

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

YURI WERNER OTT

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE UM SISTEMA DE BAIXO CUSTO PARA
CARACTERIZAÇÃO DA EFICIÊNCIA FOTOCATALÍTICA NA DEGRADAÇÃO DE
CORANTES ORGÂNICOS**

CURITIBA

2025

YURI WERNER OTT

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE UM SISTEMA DE BAIXO CUSTO PARA
CARACTERIZAÇÃO DA EFICIÊNCIA FOTOCATALÍTICA NA DEGRADAÇÃO DE
CORANTES ORGÂNICOS**

**Development and Evaluation of a Low-Cost System for the Characterization of
Photocatalytic Efficiency in the Degradation of Organic Dyes**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Física pelo Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (PPGFA-UTFPR).

Orientador(a):
Prof. Dr. Emilson Ribeiro Viana Junior (DAFIS-CT)

Coorientador(a):
Prof. Dr. Rafael Eleodoro de Goes (DAELN-CT)

CURITIBA

2025



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



YURI WERNER OTT

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE UM SISTEMA DE BAIXO CUSTO PARA
CARACTERIZAÇÃO DA EFICIÊNCIA FOTOCATALÍTICA NA DEGRADAÇÃO DE CORANTES
ORGÂNICOS**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Física da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Física.

Data de aprovação: 03 de Dezembro de 2025

Dr. Emilson Ribeiro Viana Junior, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Juan Carlos Gonzalez Perez, Doutorado - Universidade Federal de Minas Gerais (Ufmg)

Dra. Keli Fabiana Seidel, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 04/12/2025.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de expressar minha profunda gratidão à minha amada esposa, Amanda. Sua paciência, compreensão e apoio incondicional, especialmente nos momentos mais desafiadores, foram essenciais para que eu chegasse até aqui. Obrigado por caminhar ao meu lado ao longo de toda essa trajetória.

Agradeço também ao meu pai, Claus, exemplo de vida e fonte constante de inspiração, aos meus irmãos, pelo apoio e incentivo, e a toda a minha família, que contribuiu de forma significativa para a minha formação pessoal e profissional.

Expresso minha sincera gratidão ao meu orientador, Prof. Dr. Emilson Ribeiro Viana (UTFPR-CT), pela sabedoria, pelos ensinamentos e, sobretudo, pelo apoio contínuo e pela presença ao longo de toda a jornada. Estendo meus agradecimentos ao meu coorientador, Prof. Dr. Rafael Eleodoro de Goes (UTFPR-CT), pela valiosa colaboração, incentivo e dedicação ao desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço a todos que, de alguma forma, contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho. Em especial, aos meus queridos amigos Danielle Laskowski, José Renan, Gianluca Notari, Giovana Wozniak, Bruno Vecchi, Fábio Rommel, Denny Paula, André Amaral e Henrique Bonato, bem como à Prof.^a Luciana Hirsch (UTFPR-CT), que estiveram ao meu lado, oferecendo apoio e tornando essa caminhada mais leve.

Agradeço à banca examinadora, ao Prof. Dr. Juan Carlos González Pérez (UFMG) e à Prof.^a Dra. Keli Seidel (UTFPR-CT), pelas valiosas contribuições técnicas e intelectuais para esta dissertação.

Agradeço ao Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM), pelo suporte técnico, em especial ao MSc. Alexandre José Gonçalves.

Agradeço ao Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ), em especial à Dra. Rubia Bottini.

Agradeço a Deus, pois, sem sua presença, nada disso teria sido possível.

Por fim, agradeço à CAPES, ao CNPq, à FAPEMIG e à Fundação Araucária pelo financiamento do projeto.

*Aquele que tem um porquê para viver
pode suportar quase qualquer como.*
(NIETZSCHE, Friedrich, 1889).

RESUMO

OTT, Y. W.. DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE UM SISTEMA DE BAIXO CUSTO PARA CARACTERIZAÇÃO DA EFICIÊNCIA FOTOCATALÍTICA NA DEGRADAÇÃO DE CORANTES ORGÂNICOS. 2025. 94 f. Dissertação – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2025.

Corantes orgânicos presentes em águas residuais podem ser tóxicos, perigosos e potencialmente cancerígenos. A fotodegradação é uma técnica eficaz para o tratamento desses compostos, pois utiliza fotocatalisadores capazes de degradar poluentes com maior eficiência. Neste trabalho foi desenvolvido um micro reator de fotocatalise portátil, acessível e integrado à nuvem, chamado *MicroPhotoReact (MPR)*, projetado para caracterizar a fotodegradação de corantes orgânicos em tempo real. A concentração dos corantes é monitorada ao longo do tempo através da lei de Beer-Lambert, que relaciona a absorvância de luz à concentração. Essa abordagem representa uma melhoria em relação aos métodos tradicionais que utilizam um espectrômetro UV-Vis, que exigem grande volume de solução e várias réplicas para cada ponto experimental, além de demandarem horas de coleta de dados. O sistema desenvolvido utiliza um microcontrolador *ESP32* para coleta e envio de dados à nuvem, junto a dispositivos de controle e medição, como LEDs, sensores de luz *TEMT6000*, bomba de água e sensores de fluxo. Três corantes utilizados como padrões em experimentos de fotocatalise: Azul de Metileno, Rodamina B e Verde de Bromocresol, foram testados devido à sua ampla difusão na literatura e às características espectroscópicas bem estabelecidas. O objetivo é monitorar reações de fotodegradação desses compostos empregando o semicondutor comercial dióxido de titânio TiO_2 como catalisador. O *MicroPhotoReact* desenvolvido neste trabalho apresenta desempenho comparável ao de sistemas comerciais, oferecendo uma solução de baixo custo, alta sensibilidade e elevada taxa de aquisição. O protótipo construído é capaz de detectar concentrações mínimas da ordem de $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, realizar medidas rápidas com intervalo de apenas 8 s por ponto e determinar o coeficiente cinético de degradação (k) com resolução de $0,002 \text{ min}^{-1}$. Esses parâmetros demonstram que o sistema proposto permite monitoramento em tempo real e em alta precisão de processos fotocatalíticos.

Palavras-chave: Micro Reator Fotocatalítico, Fotodegradação de Corantes, Lei de Beer-Lambert, Fotocatálise Heterogênea.

ABSTRACT

OTT, Y. W. Efficiency of Photocatalysts: Development of Low-Cost Equipment for the Characterization of Dye Photodegradation. 2025. 94 f. Dissertação – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2025.

Organic dyes present in wastewater can be toxic, hazardous, and potentially carcinogenic. Photodegradation is an effective technique for treating these compounds, as it employs photocatalysts capable of degrading pollutants with high efficiency. In this work, a portable, affordable, and cloud-integrated micro-photocatalysis reactor, named *MicroPhotoReact (MPR)*, was developed to characterize the real-time photodegradation of organic dyes. Dye concentration is monitored over time using the Beer–Lambert law, which relates light absorbance to concentration. This approach represents an improvement over traditional methods based on UV–Vis spectrophotometers, which require large solution volumes and multiple replicates for each experimental point, in addition to demanding hours of data collection. The developed system uses an ESP32 microcontroller for data acquisition and cloud transmission, along with control and measurement components such as LEDs, TEMT6000 light sensors, a water pump, and flow sensors. Three dyes commonly used as standards in photocatalysis experiments—Methylene Blue, Rhodamine B, and Bromocresol Green—were tested due to their widespread use in the literature and well-established spectroscopic properties. The objective is to monitor the photodegradation reactions of these compounds using the commercial semiconductor titanium dioxide (TiO_2) as a catalyst. The *MicroPhotoReact* developed in this study demonstrates performance comparable to commercial systems, offering a low-cost solution with high sensitivity and a high acquisition rate. The constructed prototype is capable of detecting minimum concentrations on the order of $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, performing rapid measurements at intervals of only 8 seconds per data point, and determining the degradation kinetic coefficient (k) with a resolution of 0.002 min^{-1} . These parameters demonstrate that the proposed system enables real-time, high-precision monitoring of photocatalytic processes.

