5). Os cromatogramas e os gráficos de C/C_0 para todos os processos comparados estão ilustrados nas Figs. 24a e 24b, respectivamente.

Apesar da atividade fotocatalítica, o desempenho não foi muito eficiente, atingindo cerca de 50% em 120 min sob radiação UV-C.

É relevante notar que, nos experimentos realizados sob irradiação, não foi observada a formação significativa de subprodutos para este óxido. A Fig. 23a apresenta a variação dos picos cromatográficos referentes aos ensaios de fotodegradação do MnO_2 sob irradiação UV-C, que se mostrou o método mais eficaz. Como demonstrado, não foram detectadas quantidades mensuráveis de subprodutos, sugerindo que o ACT degradado foi completamente mineralizado.

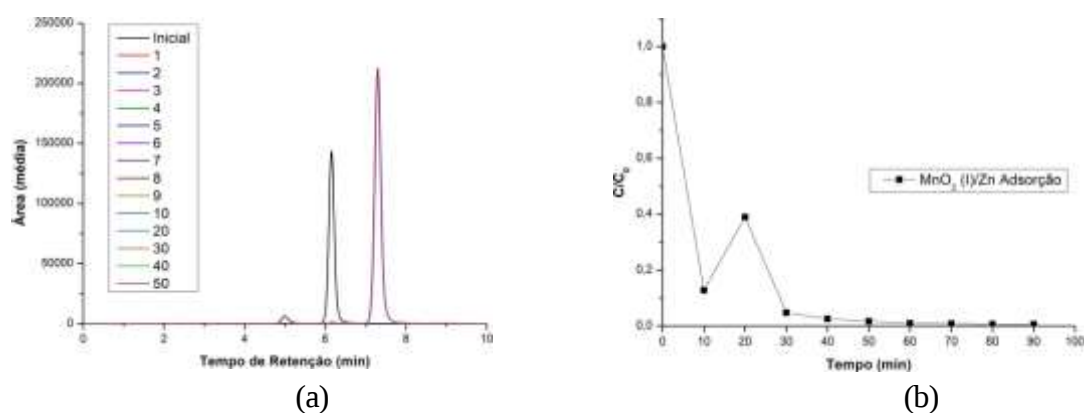
As Figs. 24 e 25 apresentam os ensaios para os contatos do ACT, no escuro, com os sólidos modificados $\text{MnO}_2(\text{I})\text{-Zn}$ e $\text{MnO}_2(\text{I})\text{-Ti}$. A Tab. 10 resume os resultados obtidos.

Figura 23 - a) Variações nas áreas dos cromatogramas (HPLC, RT 6,1 min) para os ensaios de fotodegração sob irradiação com lâmpadas UV-C; b). C/C_0 em função do tempo para os ensaios de a) fotólise do ACT; b) adsorção do ACT sobre $\text{MnO}_2(\text{II})$ (ausência de luz); c) fotodegração sob irradiação com Lâmpada; d) fotodegração sob irradiação com lâmpadas UV-C.



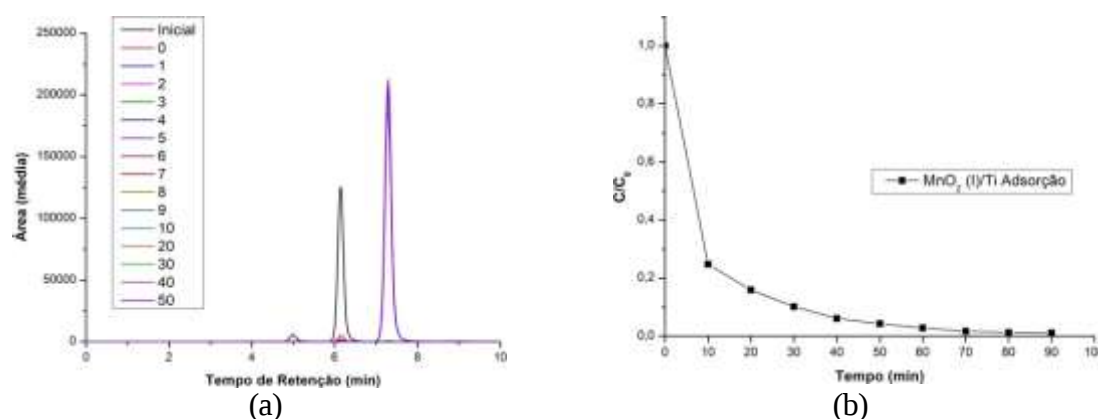
Fonte: elaborada pelo autor (2025)

Figura 24 – Eficiência de remoção (ausência de luz) do ACT por $\text{MnO}_2(\text{I})\text{-Zn}$: a) variações nas áreas dos cromatogramas (HPLC, RT 6,1 min); b) C/C_0 em função do tempo.



Fonte: elaborada pelo autor (2025)

Figura 25 - Eficiência de remoção (ausência de luz) do ACT por $\text{MnO}_2(\text{I})\text{-Ti}$: a) variações nas áreas dos cromatogramas (HPLC, RT 6,1 min); b) C/C_0 em função do tempo.



Fonte: elaborada pelo autor (2025)

Tabela 10 – Eficiência de remoção (%) e variação da média das áreas dos ensaios de remoção da ACT por $\text{MnO}_2(\text{I})$ modificado por Zn e Ti.

Tempo (min)	$\text{MnO}_2(\text{I})\text{-Zn}$		$\text{MnO}_2(\text{I})\text{-Ti}$	
	Área média	Eficiência de Remoção %	Área média	Eficiência de Remoção %
0	1424399	0	1286953	0
5	175348,5	87,7	312667,5	75,6
10	549366	61,5	197271,5	84,7
15	59873,5	95,8	123207,5	90,4
20	28437,5	98,0	70519	94,5
30	15493	98,9	46986	96,3
40	5736,5	99,6	27812	97,8
50	3175,5	99,8	13846	98,9
60	1165	99,9	8220	99,4
90	498,5	99,9	6213	99,5

Fonte: elaborada pelo autor (2025)

Esses materiais modificados mostraram maior eficiência de remoção em relação aos óxidos MnO_2 puros. Os dados apresentados na tabela mostram a eficiência de remoção do acetaminofeno (ACT) pelos óxidos de manganês modificados com zinco, $\text{MnO}_2(\text{I})\text{-Zn}$, e titânio, $\text{MnO}_2(\text{I})\text{-Ti}$, ao longo do tempo. A eficiência de remoção de ambos os materiais foi avaliada em termos da área média dos cromatogramas, que reflete a concentração residual de ACT na solução em diferentes tempos.

O óxido de manganês modificado com zinco apresentou uma remoção extremamente eficiente do ACT, atingindo 87,7% de remoção em apenas 5 minutos de reação. Essa eficiência aumentou rapidamente, alcançando 95,8% após 15 minutos e 99,6% em 40 minutos. Aos 60 minutos, a remoção de ACT foi quase completa, atingindo 99,9%, valor que se manteve até o final do experimento (90 minutos). Esses resultados indicam que o $\text{MnO}_2(\text{I})\text{-Zn}$ possui uma excelente capacidade adsorvente, com uma remoção rápida e eficiente do poluente em curtos períodos de contato.