Keywords: Photocatalytic Microreactor, Dye Photodegradation, Beer–Lambert Law, Heterogeneous Photocatalysis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação Esquemática do Mecanismo da Fotocatálise Heterogênea em Semicondutor	21
Figura 2 - Diagrama de Bandas de um Material: Isolante, Semicondutor, e Condutor	24
Figura 3 - Representação Esquemática dos Fatores que Influenciam a Fotodegradação Fotocatalítica de Corantes Orgânicos	26
Figura 4 - Modelo Esquemático da Interação Luz-Solução com Perdas Ópticas por Reflexão e Espalhamento	29
Figura 5 - Funcionamento do Micro Reator de Fotocatálise, MicroPhotoReact (MPR)	33
Figura 6 - Funcionamento da Flow Cell	34
Figura 7 - Diagrama em Blocos do Funcionamento do MPR	35
Figura 8 - Primeiro Protótipo do Sistema de Monitoramento Fotocatalítico (2022)	36
Figura 9 - Sistema de Fluxo Microcontrolado Conectado a Flow Cell	40
Figura 10 - Modelagem 3D da Flow Cell	41
Figura 11 - Dimensões da Flow Cell	41
Figura 12 - Sistema MPR: Fechado e Aberto	42
Figura 13 - Sistema de Processamento de Dados e a Flow Cell	43
Figura 14 - Preparação da solução com Corante AM	45
Figura 15 - Solução com Corante AM (Azul de Metileno) Sem Fotocatalisador	50
Figura 16 - Solução com Corante AM (Azul de Metileno), Antes da Degradação: a) Sem Fotocatalisador b) Com Fotocatalisador TiO ₂	52
Figura 17 - Solução com Corante VB (Verde de Bromocresol) Antes da Degradação: a) Sem Fotocatalisador b) Com Fotocatalisador TiO ₂	53
Figura 18 - Solução com Corante RB (Rodamina B) Antes da Degradação: a) Sem Fotocatalisador b) Com Fotocatalisador TiO ₂	53
Figura 19 - Absorbância em Função do Comprimento de Onda dos Corantes Selecionados	55
Figura 20 - Relação entre a Tensão de Saída dos Sensores (V) e a Fração Digital da Tensão Aplicada (0-1023), Considerando Atraso de Aquisição de 10 ms	57
Figura 21 - Comparação da Resposta Simultânea dos Sensores 1 e 2: Tensão de Saída (V) em Função da Fração Digital da Tensão Aplicada	58
Figura 22 - Concentração do Corante Azul de Metileno em Função da Absorbância	59
Figura 23 - Degradação do Azul de Metileno em Função do Tempo de 0 a 60 Minutos	61

Figura 24 - Variação da Tensão de Saída do Sensor de Excitação em Função do Tempo	61
Figura 25 - Variação da Absorbância do Azul de Metileno em Função do Tempo	62
Figura 26 - Variação da Concentração do Azul de Metileno em Função do Tempo	63
Figura 27 - Variação da Concentração do Azul de Metileno em Função do Tempo Obtida Utilizando o Sistema MPR	63
Figura 28 - Variação da Concentração do Azul de Metileno em Função do Tempo Obtida por Espectrofotometria UV-Vis	64
Figura 29 - Comparativo entre a Concentração do Azul de Metileno em Função do Tempo Obtido pelo MPR e por Espectrofotometria UV-Vis	65
Figura 30 - Variação da Tensão no MPR em Função do Tempo para Azul de Metileno, Medida 1	68
Figura 31 - Variação da Tensão no MPR em Função do Tempo para Azul de Metileno, Medida 2	68
Figura 32 - Variação da Tensão no MPR em Função do Tempo para Azul de Metileno, Medida 3	69
Figura 33 - Média das Medidas de Concentração do Azul de Metileno em Função do Tempo	70
Figura 34 - Variação da Tensão no MPR em Função do Tempo para o Azul de Metileno, Medida de Fotocatálise na Ausência de Fotocatalisador.....	72
Figura 35 - Concentração em Função do Tempo do Azul de Metileno, Medida de Fotocatálise na Ausência de Fotocatalisador.....	73
Figura 36 - Espectro UV-Vis do Azul de Metileno com Identificação dos Máximos de Absorção	74
Figura 37 - Variação da Tensão no MPR em Função do Tempo para o Azul de Metileno, Medida de Fotocatálise na Presença do TiO₂	75
Figura 38 - Concentração em Função do Tempo do Azul de Metileno, Medida de Fotocatálise na Presença de TiO₂	76
Figura 39 - Espectro UV-Vis do Verde de Bromocresol com Identificação dos Máximos de Absorção	77
Figura 40 - Variação da Tensão no MPR em Função do Tempo para o Verde de Bromocresol, Medida de Fotocatálise na Presença de TiO₂.....	78
Figura 41 - Concentração em Função do Tempo do Verde de Bromocresol na Presença de TiO₂	79
Figura 42 - Espectro UV-Vis do Rodamina B com Identificação dos Máximos de Absorção.....	80
Figura 43 - Variação da Tensão no MPR em Função do Tempo para a Rodamina B, Medida de Fotocatálise na Presença de TiO₂	81
Figura 44 - Concentração em Função do Tempo da Rodamina B na Presença de TiO₂	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características do microcontrolador ESP32 empregado no sistema do MPR.....	37
Tabela 2 - Concentração das Amostras de Corantes e Fotocatalisadores	44
Tabela 3 - Concentração [C] do AM e Tensão Excitação Detectada na Calibração	46
Tabela 4 - Concentração [C] do AM e Absorbância do Teste Comparativo	46
Tabela 5 - Coeficientes de Absortividade Molar (CAM) dos Corantes Utilizados	47
Tabela 6 - Tensão dos LEDs de Excitação na calibração do MPR.....	48
Tabela 7 - Valores da Absorbância AM Captados pelo MPR.....	48
Tabela 8 - Valores de Absorbância AM Captados pelo UV-Vis	49
Tabela 9 - Picos de Absorbância dos corantes AM, RB e VB medidos no UV-Vis	54
Tabela 10 - Comprimento de Onda dos LEDs de excitação dos Corantes AM, V e RB	55
Tabela 11 - Comprimento de Onda de Emissão (λ_{em}) dos outros LEDs	56
Tabela 12 - Resumo dos principais parâmetros e indicadores de degradação (MPR) e comparação MPR com UV-Vis	83

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AM	Corante Azul de Metileno
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
ESP32	Microcontrolador ESP32
LED	Light Emitting Diode
MPR	<i>MicroPhotoReact</i>
PCB	Placa de Circuito Impresso
POA	Processos Oxidativos Avançados
PWM	Pulse Width Modulation
RB	Corante Rodamina B
TEMT6000	Sensor de luz TEMT6000
TIO ₂	Semicondutor Dióxido de Titânio
TRL	<i>Technology Readiness Level</i>
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Espectrômetro Ultravioleta-Visível
VB	Corante Verde de Bromocresol
Wi-Fi	Wireless Fidelity

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Absorbância
C	Concentração
CO ₂	Molécula do dióxido de carbono
H ₂ O	Molécula da água
I	Intensidade de luz transmitida
I _o	Intensidade de luz incidente
K _a	Constante de calibração (coeficiente angular)
K _b	Constante de calibração (coeficiente linear)
l	Caminho óptico
O ₂ ⁻	Ânion superóxido
V	Tensão
V _o	Tensão de referência
W	Watts
h	Constante de Planck
h ⁺	Buraco
°C	Graus Celsius
λ	Comprimento de onda
-OH	Radical de hidroxila
ε	Coefficiente de absorção molar
η	Eficiência

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 Justificativa	16
1.2 Objetivos	17
1.2.1 Objetivo Geral	17
1.2.2 Objetivos Específicos	17
2 REFERENCIAL TEÓRICO	18
2.1 Corantes Orgânicos	18
2.2 Fundamentos da Fotocatálise	20
2.3 Fotocatalisadores e Nanomateriais.....	23
2.4 Cinética das Reações	28
2.5 O Modelo Cinético de Pseudo-Ordem	30
3 METODOLOGIA	31
3.1 Materiais	32
3.2 Desenvolvimento do MicroPhotoReact	32
3.2.1 Primeiro Protótipo.....	34
3.2.2 Escolha dos Componentes Eletrônicos	37
3.2.3 Armazenamento de Dados	38
3.2.4 Sistema de Fluxo.....	39
3.2.5 Montagem da flow cell.....	40
3.2.6 Reator de Fotocatálise	41
3.3 Procedimentos Experimentais	43
3.3.1 Preparação das amostras.....	43
3.3.2 Calibração do MPR	45
3.3.3 Comparativo do MPR	47
3.3.4 Fotodegradação dos Corantes	50
4 RESULTADOS e DISCUSSÕES	54
4.1 Definições do MPR	54
4.2 Testes do Protótipo	56
4.3 Calibração MPR.....	59
4.4 Análise Comparativa da Degradação do Corante Utilizando o Sistema MPR e Espectrofotometria UV-Vis.....	60
4.4.1 Resultados Comparativo MPR e UV-Vis.....	60
4.4.2 Discussão do Comparativo MPR e UV-Vis	65
4.5 Repetibilidade do MPR	67
4.5.1 Resultados Repetibilidade MPR	67
4.5.2 Discussão Repetibilidade MPR	70
4.6 Azul de Metileno - Sem Fotocatalisador.....	71

4.7 Azul de Metileno com TiO ₂	73
4.8 Verde de Bromocresol com TiO ₂	76
4.9 Rodamina B com TiO ₂	79
5 CONCLUSÃO	83
5.1 Considerações Finais	83
5.2 Trabalhos Futuros	86
REFERÊNCIAS	88

1 INTRODUÇÃO

Corantes são amplamente utilizados nas indústrias de plástico, couro, papel, farmacêutica, alimentícia e têxtil, sendo frequentemente descartados em efluentes industriais. Estima-se que cerca de 20% da poluição hídrica industrial tenha origem no descarte inadequado de corantes utilizados na produção de tecidos (KUMAR; PANDEY, 2017). Esses poluentes, altamente estáveis e resistentes à degradação biológica, são responsáveis por uma coloração intensa aos corpos hídricos receptores, impactando negativamente na qualidade da água e dificultando a penetração da luz. Como consequência, os corantes comprometem os processos fotossintéticos em ambientes aquáticos e perturbam o equilíbrio ecológico local, representando ainda uma ameaça potencial à fauna e flora do ecossistema (DE OLIVEIRA et al, 2021).

Além dos impactos ambientais, os corantes orgânicos presentes na água podem representar riscos tanto à saúde humana quanto à animal. Alguns desses compostos podem ser tóxicos, mutagênicos ou até mesmo carcinogênicos quando ingeridos ou absorvidos após exposições prolongadas (KUNZ, 2002). A presença contínua desses contaminantes em recursos hídricos destinados ao consumo ou ao uso agrícola reforça a necessidade por tecnologias eficazes para sua remoção.

Devido a alta solubilidade em água, os corantes são muito difíceis de serem removidos de efluentes contaminados. Diversas estratégias têm sido exploradas para a remoção de corantes, incluindo adsorção (HERNANDEZ-MARTÍNEZ et al., 2018), coagulação (LI et al., 2018), tratamento biológico (ZHANG et al., 2018) e degradação fotocatalítica (DERIKVANDI; NEZAMZADEH-EJHIEH, 2017). Dentre estas, a fotocatalise heterogênea tem se destacado como uma das técnicas mais promissoras, tanto pela sua eficiência na degradação completa de compostos orgânicos quanto pela viabilidade de aplicação em larga escala (IBHADON, 2013). Este método utiliza semicondutores ativados por luz, em um comprimento de onda específico para promover reações oxidativas que mineralizam os poluentes em subprodutos menos agressivos ao meio ambiente.

A eficiência da fotocatalise de corantes orgânicos depende de uma série de variáveis físico-químicas. Fatores como a escolha do fotocatalisador, a concentração

do corante na solução, a intensidade e o comprimento de onda da luz incidente, assim como o pH da solução, influenciam diretamente o desempenho do processo (NEPPOLIAN, 2002). Nesse contexto, semicondutores como o dióxido de titânio (TiO_2), sendo o mais comumente utilizado (MROTEK et al., 2020), têm sido amplamente estudados devido à sua estabilidade, não toxicidade e elevada atividade fotocatalítica sob radiação UV ou visível, além de sua fácil obtenção.

Apesar dos avanços no estudo da fotocatalise, muitas abordagens experimentais convencionais enfrentam limitações significativas. Os métodos tradicionais de acompanhamento da degradação de corantes, como a espectrofotometria UV-Vis com coleta manual de amostras em intervalos espaçados, exigem grande volume de reagentes, replicações múltiplas e longos períodos de análise (WOO et al., 2023). Tais restrições comprometem a precisão e a reprodutibilidade dos dados, além de aumentar os custos e o tempo de execução dos experimentos.

Este trabalho tem como ponto de partida um protótipo inicial desenvolvido por Barroso (2018), no âmbito do Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia de Controle e Automação da Universidade Federal de Minas Gerais.

O protótipo original baseado em um módulo microcontrolador Arduino UNO acoplado a diodos emissores de luz (LEDs), sensores ópticos, bombas de fluido e dispositivos de comunicação, demonstrou confiabilidade e robustez nas medições de concentração em função do tempo. Porém apresentava algumas limitações, como a necessidade de permanecer conectado a um computador durante todo o experimento e a dependência do *software LabView* (pago) para controle e aquisição de dados. Além disso, a degradação do corante em si, não foi realizada por uma fotocatalise real usando luz UV, mas sim, simulada por meio da diluição progressiva do Azul de Metileno, utilizando um gotejador, para variar a concentração da solução em taxas controladas.

O protótipo proposto pela UFMG cumpriu um papel fundamental ao fornecer a prova de conceito necessária, demonstrando a viabilidade da automação do processo e motivando a evolução da ideia para o desenvolvimento deste projeto de mestrado na UTFPR.

Assim, este trabalho propõe o desenvolvimento de um dispositivo portátil, de baixo custo, microcontrolado por um *ESP32*, integrado à nuvem, voltado à caracterização da fotocatalise na degradação de corantes orgânicos, utilizando *softwares* livres e ferramentas de códigos aberto para controle do processo. O equipamento *MicroPhotoReact* (MPR) foi projetado para fazer uma fotocatalise controlada, usando luz UV, permitindo medições automatizadas e em tempo real, da absorbância e da concentração da solução em intervalos curtos, possibilitando um monitoramento contínuo da reação e maior precisão na determinação cinética dos processos fotocatalíticos.

A metodologia empregada baseia-se na aplicação da Lei de Beer-Lambert (FERREIRA et al., 2023), que estabelece uma relação direta entre a absorbância da luz por uma solução e a concentração do soluto. Através da medição da intensidade luminosa transmitida por uma solução, é possível estimar, de forma não destrutiva, a concentração do corante ao longo do tempo. Tal abordagem viabiliza o uso de sensores ópticos simples e acessíveis para a quantificação de degradação sem a necessidade de equipamentos laboratoriais sofisticados, como um espectrômetro UV-Vis.

1.1 Justificativa

O desenvolvimento deste trabalho insere-se no contexto das metas globais de sustentabilidade, como as discutidas na Conferência das Partes número 30 (COP 30), realizada no Brasil em novembro de 2025, onde é buscado contribuir com os eixos de tecnologia e inovação a fim de mitigação e reduzir a emissão de poluentes.