De forma semelhante, o $\text{MnO}_2(\text{I})\text{-Ti}$ também demonstrou uma elevada capacidade de remoção do ACT, embora com uma cinética ligeiramente mais lenta no início. Nos primeiros 5 minutos, o material alcançou 75,6% de remoção, valor inferior ao do $\text{MnO}_2(\text{I})\text{-Zn}$. No entanto, o desempenho do $\text{MnO}_2(\text{I})\text{-Ti}$ aumentou significativamente nos tempos subsequentes, atingindo 90,4% de remoção em 15 minutos e 97,8% em 40 minutos. Ao final do experimento, após 90 minutos, a eficiência de remoção foi de 99,5%, próxima à eficiência do $\text{MnO}_2(\text{I})\text{-Zn}$.

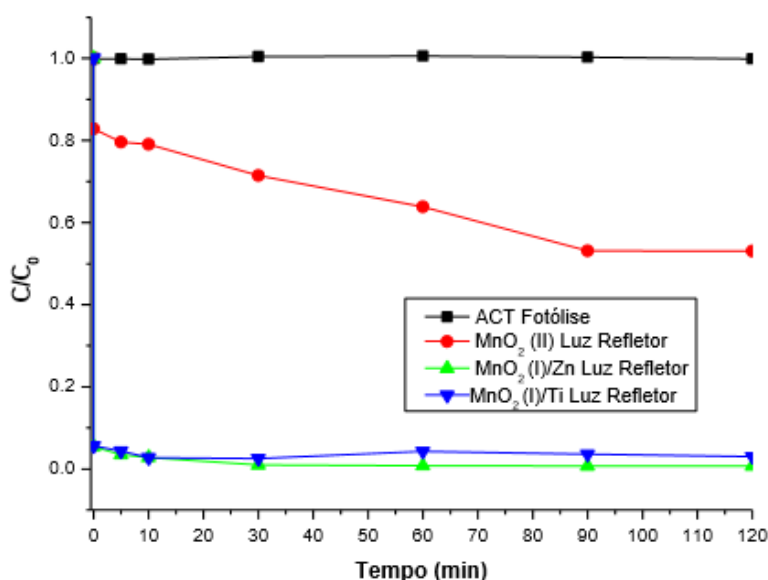
Comparando os dois materiais, observa-se que o $\text{MnO}_2(\text{I})\text{-Zn}$ apresenta uma cinética de adsorção mais rápida, atingindo valores superiores de remoção nos primeiros 5 minutos e uma eficiência de quase 100% em 40 minutos. Em contrapartida, o $\text{MnO}_2(\text{I})\text{-Ti}$ apresentou uma curva de remoção mais gradual, mas ainda assim eficiente, alcançando resultados comparáveis ao $\text{MnO}_2(\text{I})\text{-Zn}$ após 90 minutos. Ambos os materiais demonstraram alta eficiência no tratamento de soluções de acetaminofeno, com o $\text{MnO}_2(\text{I})\text{-Zn}$ sendo ligeiramente superior em termos de velocidade de adsorção.

Os resultados indicam que tanto o $\text{MnO}_2(\text{I})\text{-Zn}$ quanto o $\text{MnO}_2(\text{I})\text{-Ti}$ são altamente eficazes na remoção de ACT de soluções aquosas, com remoções superiores a 99%. No entanto, o $\text{MnO}_2(\text{I})\text{-Zn}$ mostrou-se mais eficiente nos estágios iniciais da reação, enquanto o $\text{MnO}_2(\text{I})\text{-Ti}$ alcançou uma eficiência semelhante após um tempo de contato mais prolongado.

Sob irradiação de luz visível, os materiais modificados com Zn e Ti apresentaram uma eficiência notável na degradação do acetaminofeno (ACT). A Fig. 26 ilustra os gráficos de C/C_0 para a fotodegradação do ACT utilizando os óxidos $\text{MnO}_2(\text{II})$, $\text{MnO}_2(\text{I})\text{-Zn}$ e $\text{MnO}_2(\text{I})\text{-Ti}$, enquanto o $\text{MnO}_2(\text{I})$, sem modificações, não exibiu atividade fotocatalítica significativa. Um

aspecto importante a ser destacado é a presença de dois pontos no tempo inicial (t_0): o primeiro representa a concentração do fármaco sem a adição do óxido, e o segundo ponto corresponde à medição imediatamente após a introdução do catalisador.

Figura 26 - C/C_0 em função do tempo para os ensaios de fotólise do ACT e de fotodegradação do ACT na presença dos sólidos $MnO_2(II)$, $MnO_2(I)/Zn$ e $MnO_2(I)/Ti$.



Fonte: elaborada pelo autor (2025)

Os resultados evidenciam a rápida adsorção inicial do ACT pelos materiais modificados. Com a exposição à radiação visível, observa-se uma degradação superior a 99% do fármaco em menos de 1 minuto de contato com os óxidos modificados, demonstrando a alta reatividade e eficiência fotocatalítica desses materiais. A modificação com Zn e Ti, portanto, potencializa significativamente a capacidade dos óxidos de MnO_2 em promover a fotodegradação, superando em muito o desempenho dos óxidos não modificados. Esses resultados sugerem que a modificação dos óxidos de manganês com metais como Zn e Ti é uma estratégia eficaz para acelerar o processo de degradação de poluentes orgânicos persistentes sob luz visível, uma condição energeticamente mais favorável.

Cumprе ressaltar que, a modificação do MnO_2 com Zn e Ti foi eficaz porque reduziu o *band gap*, permitindo maior absorção de luz visível, melhorou a separação de cargas, aumentando a geração de espécies reativas de oxigênio - ROS, manteve a estrutura α - MnO_2 , garantindo estabilidade ao catalisador e acelerou a degradação do ACT, removendo 99% do fármaco em menos de 1 minuto.

6 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste estudo demonstram que a modificação do MnO_2 com Zn e Ti é uma estratégia eficaz para aumentar a eficiência no tratamento de poluentes emergentes, como os presentes em efluentes contendo Rodamina B e acetaminofeno.

Os materiais sintetizados apresentaram estrutura cristalina correspondente ao $\alpha\text{-MnO}_2$, segundo os dados de DRX. Os tamanhos dos cristalitos variaram de 14 nm para os óxidos modificados a 16-19 nm para as formas $\alpha\text{-MnO}_2$. Em função da pequena percentagem dos modificadores no meio (2,4 %), não foi possível verificar alterações significativas nos difratogramas destes compostos. As demais técnicas de caracterização, semelhantemente, confirmaram a manutenção da integridade estrutural do $\alpha\text{-MnO}_2$ após as dopagens. Os resultados de reflectância difusa forneceram informações complementares, indicando um estreitamento da banda proibida nos materiais modificados, sugerindo um aumento em suas capacidades fotocatalíticas sob radiação visível.