A crescente preocupação com a poluição hídrica decorrente do descarte inadequado de efluentes industriais, especialmente os provenientes do setor têxtil, tem impulsionado a busca por métodos mais eficientes, sustentáveis e economicamente viáveis de tratamento de águas contaminadas. Entre os diversos poluentes presentes nesses efluentes, os corantes orgânicos se destacam por sua elevada estabilidade química e baixa biodegradabilidade, o que resulta em alta persistência ambiental e potenciais riscos à saúde humana e aos ecossistemas aquáticos.

Diante desse cenário, a fotocatalise heterogênea surge como uma alternativa promissora para a degradação de compostos orgânicos, utilizando semicondutores ativados por radiação luminosa para promover reações químicas de oxidação e mineralização.

Nesse contexto, o desenvolvimento de um dispositivo portátil, automatizado e de baixo custo representa uma alternativa estratégica para ampliar o acesso à caracterização da eficiência fotocatalítica. Um equipamento com essas características possibilita o monitoramento contínuo e em tempo real da fotodegradação de corantes, além de permitir a integração com plataformas digitais para armazenamento e visualização remota dos dados experimentais, promovendo maior agilidade e descentralização das análises.

A pesquisa visa fortalecer alternativas sustentáveis de tratamento de efluentes, além de incentivar a democratização do conhecimento científico e o avanço de soluções ambientais compatíveis, uma vez que a metodologia pode ser aplicada em qualquer região do país, ampliando o acesso à pesquisa experimental e possibilitando a realização de estudos ambientais mesmo em laboratórios com infraestrutura limitada.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Desenvolver um equipamento de baixo custo, utilizando componentes eletrônicos comerciais, com capacidade de determinar a variação da concentração de corantes orgânicos em função do tempo, através de medidas de absorbância, em comprimentos de ondas específicos, denominado *MicroPhotoReact*. Busca-se otimizar o monitoramento de processos fotocatalíticos e aumentar a eficiência na captação de dados relacionados à fotodegradação de corantes orgânicos.

1.2.2 Objetivos Específicos

i) Elaborar um dispositivo optoeletrônico de baixo custo, utilizando sensores comerciais e microcontroladores programáveis.

ii) Realizar a calibração do sistema óptico, estabelecendo curvas de absorvância em função da concentração para diferentes corantes, a fim de garantir a confiabilidade, precisão e reprodutibilidade dos dados obtidos durante os experimentos.

iii) Automatizar o processo de aquisição, armazenamento e visualização dos dados, mediante integração do sistema a uma plataforma computacional baseada em software livre, possibilitando registro em tempo real e análise remota do comportamento cinético das reações fotocatalíticas.

iv) Validar o desempenho do sistema desenvolvido na avaliação da fotodegradação de corantes orgânicos específicos, aplicando-o em experimentos com Azul de Metileno, Rodamina B e Verde de Bromocresol, com e sem fotocatalisadores.

v) Verificar a repetibilidade do sistema desenvolvido, avaliando a consistência dos resultados obtidos em medições sucessivas sob as mesmas condições experimentais.

vi) Comparar a variação da concentração obtida pelo equipamento desenvolvido com os resultados da caracterização manual realizada por espectrofotometria UV-Vis, a fim de avaliar a acurácia e a confiabilidade do sistema proposto.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Corantes Orgânicos

Os corantes orgânicos são compostos amplamente usados na indústria têxtil, principalmente para o tingimento de tecidos e vestuário. No Brasil, essa indústria tem uma história importante, com suas raízes já no período colonial e maior consolidação econômica no final do século XIX (FUJITA; JORENTE, 2015). O uso intenso de corantes, junto com processos industriais nem sempre eficientes, faz com que uma parte significativa desses compostos seja descartada em efluentes, causando impactos ambientais e riscos à saúde pública.

Estima-se que cerca de 17% a 20% dos corantes aplicados no tingimento acabam sendo perdidos e lançados diretamente em corpos d'água sem tratamento

adequado, e que a escala da indústria de tingimento têxtil tem aumentado durante o tratamento de água (LAI et al., 2023).

Além da indústria têxtil, setores como papel, couro e alimentos também contribuem para essa contaminação. Entre os corantes mais comuns nesses despejos estão Rodamina B, Victoria Blue, Rose Bengal, Indigo Red, Red 120, Eriochrome Black T, Azul de Metileno e Carmine. Muitos deles são tóxicos, mutagênicos ou possuem potencial para se acumular no ambiente e nos organismos vivos (LELIS et al., 2019).

Do ponto de vista químico, os corantes orgânicos são formados por sistemas conjugados de ligações duplas e grupos chamados cromóforos, que são responsáveis pela absorção da luz visível, conferindo cor intensa a esses compostos. Eles pertencem a diferentes famílias químicas, como azo, antraquinona, ftalocianina e índigoide, que se diferenciam pela estrutura molecular e pelos grupos funcionais presentes (ZOLLINGER, 2003).

Do ponto de vista ambiental, os corantes sintéticos representam um grande desafio. Mesmo em concentrações muito baixas, inferiores a $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (ou 1 ppm), eles já causam coloração visível na água. Isso prejudica os corpos d'água, dificulta a penetração da luz solar nos ecossistemas aquáticos e compromete a fotossíntese das plantas aquáticas (YAGUB et al., 2014). Além disso, esses corantes têm alta estabilidade química e resistência à decomposição natural, o que leva à sua persistência prolongada no ambiente. A exposição contínua desses contaminantes a organismos aquáticos pode causar efeitos tóxicos, tanto agudos quanto crônicos, afetando a biodiversidade e os serviços ecossistêmicos essenciais (KUMAR et al., 2025).

Diante dessa complexidade, o desenvolvimento e a aplicação de métodos eficientes para o tratamento de efluentes contendo corantes são fundamentais. Entre as tecnologias mais promissoras estão os processos físico-químicos, como a adsorção em materiais porosos, coagulação-floculação, oxidação avançada e a fotocatalise heterogênea. Esses métodos não visam apenas remover os corantes, mas também degradá-los, transformando-os em subprodutos menos tóxicos ou

inofensivos para o meio ambiente (FORGACS; CSERHÁTI; OROS, 2004; ROBINSON et al., 2001).

2.2 Fundamentos da Fotocatálise

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) constituem técnicas de degradação de compostos orgânicos baseadas na geração de espécies químicas altamente reativas, destacando-se o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que apresenta elevado potencial de oxidação e capacidade para degradar uma ampla variedade de poluentes orgânicos. Essas espécies podem ser formadas por diferentes processos, como a exposição à luz ultravioleta ou visível, ou ainda pela aplicação de oxidantes fortes, como ozônio e peróxido de hidrogênio (ARAUJO et al., 2016; MARTINI et al., 2019). A ação dessas espécies resulta na oxidação parcial ou completa dos poluentes, convertendo-os em compostos menos tóxicos, como dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) e íons inorgânicos, promovendo sua mineralização. Entre os métodos que compõem os POAs, destaca-se a fotocatálise, que pode ocorrer de forma homogênea ou heterogênea e vem sendo amplamente estudada pela sua elevada eficiência na degradação de corantes e outros compostos recalcitrantes, superando as limitações de métodos convencionais de tratamento de efluentes (FORGACS; CSERHÁTI; OROS, 2004).

Historicamente, os estudos sobre fotocatálise ganharam destaque a partir da descoberta de Akira Fujishima e Kenichi Honda, em 1972, que demonstraram a fotólise eletroquímica da água utilizando um eletrodo de dióxido de titânio irradiado por luz ultravioleta, fenômeno conhecido como efeito Honda–Fujishima (GUO et al., 2017). A partir disso, intensificaram-se as pesquisas voltadas à aplicação da fotocatálise heterogênea em processos de oxidação de poluentes orgânicos, em especial corantes industriais, consolidando-a como uma tecnologia promissora, eficiente e ambientalmente sustentável para o tratamento de águas residuais (HOFFMANN et al., 1995; CHEN; HUANG, 2012; MARQUES, 2017).