Com relação ao tratamento dos efluentes, os óxidos modificados apresentaram alta eficiência na adsorção de Rodamina B, com remoção de 97% do corante em cerca de 5 minutos, sem a necessidade de radiação luminosa. Para o acetaminofeno, os materiais demonstraram uma combinação de alta adsorção e rápida fotodegradação sob radiação visível, alcançando mais de 99% de remoção em menos de 1 minuto.

Esses resultados evidenciam o grande potencial dos óxidos de manganês modificados com Zn e Ti para aplicações no tratamento de efluentes, tanto pela elevada capacidade de adsorção quanto pela eficiência fotocatalítica sob radiação visível. Esses materiais oferecem uma solução promissora, eficiente e acessível para a remoção de corantes e fármacos, contribuindo para o avanço de tecnologias sustentáveis no tratamento de águas residuais.

REFERÊNCIAS

- ABUZEID, H. M.; YOUSSEF, A. M.; YAKOUT, S. M.; ELNAHRAWY, A. M.; HASHEM, A. M. Green synthesized α -MnO₂ as a photocatalytic reagent for methylene blue and congo red degradation. **Journal of Electronic Materials**, v. 50, p. 2171–2181, 2021.
- AFONSO, J. C. Manganês no Brasil: Descoberta, extração, consumo e comercialização numa perspectiva histórica. **Química Nova**, v. 42, p. 1172–1183, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170435>. Acesso em: 14 set. 2024.
- ALI, E.; RAHMAN, M.; SARKAR, S.; HAMID, S. Heterogeneous metal catalysts for oxidation reactions. **Journal of Nanomaterials**, v.1, p. 1–23, 2014.
- ALMEIDA, M. F. **Avaliação do processo de adsorção-fotodegradação com esferas de TiO₂-quitosana para o tratamento de efluentes de indústria têxtil**. 2011. 114 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica Analítica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2011.
- ÂNGELO, C. **A espiral da morte**: como a humanidade alterou a máquina do clima. São Paulo: Companhia das Letras, 489 p. 2016.
- ARAÚJO, K. S. DE; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B. **Processos oxidativos avançados**: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. *Ambiente e Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, v. 11, p. 387–401, 2016.
- ARUMUGAPERUMAL, V.; SADAIYANDI, K. Solar light driven photocatalytic degradation of methylene blue dye over Cu doped α -MnO₂ nanoparticles. **Chemical Physics Impact**, v. 8, p.100434. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chphi.2023.100434>. Acesso em: 14 set. 2024.
- ASHOKKUMAR, K.; DHANAPANDIAN, S.; SUTHAKARAN, S.; KRISHNAKUMAR, N. **Synthesis and characterization of Zn doped manganese dioxide nanoparticles for supercapacitor application**. *Materials Today: Proceedings*, v. 62, p. 425–428, 2022.
- AZEVEDO, I. G. D. D. **Degradação fotocatalítica de rodamina B utilizando ferritas de cobre e níquel sintetizadas pelo método de complexação combinado EDTA-citrato**. 2023. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2023.
- BALL, J. W.; NORDSTROM, D. K. **WATEQ4F**: User's manual with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters. U.S.G.S. Open-File Report 90-129, 1991.
- BATISTA, G. R. **Estudo da degradação do paracetamol (acetaminofeno) por fotocatalise heterogênea**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) – Universidade do Estado do Amazonas, Escola Superior de Tecnologia, Manaus, 2019.
- BÔAS, N. V. **Síntese e caracterização de óxidos de manganês puros e dopados com cátions metálicos utilizados como materiais aplicados em dispositivos eletroquímicos de conversão de energia**. 2017. 94 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

BRUNA, F.; CELIS, R.; REAL, M.; CORNEJO, J. Organo/LDH nanocomposite as an adsorbent of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and soil-water systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 225–226, p. 74–80, 2012.

BUFFON, D. S. O. **Síntese, caracterização e aplicação de fotocatalisadores derivados de dióxido de titânio e óxido de ferro III para degradação do 2,4-diclorofenol**. 2023. 59 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2023.

BUKHARI, M. A.; BUKHARI, S. M. Z. S.; KHAN, M. I. **Efficient photocatalytic degradation of industrial dyes using SnWO₄ for wastewater treatment**. *Next Materials*, 2025. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2949822825000966>. Acesso em: 08 mar. 2025.

CAI, Z.; SUN, Y.; LIU, W.; PAN, F.; SUN, P.; FU, J. **Uma visão geral dos nanomateriais aplicados para remoção de corantes de águas residuais**. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 24, p. 15882–15904, 2017.

CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A. **Humosfera**: tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas. Campos dos Goytacazes: EdUFF, 2005.

CHALKIDIS, A.; JAMPAIAH, D.; AMIN, M. H.; HARTLEY, P. G.; SABRI, Y. M.; BHARGAVA, S. K. **CeO₂-decorated α -MnO₂ nanotubes: a highly efficient and regenerable sorbent for elemental mercury removal from natural gas**. *Langmuir*, v. 35, p. 8246–8256, 2019.

CHAU, J. H. F.; LAI, C. H.; LEO, B. F.; JUAN, J. C.; JOHAN, M. R. **Advanced photocatalytic degradation of acetaminophen using Cu₂O/WO₃/TiO₂ ternary composite under solar irradiation**. *Catalysis Communications*, v. 163, 106396, 2022.

CHIAM, S.-L.; PUNG, S.-Y.; YEOH, F.-Y. **Recent developments in MnO₂-based photocatalysts for organic dye removal: a review**. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020.

COSTA, K. J. B. **Avaliação da atividade fotocatalítica das nanoestruturas de hexaniobato de potássio após esfoliação e reempilhamento do material**. 2018. 68 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2018. Disponível em: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/bitstream/123456789/14494/1/Arquivototal.pdf>. Acesso em: 11 out. 2024.

DAI, X.; ZHANG, M.; LI, J.; YANG, D. **Effects of electrodeposition time on a manganese dioxide supercapacitor**. *RSC Advances*, v. 10, p. 15860–15869, 2020.

DANG, T. D.; BANERJEE, A. N.; TRAN, Q. T.; ROY, S. Fast degradation of dyes in water using manganese-oxide-coated diatomite for environmental remediation. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 98, p. 50–58, 2016.

DAVID, A.; VEERAPUTHIRAN, V.; VEDHI, C. Spectroscopic and morphological behavior of Co₃O₄-MnO₂-ZrO₂ ternary nanoparticles. **Journal of Nanoscience and Technology**, v. 3, p. 296–298, 2017.

DAVOGLIO, R. A.; CABELLO, G.; MARCO, J. F.; BIAGGIO, S. R. **Synthesis and characterization of α -MnO₂ nanoneedles for electrochemical supercapacitors.** *Electrochimica Acta*, v. 261, p. 428–435, 2018.