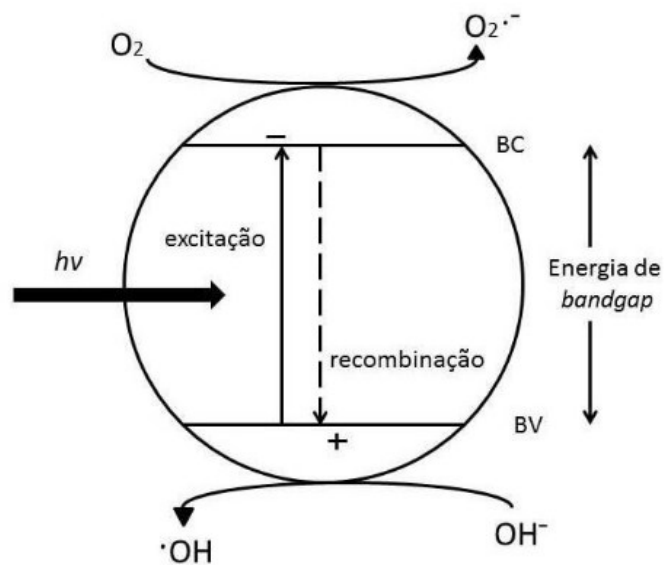
A fotocatálise é um processo em que a luz, geralmente ultravioleta (UV) ou visível (Vis), é utilizada para ativar um semicondutor capaz de gerar espécies reativas que promovem reações de oxidação e redução na superfície do catalisador. Quando

a energia da radiação incidente é igual ou superior à energia da banda proibida do material (*gap*), elétrons da banda de valência são promovidos à banda de condução, deixando buracos (h^+). Esses pares elétron-buraco participam de reações fotoinduzidas, nas quais os elétrons podem reduzir moléculas de oxigênio adsorvidas, originando ânions superóxido ($O_2^{\bullet-}$), enquanto os buracos oxidam moléculas de água ou íons hidroxila, formando radicais hidroxila. (SOUZA, 2015). Essas espécies são altamente reativas e promovem a degradação e mineralização de compostos orgânicos complexos.

A eficiência do processo fotocatalítico está associada não apenas à energia da luz utilizada, mas também à estabilidade, morfologia, área superficial e capacidade de reutilização do material fotocatalítico (GALLO, 2016).

A Figura 1 demonstra o funcionamento do processo de fotocatalise heterogênea.

Figura 1 - Representação Esquemática do Mecanismo da Fotocatálise Heterogênea em Semicondutor



Fonte: Adaptado de Pandoli (2015)

Conforme descrito por Pirkanniemi (2002), o processo de fotocatalise heterogênea é composto por cinco etapas sequenciais e interdependentes, sendo:

- Difusão dos reagentes: os reagentes presentes no meio reacional difundem-se até a superfície ativa do fotocatalisador;
- Adsorção: os reagentes são adsorvidos nos sítios ativos da superfície do catalisador;
- Reação catalítica: ocorre a reação de oxidação ou redução propriamente dita, promovida pelas espécies reativas geradas no material semiconductor;
- Dessorção dos produtos: os produtos resultantes da reação são liberados da superfície catalítica;
- Difusão para o meio externo: os produtos reacionais difundem-se para o meio reacional, completando o ciclo catalítico.

Os semicondutores mais comumente empregados em processos de fotocatalise heterogênea compreendem nanopartículas de óxidos metálicos, tais como CuO, MnO₂, SnO₂, TiO₂, ZnO, ZrO₂ e CeO₂ (JOSHI et al., 2022). As propriedades fotocatalíticas desses materiais estão diretamente relacionadas a características como morfologia, estrutura cristalina, área superficial específica e tamanho de partícula, fatores que influenciam significativamente sua eficiência na degradação de poluentes orgânicos. Dessa forma, esses óxidos metálicos são amplamente considerados ambientalmente seguros, uma vez que, em geral, não apresentam risco de contaminação secundária em sistemas aquosos, nem liberam subprodutos tóxicos durante os processos de tratamento de águas e efluentes (JOSHI et al., 2022).

A aplicação de fotocatalisadores abrange diversas áreas, incluindo conservação e armazenamento de energia, processos de esterilização, purificação do ar e tratamento de efluentes industriais e domésticos. A fotocatalise tem demonstrado grande eficácia na degradação de poluentes orgânicos variados, sendo muitos semicondutores capazes de catalisar a decomposição de compostos aromáticos, hidrocarbonetos, inseticidas, pesticidas, corantes, entre outros. Tal versatilidade posiciona os fotocatalisadores como agentes promissores no desenvolvimento de

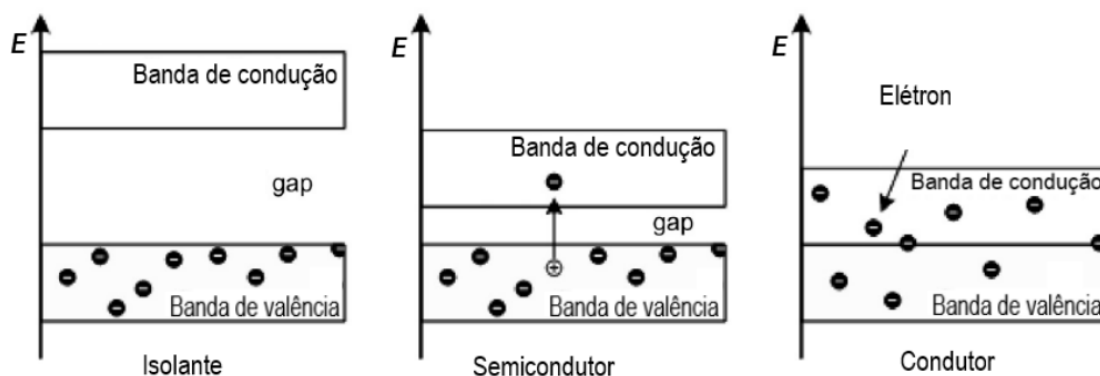
tecnologias ambientais sustentáveis, capazes de minimizar o impacto de substâncias tóxicas e persistentes nos ecossistemas (JOSHI et al., 2022).

2.3 Fotocatalisadores e Nanomateriais

A condutividade elétrica é uma propriedade fundamental que varia entre diferentes materiais, estando diretamente relacionada à estrutura de suas bandas eletrônicas. Os materiais podem ser classificados, quanto à sua condutividade elétrica, em três categorias principais: condutores, semicondutores e isolantes. Os materiais condutores apresentam elevada condutividade elétrica, enquanto os semicondutores possuem uma condutividade intermediária, característica de sua estrutura eletrônica. Já os materiais isolantes apresentam condutividade elétrica muito baixa (CALLISTER et al., 2010).

A condutividade elétrica está diretamente relacionada à largura da banda proibida de energia, denominada *band gap*. O *band gap* corresponde à faixa de energia na qual os elétrons não podem existir, sendo necessário fornecer uma energia mínima para que um elétron transite da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), como observado na Figura 2. Esse valor energético e a temperatura são determinantes para o comportamento elétrico do material, sendo que os condutores apresentam *band gap* muito pequeno ou inexistente (menor que 0,5 eV), os isolantes possuem *band gap* elevado (maior que 5 eV) e os semicondutores apresentam um *band gap* intermediário (entre 0,5 e 5 eV) específico de cada substância (CALLISTER et al., 2010).

Figura 2 - Diagrama de Bandas de um Material: Isolante, Semicondutor e Condutor



Fonte: Adaptada de Ameta et al. (2018)

Os materiais semicondutores podem ser utilizados como fotocatalisadores dependendo da sua estrutura eletrônica. Quando submetidos à radiação com energia igual ou superior à sua energia de *band gap*, ocorre a excitação de um elétron da BV para a BC, gerando um par elétron-buraco. Esse processo é viabilizado pela absorção de fótons de uma luz com comprimento de onda específico, cuja energia incidente supera ou iguala o valor do *band gap* do material. A presença desses pares elétron-buraco desencadeia as reações fotocatalíticas, uma vez que os elétrons excitados e os buracos gerados participam ativamente da degradação das espécies contaminantes presentes no meio reacional, promovendo sua mineralização parcial e transformação em subprodutos menos tóxicos (MOURÃO, 2009).