DAYYARI, A.; KARAMIAN, R.; PAKZAD, R. **The effects of light destruction on the antibacterial properties of the combined solution of Oxytetracycline and Erythrosine-B.** ResearchGate, 2024. Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Ramtin-Pakzad/publication/383922096_The_effects_of_light_destruction_on_the_antibacterial_properties_of_the_combined_solution_of_Oxytetracycline_and_Erythrosine-B/links/66e140442390e50b2c7e8848/The-effects-of-light-destruction-on-the-antibacterial-properties-of-the-combined-solution-of-Oxytetracycline-and-Erythrosine-B.pdf. Acesso em: 08 mar. 2025.

DEBLONDE, T.; COSSU-LEGUILLE, C.; HARTEMANN, P. Emerging pollutants in wastewater: a review of the literature. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 214, p. 442–448, 2011.

DeGUZMAN, R. N.; SHEN, Y. F.; NETH, E. J.; SUIB, S. L.; O'YOUNG, C. L.; LEVINE, S.; NEWSAM, J. M. Synthesis and characterization of octahedral molecular sieves (OMS-2) having the hollandite structure. **Journal of Materials Chemistry**, v. 6, p. 815–821, 1994.

DENG, A.; CHEN, J.; LI, H.; REN, J.; SUN, R.; ZHAO, L. **Photo-degradation of methyl orange by polysaccharides/LaFe_{0.8}Cu_{0.2}O₃ composite films.** *BioResources*, v. 9, p. 2717–2726, 2014. DOI: 10.15376/biores.

DUAN, X.; YANG, J.; GAO, H.; MA, J.; JIAO, L.; ZHENG, W. **Controllable hydrothermal synthesis of manganese dioxide nanostructures: shape evolution, growth mechanism and electrochemical properties.** *CrystEngComm*, v. 14, p. 4196–4204, 2012.

FAN, X. Y.; WANG, X. L.; LI, G.; YU, A. P.; CHEN, Z. W. High-performance flexible electrode based on electrodeposition of polypyrrole/MnO₂ on carbon cloth for supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 326, p. 357–364, 2016.

FONSECA, B. X. C. **Degradação da Rodamina B por fotocatalise heterogênea utilizando diferentes catalisadores.** 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, Itumbiara, 2022. Disponível em: <https://repositorio.ifg.edu.br/handle/prefix/1602>. Acesso em: 3 set. 2024.

FREDERICHI, D. **Avaliação de um sistema fotocatalítico na descoloração de corantes têxteis utilizando telas de poliéster revestidas com TiO₂ e ZnO.** 2019. 109 f. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2019. Disponível em: http://repositorio.uem.br:8080/jspui/bitstream/1/6174/1/Diogenes%20Frederichi_2019.pdf. Acesso em: 3 set. 2024.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. **Fotólise eletroquímica de água em um eletrodo semicondutor.** *Nature*, v. 238, n. 5358, p. 37–38, 1972.

FUKURO, I. Y.; OKUSE, J. W. **Degradação do azul de metileno por fotocatalise heterogênea utilizando ZnO como catalisador.** 2018. 42 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2018.

GAGRANI, A.; ZHOU, J.; TSUZUKI, T. **Solvent-free mechanochemical synthesis of MnO₂ for the efficient degradation of Rhodamine-B**. *Ceramics International*, v. 44, n. 5, p. 4694–4698, 2018.

GALANTE, J. P. **Fotocatalisadores a base de titânio, rejeitos de mineração e de tratamento de esgotos: avaliação em degradação de corantes e fármacos**. 2019. 39 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.

GONÇALVES, B. S. **Obtenção e caracterização de nanocompósitos TiO₂–OGR para aplicações fotocatalíticas**. 2019. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019.

GUSMÃO, L. L. **Tratamento de efluentes de indústria têxtil pelo processo de adsorção-fotooxidação empregando-se o compósito magnético quitosana-TiO₂-óxido de ferro**. 2014. 104 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica Analítica; Agroquímica Inorgânica e Físico-Química; Agroquímica Orgânica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2014.

GUST, D.; MOORE, T. A.; MOORE, A. L. **Realizando fotossíntese artificial**. *Faraday Discussions*, v. 155, p. 9–26, 2012.

HAGEN, J. **Catálise Industrial: Uma Abordagem Prática**. 2. ed. Weinheim: Wiley, 2006.

HALDORAI, Y.; SHIM, J. J. **Chitosan-zinc oxide hybrid composite for enhanced dye degradation and antibacterial activity**. *Composites Interfaces*, v. 20, p. 365–377, 2013.

HALIM, S. N. Q. S. A.; NAZRI, N. A. M.; MD NORDIN, N. A. H.; YAACOB, N. **Performance of biochar-based graphitic carbon nitride: Effect of different precursors**. *AIP Conference Proceedings*, 2025. Disponível em: <https://pubs.aip.org/aip/acp/article-abstract/3113/1/020033/3339384>. Acesso em: 12 mar. 2025.

HAMMANI, S.; GUERZIZA, S.; OURADI, A.; ALSALME, A.; SAMYN, P.; BARHOUM, A. Enhancement of electrical conductivity and morphological features of Polysulfone/MnO₂ nanocomposite films with differing α -MnO₂ nanorods loadings. **Materials Chemistry and Physics**, v. 316, p. 129144, 2024.

HOSEINPOUR, V.; SOURI, M.; GHAEMI, N. Green synthesis, characterization, and photocatalytic activity of manganese dioxide nanoparticles. **Micro & Nano Letters**, p. 1–4, 2018.

HUANG, F.; YAN, A.; ZHAO, H. **Influências da dopagem nas propriedades fotocatalíticas do TiO₂ fotocatalisador: Fotocatálise de Semicondutores – Materiais, Mecanismos e Aplicações**. IntechOpen, 2016.

HUNGE, Y. M.; YADAV, A. A. Noções básicas e desenvolvimentos avançados em fotocatálise: uma revisão. **International Journal of Hydrology**, v. 2, n. 4, p. 539–540, 2018.

IMAM, S. S.; BABAMALE, H. F. A short review on the removal of Rhodamine B dye using agricultural waste-based adsorbents. **Asian Journal of Chemical Sciences**, v. 7, p. 25–37, 2020.

JING, Z. H.; ZHAN, J. H. **Fabrication and gas-sensing properties of porous ZnO nanoplates.** *Advanced Materials*, v. 20, p. 4547–4551, 2008.

KAPLAN, R.; ERJAVEC, B.; DRAZIC, G.; GRDADOLNIK, J.; PINTARA, A. **Síntese simples de anatase/rutilo/brookite TiO₂ nanocompósito com potencial de mineralização superior para degradação fotocatalítica de poluentes aquáticos.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 181, p. 465–474, 2016.

KHAN, M. M.; ADIL, S. F.; AL-MAYOUF, A. Óxidos metálicos como fotocatalisadores. *Journal of Saudi Chemical Society*, v. 19, n. 5, p. 462–464, 2015.

KHAN, M. M.; PRADHAN, D.; SOHN, Y. **Nanocompósitos para Fotocatálise Induzida por Luz Visível.** Springer Series on Polymers and Composites. Cham: Springer, 2017.

KIM, M.; GUERRA, P.; SHAH, A.; PARSA, M.; ALAEE, M.; SMYTH, S. A. **Removal of pharmaceuticals and personal care products in a membrane bioreactor wastewater treatment plant.** *Water Science and Technology*, v. 69, p. 2221–2229, 2014.

KONDARIDES, D. I. **Fotocatálise:** Enciclopédia do Sistema de Suporte à Vida (EOLSS). Enciclopédia de Sistemas de Suporte à Vida, 2010, pp. Disponível em: <http://www.eolss.net/Sample-Chapters/c06/e6-190-16-00.pdf>. Acesso em: 14 set. 2024.

KUMAR, A.; SANGER, A.; KUMAR, A.; KUMAR, Y.; CHANDRA, R. An efficient α -MnO₂ nanorods forests electrode for electrochemical capacitors with neutral aqueous electrolytes. *Electrochimica Acta*, v. 220, p. 712–720, 2016.

KUMAR, B. M. P.; KARIKKAT, S.; KRISHNA, R. H.; UDAYASHANKARA, T. H.; SHIVAPRASAD, K. H.; NAGABHUSHANA, B. M. Synthesis, characterization of nano MnO₂ and its adsorption characteristics over an azo dye. Research and Reviews: *Journal of Material Science*, v. 2, p. 27–31, 2014.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa.** São Paulo: Ed. Edgard Blucher, 1999.

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. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.045>. Acesso em: 03 set. 2024.

LEI, C.-X. et al. Facile synthesis of MnO₂/TiO₂ core-shell nanorods from aqueous solution and their photoelectrochemical behaviors. *Journal of Materials Chemistry and Physics*, v. 220, p. 383–394, 2018.

LESTARI, K. S.; SINCIHU, Y.; LATIF, M. T.; ELIAS, S. M.; SOEMARNO, T. **No Prominent SOD and CAT Lung Expression of Rats Due to Exposure to Low-Density Polyethylene in The Air.** ResearchGate, 2025. Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Kusuma-Lestari/publication/389631702_No_Prominent_SOD_and_CAT_Lung_Expression_of_Rats_Due_to_Exposure_to_Low-Density_Polyethylene_in_The_Air/links/67ca4b38cc055043ce6eb464/No-Prominent-SOD-and-CAT-Lung-Expression-of-Rats-Due-to-Exposure-to-Low-Density-Polyethylene-in-The-Air.pdf. Acesso em: 08 mar. 2025.

LI, L.; YANG, X. **The essential element manganese, oxidative stress, and metabolic diseases: links and interactions.** *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, p. 1–11, 2018.

LIU, X. et al. 3D hierarchically porous ZnO structures and their functionalization by Au nanoparticles for gas sensors. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, p. 49–356, 2014.

LOPES, P. R. M. **Degradação fotocatalítica de efluente simulado de refinaria de petróleo e monitoramento de sua toxicidade com microrganismos**. 2009. 163 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas) – Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, SP, 2009.

LU, H.; WANG, J.; STOLLER, M.; WANG, T.; BAO, Y.; HAO, H. **Uma visão geral de nanomateriais para tratamento de água e águas residuais**. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2016, p. 1–10.

LYNRAH, S. A.; POOJA, P.; CHINNAMUTHU, P. **Scrutinizing and Collating the Broadband Photo-Detection Properties of Isotype n-MnO₂/TiO₂ Nanostructure**. *IEEE Sensors Journal*, 2020. Disponível em: <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/9181608/>. Acesso em: 12 mar. 2025.

MARQUES, F.C; STUMBO, A.M.; CANELA, M.C. **Estratégias e materiais utilizados em fotocatalise heterogênea para geração de hidrogênio através da fotólise da água**. *Quím. Nova* 40 (5). Jun. 2017. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/JBNRCNz7cVHWQCpwn3NRPF/> acesso em: 06 mar. 2025.

MATIAS, P. M. C. **Síntese de polímeros orgânicos porosos (POPs) para aplicação em catálise e adsorção de poluentes**. 2022. 202 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Coimbra, Coimbra, 2022.

MOHAMED, M. M.; OTHMAN, I.; MOHAMED, R. M. Synthesis and characterization of MnO_x/TiO₂ nanoparticles for photocatalytic oxidation of indigo carmine dye. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 191, p. 153–161, 2007.

OHTANI, B. **Grandes desafios em catálise e fotocatalise**. *Frontiers in Chemistry*, v. 5, n. 79, p. 1–3, 2017.

OLIVEIRA, G. L. **Síntese de TiO com diferentes características físicas e químicas e sua aplicação como fotocatalisador no tratamento de efluentes**. 2018. 79 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo, 2018. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-05092018-155330/publico/2018OliveiraSintese.pdf>. Acesso em: 03 set. 2024.

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

PATHANIA, D. et al. Photocatalytic degradation of highly toxic dyes using chitosan-g-poly(acrylamide)/ZnS in presence of solar irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology**. Chemistry, v. 329, p. 61–68, 2016.

PAULA, L. F. **Obtenção e caracterização de fotocatalisadores baseados nos óxidos de Ti(IV) e W(VI)**. 2018. 106 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2018.

PEIXOTO, F.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. **Corantes têxteis: uma revisão**. *Holos*, v. 29, n. 5, p. 98–106, out. 2013.

PETRONELLA, F.; TRUPPI, A.; INGROSSO, C.; PLACIDO, T.; STRICCOLI, M.; CURRI, M. L.; AGOSTIANO, A.; COMPARELLI, R. **Materiais nanocompósitos para degradação fotocatalítica de poluentes**. *Catalysis Today*, v. 281, p. 85–100, 2017.

PHONG, V. H. N. et al. **Acetaminophen micropollutant: historical and current occurrences, toxicity, removal strategies and transformation pathways in different environments**. *Chemosphere*, v. 236, p. 124391, 2019.

POST, J. E.; MCKEOWN, D. A.; HEANEY, P. J. Raman Spectroscopy Study of Manganese oxides: tunnel structures. **American Mineralogist**, v. 105, p. 1175–1190, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.2138/am-2020-7390>. Acesso em: 21 jan. 2025.

PRIYA, P. S.; PRATIKSHA, N. P.; VAISHNAVI, S.; PAVITHRA, V.; ALMUTAIRI, M. H.; ALMUTAIRI, B. O.; AROKIYARAJ, S.; PACHAIAPPAN, R.; AROCKIARAJ, J. **Rhodamine B, an organic environmental pollutant induces reproductive toxicity in parental and teratogenicity in F1 generation in vivo**. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, v. 280, p. 109898, 2024.

RAJESHWAR, K.; OSUGI, M. E.; CHANMANEE, W.; CHENTHAMARAKSHAN, C. R.; ZANONI, M.; KAJITVICHYANUKUL, P.; KRISHNAN-AYER, R. Tratamento fotocatalítico heterogêneo de corantes orgânicos em meio aéreo e aquoso. **Journal of Photochemistry and Photobiology. C**, v. 9, n. 4, p. 171–192, 2008.

RAJRANA, K.; GUPTA, A.; MIR, R. A.; PANDEY, O. **Facile sono-chemical synthesis of nanocrystalline MnO₂ for catalytic and capacitive applications**. *Physics B: Condensed Matter*, v. 564, p. 179–185, 2019.