Os nanomateriais apresentam propriedades distintas quando comparados a materiais em escala micrométrica ou macroscópica (dimensões superiores a 10^{-6} m), principalmente em razão de seu tamanho inferior a 100 nm, o que implica elevada razão entre área superficial e volume. O uso de nanomateriais como fotocatalisadores apresenta diversas vantagens. A principal delas é a elevada razão entre área superficial e volume, que aumenta a quantidade de sítios ativos disponíveis para as reações fotocatalíticas. Essa característica favorece o contato entre o catalisador e os poluentes, promovendo maior eficiência na degradação. Além disso, muitos nanomateriais apresentam propriedades ópticas e eletrônicas modificadas, como o ajuste do *band gap*, o que possibilita maior absorção de luz em diferentes faixas do espectro eletromagnético. Essas propriedades também contribuem para a redução da taxa de recombinação dos pares elétron-buraco, aumentando a vida útil dos

portadores de carga e, conseqüentemente, a eficiência do processo (CHEN et al., 2021)

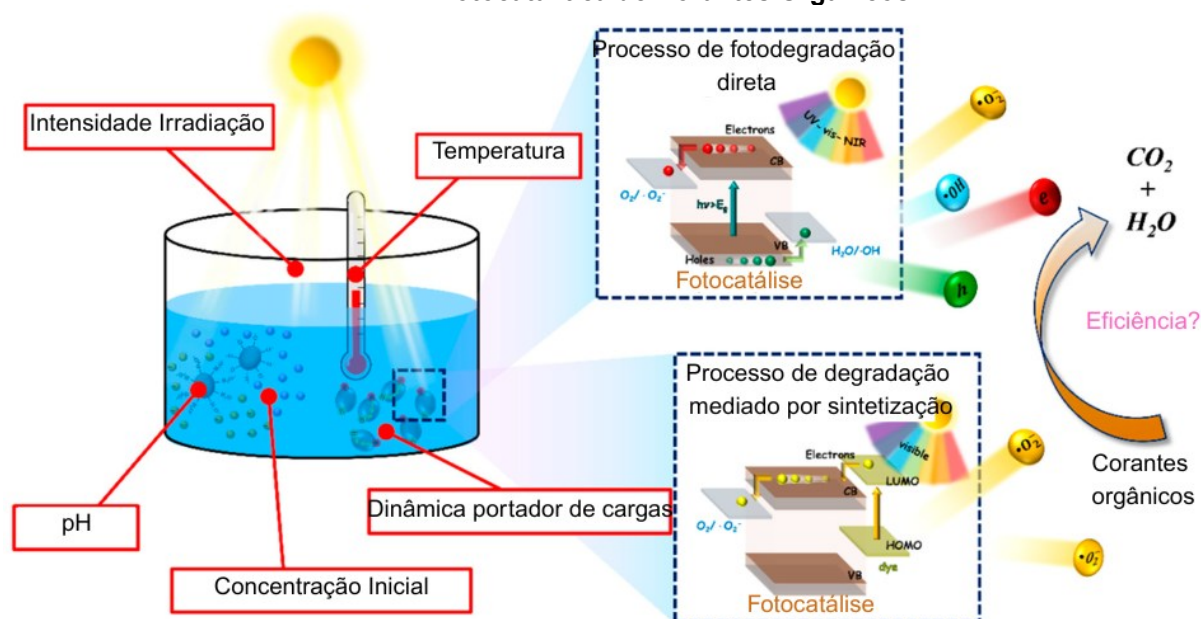
Segundo Chavali (2019), diversos tipos de nanomateriais têm sido aplicados na fotocatalise, com destaque para os óxidos metálicos, como TiO_2 , ZnO , SnO_2 , CeO_2 e Fe_2O_3 , devido à sua estabilidade química e capacidade de geração de espécies reativas. Além dos óxidos metálicos, nanocompósitos formados pela combinação de dois ou mais semicondutores também são amplamente estudados, pois promovem a separação eficiente dos portadores de carga. Outra classe relevante inclui os materiais dopados com metais ou não-metals, que têm o objetivo de ampliar a sensibilidade à luz visível. Materiais como nanotubos de carbono ou mesmo o óxido de grafeno também vêm sendo incorporados a sistemas fotocatalíticos por oferecerem alta condutividade e auxiliarem na migração dos elétrons gerados durante o processo fotocatalítico (AL-BURIAHI et al., 2022).

De acordo com Moya (2015), diversos parâmetros influenciam diretamente a eficiência do processo de fotodegradação. Dentre os mais relevantes, destacam-se:

- A concentração de espécies inorgânicas presentes no meio reacional;
- A concentração do fotocatalisador, que está relacionada à velocidade da reação;
- A concentração inicial do composto orgânico-alvo;
- A intensidade e o comprimento de onda da radiação incidente;
- Além do pH da solução, que pode afetar a atividade catalítica do sistema (RAFIQ et al., 2021).

Cada um desses fatores pode alterar significativamente a eficiência do processo, uma vez que estão diretamente ligados aos mecanismos envolvidos na fotodegradação de compostos orgânicos em águas residuais. A influência conjunta desses parâmetros pode ser visualizada por meio de representações esquemáticas, como apresentado na Figura 3, as quais ilustram o papel da intensidade de irradiação, temperatura, pH, concentração inicial e da dinâmica dos portadores eletrônicos (pares elétron–lacuna, e^-/h^+) no desempenho do processo fotocatalítico (RAFIQ et al., 2021).

Figura 3 - Representação Esquemática dos Fatores que Influenciam a Fotodegradação Fotocatalítica de Corantes Orgânicos



Fonte: Adaptada e traduzida de Rafiq et al. (2021).

A concentração inicial do corante é um dos fatores mais relevantes na eficiência dos processos fotocatalíticos. A fotodegradação ocorre prioritariamente na interface entre o corante e a superfície do fotocatalisador, sendo que apenas as moléculas efetivamente adsorvidas participam da reação. Quando a quantidade de corante na solução é elevada, há uma limitação na capacidade de adsorção do catalisador, o que reduz a taxa de degradação proporcional. Além disso, o excesso de corante pode bloquear os sítios ativos disponíveis, dificultando a formação de espécies reativas necessárias à oxidação dos poluentes. Assim, manter uma concentração equilibrada de corante é fundamental para otimizar o processo de fotodegradação (DANESHVAR et al., 2003).

A quantidade de fotocatalisador presente no meio reacional também exerce forte influência sobre a eficiência do processo. O aumento da concentração do catalisador proporciona um maior número de sítios ativos na superfície, o que favorece a formação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), responsáveis diretos pela degradação dos poluentes. Contudo, existe um limite para esse efeito: concentrações excessivas tornam a solução mais turva, o que dificulta a penetração da luz e reduz a ativação do

material semiconductor. Dessa forma, é necessário encontrar um ponto de equilíbrio na concentração do fotocatalisador, de modo a maximizar a geração de espécies reativas sem comprometer a transmissão da luz (COLEMAN et al., 2007).

A intensidade da luz incidente é um parâmetro essencial na fotocatalise, pois está diretamente relacionada à excitação dos elétrons do semiconductor. Quando a energia da radiação é igual ou superior à energia de *band gap* do material, ocorre a promoção de elétrons da banda de valência para a banda de condução, gerando pares elétron-buraco. Aumentos na intensidade da luz elevam a taxa de geração desses pares e podem ampliar a produção de espécies reativas. Entretanto, dependendo do regime de operação, pode haver limitação por recombinação dos portadores de carga, de modo que a relação entre intensidade luminosa e eficiência não é necessariamente linear. Assim, embora fontes de maior intensidade possam favorecer a taxa de fotodegradação, o ganho de desempenho depende das condições experimentais e da dinâmica de recombinação no sistema (VENKATACHALAM et al., 2007).