REHMAN, S.; ULLAH, R.; BUTT, A. M.; GOHAR, N. D. Estratégias para fazer TiO₂ e ZnO ativo à luz visível. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 2–3, p. 560–569, 2009.

RIBEIRO, B. V.; ANDRADE, L. G.; RINALDI NETO, S. Os riscos do uso indiscriminado e irracional do paracetamol. **Brazilian Journal of Implantology and Health Sciences**, v. 5, n. 3, p. 1016-1035, 2023.

RIVERA-BENÍTEZ, A.; LUNA-SÁNCHEZ, R.; RAFAEL-ALONSO, A.; ARCE-ESTRADA, E.; CABREA-SIERRA, R.; HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, A.; ARELLANES-LOZADA, P.; CUELLAR-HERRERA, L.; LÓPEZ-RODRÍGUEZ, J. Enhancing the specific capacitance of α -MnO₂ through quenching-induced changes in the crystal phase structure. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 19, p. 100609, 2024.

ROBBINS, L. J.; FAKHRAEE, M.; SMITH, A. J. B.; BISHOP, B. A.; SWANNER, E. D.; PEACOCK, C. L.; WANG, C.-L.; PLANAVSKY, N. J.; REINHARD, C. T.; CROWE, S. A.; LYONS, T. W. **Manganese oxides, Earth surface oxygenation, and the rise of oxygenic photosynthesis**. *Earth-Science Reviews*, v. 239, p. 104368, 2023.

SALOMON, E.; KEREN, N.; KANTEEV, M.; ADIR, N. **Manganese in Biological Systems: Transport and Function**. In: *PATAI'S Chemistry of Functional Groups*. 2011. p. 1-14.

SANNASI, V.; SUBBIAN, K. Influence of Moringa oleifera gum on two polymorphs synthesis of MnO₂ and evaluation of the pseudo-capacitance activity. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 31, n. 19, p. 17120–17132, 2020.

SANTHOSH, C.; VELMURUGAN, V.; JACOB, G.; JEONG, S. K.; GRACE, A. N.; BHATNAGAR, A. **Papel dos nanomateriais em aplicações de tratamento de água: uma revisão**. *Chemical Engineering*, v. 306, p. 1116–1137, 2016.

SARAVANAN, R.; KHAN, M. M.; GUPTA, V. K.; MOSQUERA, E.; GRACIA, F.; NARAYANAN, V.; STEPHEN, A. Nanocompósito ZnO/Ag/CdO para degradação fotocatalítica induzida por luz visível de efluentes têxteis industriais. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 452, p. 126–133, 2015.

SERPONE, N.; EMELINE, A. V. Fotocatálise de semicondutores: Perspectivas passadas, presentes e futuras. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 3, p. 673–677, 2012.

SHAH, S.I.; ZULFIQAR; KHAN, T.; KHAN, R.; KHAN, S. A.; KHATTAK, S. A.; KHAN, G. Study of structural, optical and dielectric properties of α -MnO₂ nanotubes (NTS). **Journal of Materials Science. Materials in Electronics**, v. 30, p. 19199-19205, 2019.

SHAIKH, B.; BHATTI, M. A.; SHAH, A. A.; TAHIRA, A.; SHAH, A. K.; USTO, A.; AFTAB, U.; BUKHARI, S. I.; ALSHEHRI, S.; SHAH BUKHARI, S. N. U.; TONEZZER, M.; VIGOLO, B.; IBHUPOTO, Z. H. **Mn₃O₄@ZnO Hybrid Material: An Excellent Photocatalyst for the Degradation of Synthetic Dyes including Methylene Blue, Methyl Orange and Malachite Green**. *Nanomaterials*, v. 12, n. 3754, 2022.

SHAKER, K. S.; ABDALSALM, A. MnO₂ via Chemical Method. **Engineering and Technology Journal**, v. 36, Part A, p. 946-950, 2018.

SHEN, S.; KRONAWITTER, C.; KIRIAKIDIS, G. Uma visão geral dos materiais fotocatalíticos. **Journal of Materiomics**, v. 3, p. 1–2, 2017.

SHOBA, A.; KAVITHA, B.; ASWATHAMAN, H.; GANESAN, H.; KUMAR, N. Senthil. Synthesis, characterization and electrochemical sensors application of MnO₂ nanoparticles. **Materials Today. Proceedings**, v. 48, Part 2, p. 521-526, 2022.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H. **Inorganic Chemistry**. Oxford: Oxford University Press, 706 p. 1992.

SIDDIQUE, M. A. B.; BITHI, U. H.; AHMED, A. N.; GAFUR, M. A.; REAZ, A. H.; ROY, C. K.; ISLAM, M. M.; FIROZ, S. H. **Preparation of Manganese Oxide Nanoparticles with Enhanced Capacitive Properties Utilizing Gel Formation Method**. *ACS Omega*, v. 51, p. 48007-48017, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c05872>. Acesso em: 21 jan. 2025.

SORDELLO, F.; CALZA, P.; MINERO, C.; MALATO, S.; MINELLA, M. **More than One Century of History for Photocatalysis, from Past, Present and Future Perspectives**. *Catalysts*, v. 12, p. 1572, 2022.

SOUSA, K. Z. R.; FARIA, E. H. de; MARÇAL, L.; CIUFFI, K. J.; RICCI, E. G.; ROCHA, L. A.; et al. Incorporação de rodamina B em membrana de poliamida pelo método da adsorção. **Revista Química Nova**, v. 44, p. 154–160, 2021.

SRIVASTAVA, G.; RAVINA; DALELA, R.; GAUTAM, N. K.; KUMAR, S.; HASHMI, S. Z.; AHMAD, A. M.; QURAIISHI, M.; KHANNA, V.; ALVI, P. A. Synthesis and characterizations of MnO₂/CNT nanocomposite for usage as electrodes in high-performance supercapacitor. *Nano Trends*, v. 9, p. 100067, 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nwnano.2024.100067>. Acesso em: 14 jan. 2025.

TAO, C.; HE, L.; ZHOU, X.; YANG, Y.; LI, H.; REN, Q.; HU, S. **Experimental and mechanistic studies on the thermo-electric synergistic catalytic oxidation of acetone over MnO₂/TiO₂-Ni foam catalyst**. *Chemical Engineering Journal*, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894724022927>. Acesso em: 11 jan. 2025.

TIYADJOWE, A.; ACAYANKA, E.; MBOUOPDA, A. P.; BOYOM, W. T.; LAMINSI, S.; GAIGNEAUX, E. M. **Producing oxide catalysts by exploiting the chemistry of gliding arc atmospheric plasma in humid air**. *Catalysis Today*, v. 334, p. 104–108, 2019.

ULLAH, A. A.; KIBRIA, A. F.; AKTER, M.; KHAN, M. M. I.; TAREQ, A. R. M.; FIROZ, S. H. **Oxidative degradation of methylene blue using Mn₃O₄ nanoparticles**. *Water Conservation Science & Engineering*, v. 1, p. 249–256, 2017.

VERGARA, D.; DE LA HOZ-M., J.; ARIZA-ECHEVERRI, E. A.; FERNÁNDEZ-ARIAS, P.; ANTÓN-SANCHO, A. **Evaluating solutions to marine plastic pollution**. *Environments*, 2025. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2076-3298/12/3/86>. Acesso em: 08 mar. 2025.

WANG, F. et al. **Emerging contaminants: A One Health perspective**. *The Innovation*, v. —, p. 100612, 2024.

WANG, X.; ZHENG, Y.; XU, Z.; WANG, X.; CHEN, X. **Amorphous MnO₂ supported on carbon nanotubes as a superior catalyst for low temperature NO reduction with NH₃**. *RSC Advances*, v. 3, p. 11539–11542, 2013.

WEI, C.; PANG, H.; ZHANG, B.; LU, Q.; LIANG, S.; GAO, F. **Two-dimensional β-MnO₂ nanowire network with enhanced electrochemical capacitance**. *Scientific Reports*, v. 3, p. 2193, 2013.

WOLFF, G. et al. Fotocatálise heterogênea: uma revisão sobre os métodos promissores de imobilização de dióxido de titânio. *Revista Técnico Científica do IFSC*, v. 1, n. 12, 2022.

YANG, R.; FAN, Y.; YE, R.; TANG, Y.; CAO, X.; YIN, Z. **MnO₂-based materials for environmental applications**. *Advanced Materials*, v. 33, n. 14, p. 2004862, 2021. Disponível em: <https://advanced.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.202004862>. Acesso em: 11 nov. 2024.

YE, Y.; FENG, Y.; BRUNINGA, H.; YNTEMA, D.; RIJNAARTS, H. H. M. **Degradação fotocatalítica de metoprolol por TiO₂ matrizes de nanotubos e UVLED: efeitos das propriedades do catalisador, parâmetros operacionais, constituintes de água comumente presentes e espécies reativas fotoinduzidas**. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 220, p. 171–181, 2018.

YIN, B.; ZHANG, S.; JIANG, H.; QU, F.; WU, X. Phase-controlled synthesis of polymorphic MnO₂ structures for electrochemical energy storage. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 3,

p. 5722–5729, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c4ta06943a>. Acesso em: 14 nov. 2024.

ZHANG, Y.; HUFF, L. A.; GEWIRTH, A. A.; SUSLICK, K. S. **Synthesis of manganese oxide microspheres by ultrasonic spray pyrolysis and their application as supercapacitors.** *Particle & Particle Systems Characterization*, v. 32, p. 899–906, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ppsc.201500061>.

ZHENG, Y.; PAN, Z.; WANG, X. Avanços em fotocatalise na China. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 34, p. 524–535, 2013.

ZHU, S.; WANG, D. **Fotocatalise:** princípios básicos, diversas formas de implementações e oportunidades científicas emergentes. *Advanced Energy Materials*, v. 7, n. 1700841, p. 1–24, 2017.

ZOU, J.; WU, K.; WU, H.; GUO, J.; ZHANG, L. Synthesis of heterostructure δ -MnO₂/h-MoO₃ nanocomposite and the enhanced photodegradation activity of methyl orange in aqueous solutions. **Journal of Materials Science**, v. 55, p. 3329–3346, 2020.

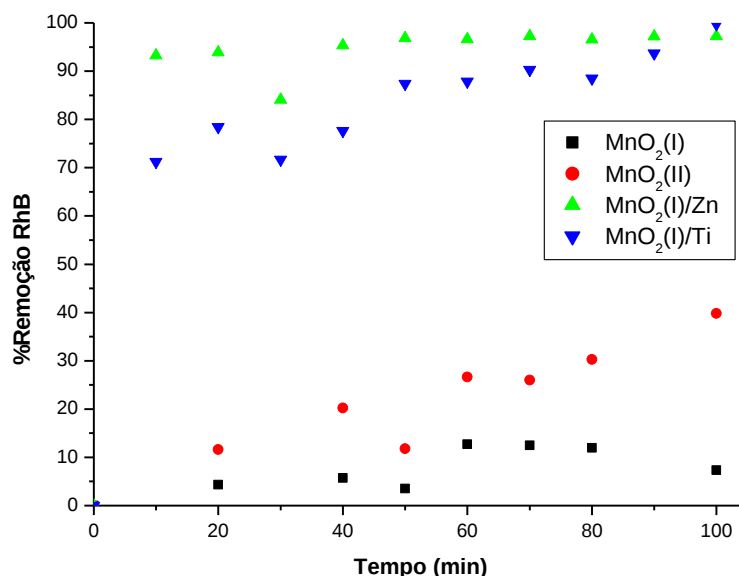
APÊNDICE

A – Ensaios de adsorção da Rodamina B

Para constatar o potencial dos óxidos de manganês modificados na remoção da Rodamina B, foram realizados estudos de cinética de adsorção sob as mesmas condições de concentração ($1,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) e carga do adsorvente (0,833 mg/mL) que os de fotodegradação, mas em regime de batelada e em mesas agitadoras com controle de agitação (200 rpm) e de temperatura (25 °C).

Os gráficos cinéticos (% Remoção vs t) estão apresentados na Fig. A1 para todos os sólidos investigados. Como pode ser constatado, houve uma reprodução da tendência dos resultados previamente obtidos através dos resultados de (foto)degradação: os óxidos não modificados apresentaram pouca capacidade de remoção, sendo que o $\text{MnO}_2(\text{II})$ adsorveu substancialmente melhor que o $\text{MnO}_2(\text{I})$, e os óxidos modificados alcançaram patamares superiores de remoção, em pouquíssimo tempo de contato, com eficiência superiores a 97%.

Figura A1 – Gráficos cinéticos relativos a adsorção da RhB pelos sólidos $\text{MnO}_2(\text{I})$, $\text{MnO}_2(\text{II})$, $\text{MnO}_2(\text{I})\text{-Zn}$ e $\text{MnO}_2(\text{I})\text{-Ti}$.