A eficiência da fotodegradação de moléculas orgânicas é significativamente influenciada pela temperatura do sistema. O aumento da temperatura favorece a formação de bolhas na solução, promovendo o aumento na geração de radicais livres, os quais são essenciais para a degradação dos poluentes. Além disso, a elevação térmica contribui para superar a recombinação dos pares elétron-buraco, aumentando a taxa de oxidação das moléculas orgânicas na interface do fotocatalisador (MOZIA et al., 2009; SOARES et al., 2007). Estudos realizados por Mozia et al. 2009 utilizando o corante Acid Red 18 evidenciaram um aumento na constante de velocidade da fotodegradação conforme a temperatura da reação se eleva. Soares et al. 2007 identificaram uma faixa ótima de temperatura operacional para a reação entre 40 e 50 °C, na qual a eficiência do processo é maximizada. Em temperaturas mais baixas, a etapa limitante do processo é a dessorção dos produtos formados, que ocorre de maneira mais lenta que a degradação superficial e a adsorção dos reagentes. Por outro lado, ao se aumentar a temperatura, a etapa limitante torna-se a adsorção do corante no fotocatalisador, devido à redução da capacidade adsortiva, influenciada pela interação com o oxigênio dissolvido e os compostos orgânicos presentes (Zhou & Ray, 2003).

O pH da solução é outro fator determinante nos processos de degradação fotocatalítica, especialmente na remoção de corantes, pois influencia diretamente a taxa das reações envolvidas. Isso ocorre porque a carga superficial do fotocatalisador é sensível ao pH do meio, o que afeta a adsorção das moléculas de corante na superfície do semiconductor. Além disso, o pH interfere nas características de carga dos próprios poluentes, que muitas vezes não apresentam caráter neutro em soluções industriais. Assim, a interação entre o poluente e o fotocatalisador pode ser favorecida ou prejudicada, dependendo das condições do sistema. (FOX & DULAY, 1993).

2.4 Cinética das Reações

A cinética de reações estuda a velocidade de reações químicas analisando a taxa de variação da concentração de reagentes em função do tempo. No contexto da fotocatalise, a cinética é utilizada para otimizar a degradação de poluentes orgânicos em efluentes industriais. A taxa de reação em um processo fotocatalítico segue a cinética de primeira ordem, variando a sua velocidade decorrente da variação da intensidade luminosa em uma relação não linear (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

Na fotocatalise heterogênea, as reações dependem da interação entre uma interface na fase líquida com a fase sólida, o que torna a cinética dependente do processo de adsorção e excitação luminosa. A partir desse processo de excitação e degradação dos poluentes, é possível medir a influência de fatores, através da variação da absorvância, a concentração em função do tempo (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

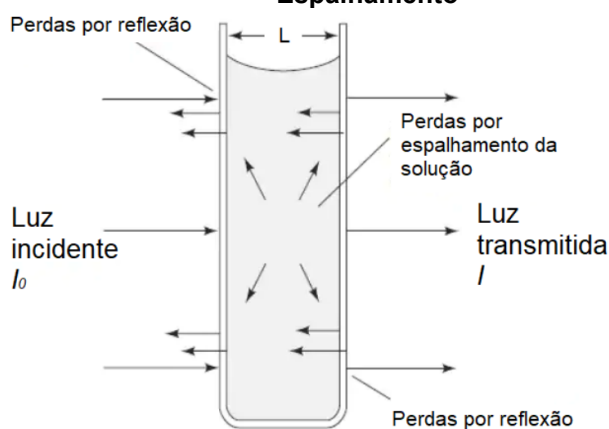
A fotocatalise heterogênea pode ser calculada por meio da equação de Beer-Lambert (DELGADO, 2022) que permite quantificar a concentração de um poluente ao transmitir uma luz pela solução. Essa equação é utilizada para medir o comportamento da degradação de corantes orgânicos ao longo do tempo. Por meio da incidência de uma luz com comprimento de onda específico, uma parte da luz é absorvida e outra é transmitida dependendo da concentração de corante que tem na solução. Dessa forma, é possível calcular a variação da concentração de um reagente a partir da variação da absorvância que esse corante sofre ao ser degradado (PENG et al., 2023).

Essa relação pode ser representada pela Equação 1:

$$A(\lambda) = \text{Log}_{10} \left(\frac{I(\lambda)}{I_0} \right) \quad \text{eq.(1)}$$

onde a absorvância $A(\lambda)$ de uma solução está relacionada à razão entre a intensidade da radiação incidente $I(\lambda)$ e a intensidade da radiação transmitida I_0 em um determinado comprimento de onda específico como mostrado na Figura 4.

Figura 4 - Modelo Esquemático da Interação Luz-Solução com Perdas Ópticas por Reflexão e Espalhamento



Fonte: MACHADO (2021).

A absorvância também pode ser expressa pelo produto entre o coeficiente de absorvidade molar do corante ϵ ($\text{L.g}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), o caminho óptico da célula L (cm) e a concentração da solução C (g.L^{-1}), segundo a expressão:

$$A = \epsilon \cdot L \cdot C \quad \text{eq.(2)}$$

A análise cinética utiliza o logaritmo da razão entre a concentração residual C e a inicial C_0 , para modelar a degradação. A equação de Beer-Lambert permite converter a variação da absorvância em variação da concentração, determinando a velocidade de reação.

A eficiência da degradação fotocatalítica η pode ser calculada pelo percentual de remoção do poluente, calculado como:

$$\eta = \frac{(C_o - C)}{C_o} \times 100\% \quad \text{eq.(3)}$$

A taxa de variação da degradação do percentual da concentração C_p pode ser obtida a partir de uma adaptação da Equação 3, conforme descrito a seguir:

$$C_p = \frac{C_t}{C_o} \times 100\% \quad \text{eq.(4)}$$

sendo, C_t a concentração em função do tempo e C_o a concentração inicial.

2.5 O Modelo Cinético de Pseudo-Ordem

A análise cinética é utilizada para descrever a variação da concentração de um composto orgânico durante a fotodegradação em solução. Entre os modelos empregados para essa finalidade está o modelo cinético de pseudo-ordem (FOX & DULAY, 1993; TRAN et al., 2023), que considera que a principal variável que se altera ao longo do processo é a concentração do poluente no meio. Outros fatores presentes no sistema fotocatalítico ficam incorporados à constante cinética aparente.

Para um corante de concentração C_p , a taxa de degradação pode ser escrita da seguinte forma:

$$-\frac{dC_p}{dt} = k_n C_p^n \quad \text{eq.(5)}$$

onde k_n é a constante cinética e n representa a ordem aparente da reação, usualmente restrita ao intervalo de 0 a 2 (TRAN et al., 2023).

A aplicação mais recorrente desse modelo ocorre quando $n = 1$, resultando na forma conhecida como cinética de pseudo-primeira ordem. Esse caso é observado quando a concentração inicial do composto orgânico é baixa ou quando o processo é limitado pela disponibilidade do próprio substrato na interface do catalisador.

Assumindo $n = 1$, a equação diferencial fica:

$$-\frac{dC_P}{dt} = k_1 C_P \quad \text{eq.(6)}$$

A integração entre $C_{P,0}$ e $C_P(t)$ produz a solução:

$$C_P = C_{P,0} \exp(-k_1 t) \quad \text{eq.(7)}$$

Essa expressão mostra que a concentração do poluente diminui com comportamento exponencial ao longo do tempo. Para análise experimental, costuma-se aplicar logaritmo natural, resultando em:

$$\ln\left(\frac{C_P}{C_{P,0}}\right) = -k_1 t \quad \text{eq.(8)}$$

Quando os valores experimentais de $\ln(C_P/C_{P,0})$ são representados em função do tempo, uma linha reta é obtida. O coeficiente angular dessa linha corresponde a $-k_1$.