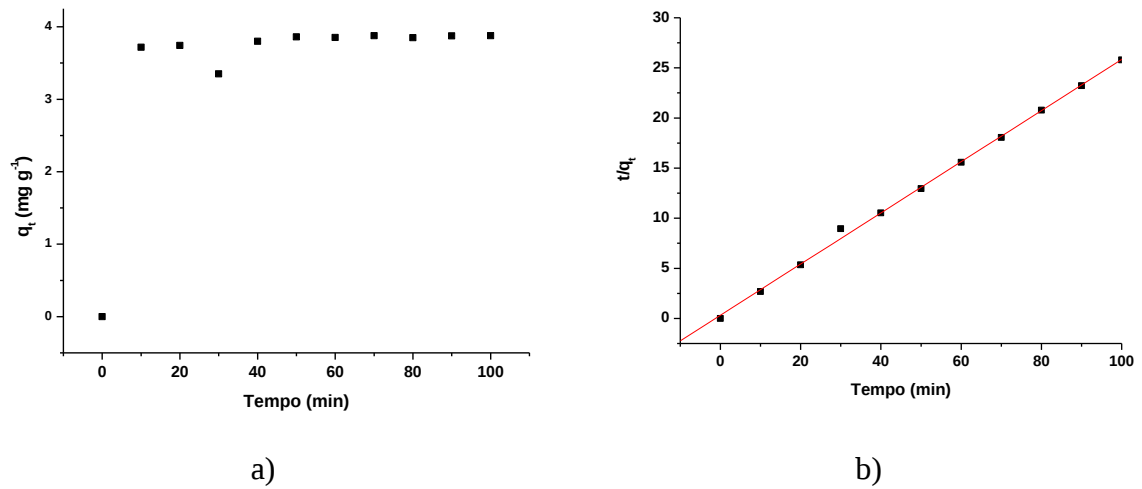
Fonte: elaborada pelo autor (2025)

Os dados experimentais foram ajustados aos principais modelos cinéticos (pseudo-primeira ordem, pseudo segunda-ordem e de Elovich, nas formas lineares e não lineares) e as regressões com maior concordância de ajustes estão apresentadas nas Figs. A2 e A3, para os óxidos modificados $\text{MnO}_2(\text{I})/\text{Zn}$ e $\text{MnO}_2(\text{I})/\text{Ti}$, respectivamente. As modelagens cinéticas foram realizadas a partir dos gráficos ($q_t \times t$), onde q_t é a quantidade de RhB removida no tempo

t (min), expressa em mg de RhB/g de dsorvente. Esse valor foi calculado a partir da Eq. A1, em que C_i é a concentração do corante em mg L^{-1} nos tempos t_0 e t , V é o volume do efluente em L e m é a massa do adsorvente em g.

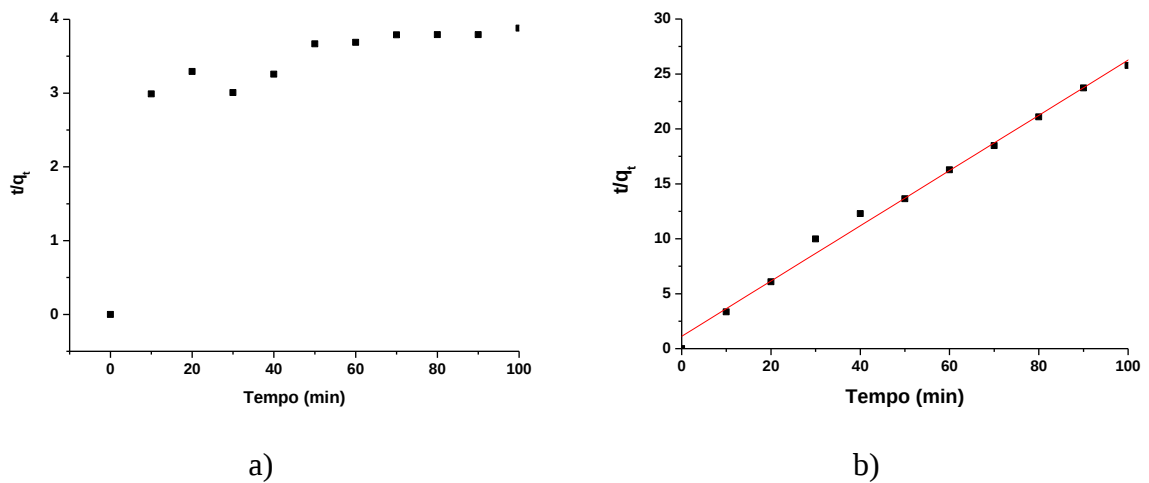
$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (\text{Eq. A1})$$

Figura A2 – a) Gráfico ciético de adsorção da RhB por $\text{MnO}_2(\text{I})\text{-Zn}$; b) modelagem cinética segundo o modelo de Ho (pseudo-segunda ordem).



Fonte: elaborada pelo autor (2025)

Figura A3 – a) Gráfico ciético de adsorção da RhB por $\text{MnO}_2(\text{I})\text{-Ti}$; b) modelagem cinética segundo o modelo de Ho (pseudo-segunda ordem).



Fonte: elaborada pelo autor (2025)

Na Tabela A1 estão resumidos os dados das modelagens com relação às regressões lineares efetuadas. O modelo que melhor explicou o resultados obtidos foi o de Ho (2006),

pseudo segunda ordem, cuja equação está apresentada a seguir (Eq. A2), em que q_t é a quantidade de adsorvato removida no tempo t ; k_2 é a constante da velocidade de adsorção do modelo ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), e q_e é a quantidade de adsorbato adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{Eq. A2})$$

Tabela A1 - Resultados da modelagem cinética não linear para os dados experimentais da adsorção da RhB pelos sólidos $\text{MnO}_2(\text{I})$ -(Zn ou Ti), de acordo com as equações linearizadas dos modelos propostos por Lagergren, Ho e Elovich.

Modelo	Parâmetro	$\text{MnO}_2(\text{I})/\text{Zn}$	$\text{MnO}_2(\text{I})/\text{Ti}$
Lagergren	$q_e (\text{mg.g}^{-1})$	0,2744	1,430
	$k_1 (\text{min}^{-1})$	0,0114	0,0255
	R^2	0,8385	0,9121
Ho	$q_e (\text{mg.g}^{-1})$	3,907	4,102
	$k_2 (\text{g.mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	0,2998	0,0358
	R^2	0,9999	0,9944
Elovich	$q_e (\text{mg.g}^{-1})$	/	/
	$\beta (\text{g.mg}^{-1})$	12,54	38,91
	$\alpha (\text{mg.g}^{-1} \text{min}^{-1})$	$1,12 \times 10^{18}$	2,372
	R^2	0,8900	0,8062

Fonte: elaborada pelo autor (2025)

O modelo de Ho apresentou valores de q_e consistentes com os dados experimentais (Figs. A2a e A3a) e altos coeficientes de determinação, o que indica um excelente ajuste aos dados. Em contraste, o modelo de Lagergren (pseudo-primeira ordem) apresentou ajustes moderados e valores não representativos de q_e .

Embora o modelo de Elovich não tenha apresentado uma boa adequação aos dados experimentais, com 89 e 80% para os coeficientes de determinação para os sólidos $\text{MnO}_2(\text{I})/\text{Zn}$ e $\text{MnO}_2(\text{I})/\text{Ti}$, respectivamente, ele forneceu informações úteis sobre as taxas iniciais de adsorção (α) e a resistência à adsorção (β). Entre os adsorventes, $\text{MnO}_2(\text{I})/\text{Zn}$ apresentou a maior taxa inicial de adsorção e menor taxa de dessorção (β).

Esses resultados confirmam que os óxidos modificados de manganês com Zn e Ti possuem excelente capacidade para o tratamento de efluentes contendo Rodamina B, combinando alta eficiência de remoção com cinética rápida.

Referência

Ho, Y. –S. Review of second-order models for adsorption systems. *J. Hazard. Mater.* 136, 2006, p. 681-689. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.043>.