3 METODOLOGIA

Neste capítulo são descritos os materiais empregados e os métodos adotados no desenvolvimento do sistema de fotocatalise, o *MicroPhotoReact* (MPR). Também são apresentados os procedimentos utilizados para a caracterização do processo de fotodegradação dos corantes orgânicos selecionados e as etapas experimentais realizadas para validação do MPR. A metodologia foi organizada em seções que abrangem a descrição dos reagentes, o desenvolvimento do MPR, o preparo das soluções, as condições experimentais e os procedimentos de análise dos resultados.

3.1 Materiais

Para a realização dos testes de fotodegradação foram selecionados três corantes orgânicos amplamente utilizados na literatura, juntamente com um fotocatalisador de referência. Os Padrões Analíticos (P.A.) Azul de Metileno (AM), Verde de Bromocresol (VB) e Rodamina B (RB) foram adquiridos da empresa Neon

Comercial. O dióxido de titânio em padrão analítico, utilizado como fotocatalisador, foi obtido da empresa Sigma-Aldrich. Os corantes e o fotocatalisador foram adquiridos por meio do Edital 3k PROPPG 07/2024. A água deionizada utilizada no preparo das soluções foi adquirida da empresa Cloroquímica (Curitiba-PR).

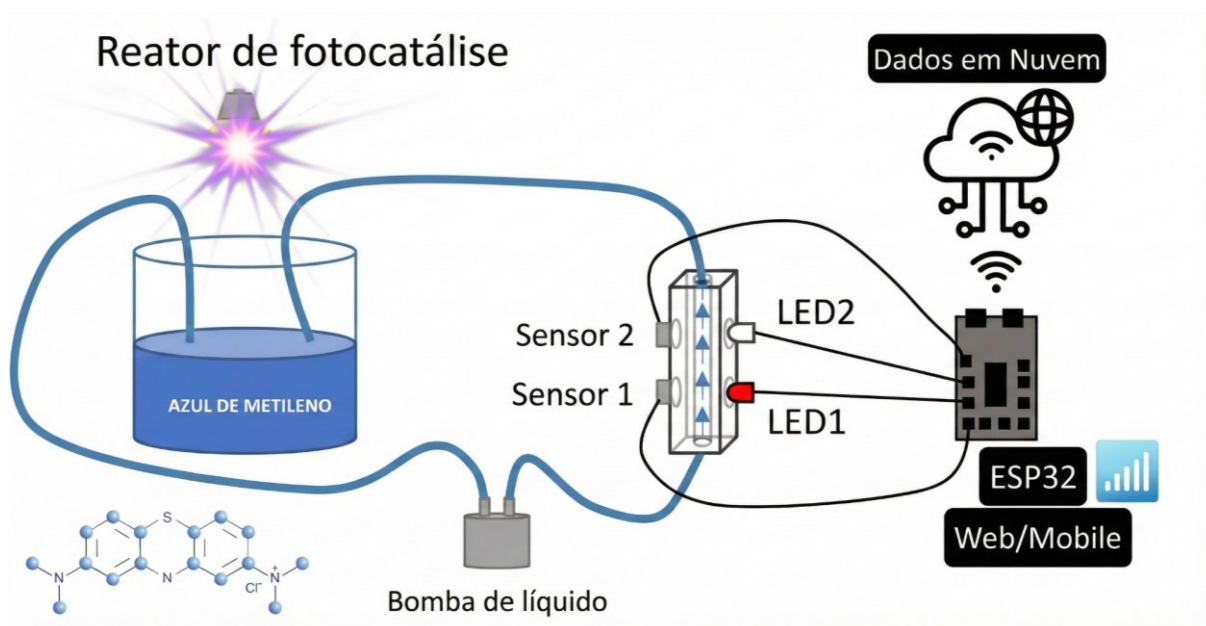
3.2 Desenvolvimento do *MicroPhotoReact*

O *MicroPhotoReact* foi desenvolvido com o objetivo de caracterizar o processo de fotodegradação de corantes orgânicos em meio aquoso. O sistema foi projetado a partir de componentes comerciais e estruturado em duas unidades principais: o reator e a célula de fluxo (*flow cell*).

O reator foi constituído por uma lâmpada de comprimento de onda específico, responsável por promover a degradação dos corantes em solução. A *flow cell* foi elaborada para a aquisição, cálculo e armazenamento dos dados referentes à degradação dos corantes, funcionando como módulo de monitoramento óptico do sistema.

O funcionamento do MPR baseia-se no fluxo contínuo de uma solução contendo o corante em estudo, submetida ao processo de fotodegradação. A solução é bombeada por meio de uma bomba de líquidos através de um circuito fechado de mangueiras que inclui a *flow cell*. O princípio de operação da *flow cell* está baseado na absorbância, em que a taxa de degradação é determinada pela emissão de luz em comprimento de onda próximo ao pico de absorbância do corante selecionado. O microcontrolador foi programado para capturar os sinais provenientes dos sensores ópticos, processar os dados e enviá-los para armazenamento em nuvem. A Figura 5 apresenta o esquema geral de funcionamento do sistema.

Figura 5 - Funcionamento do Micro Reator de Fotocatálise, *MicroPhotoReact* (MPR)

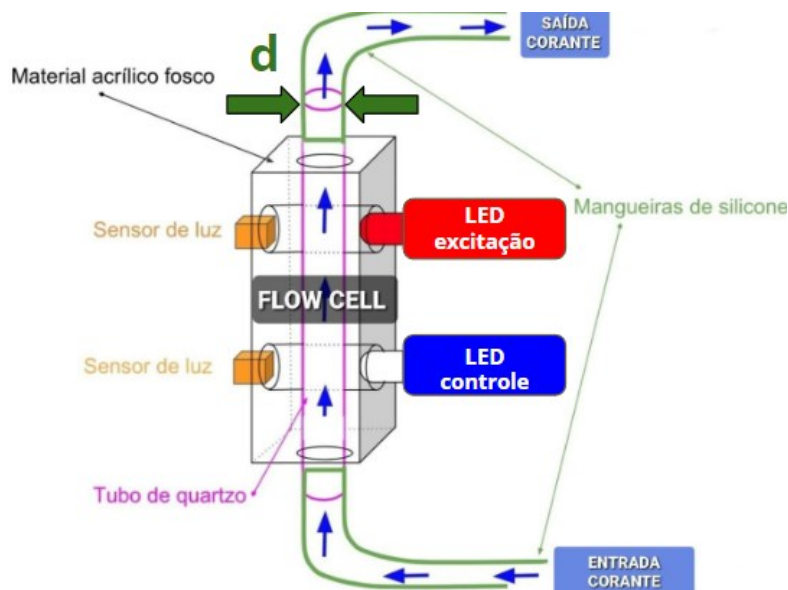


Fonte: Adaptado de Barroso (2018)

A *flow cell* contém dois LEDs e dois sensores de luz, montados em uma cápsula que impossibilita a passagem da luz do ambiente como mostrado na Figura 6. O LED 1 (excitação) emite no comprimento de onda do pico de maior absorbância do corante selecionado permitindo a estimativa da taxa de degradação. O LED 2 (controle) fornece sinal de referência para registro de variações de tensão e luminosidade não associadas à fotodegradação. Os sensores de luz (sensor 1 e sensor 2) recebem a intensidade de luz que atravessa a *flow cell* gerada por cada LED (LED 1 e LED 2), e o microcontrolador registra as leituras no sensor 1 e sensor 2 de forma alternada a fim de evitar sobreposição de sinais.

No interior da *flow cell* está instalado um tubo de vidro ou quartzo, por onde circula a solução com fluxo constante. O caminho óptico do sistema corresponde ao diâmetro interno do tubo e é utilizado no cálculo da absorbância conforme a lei de Beer–Lambert.

Figura 6 - Funcionamento da *Flow Cell*



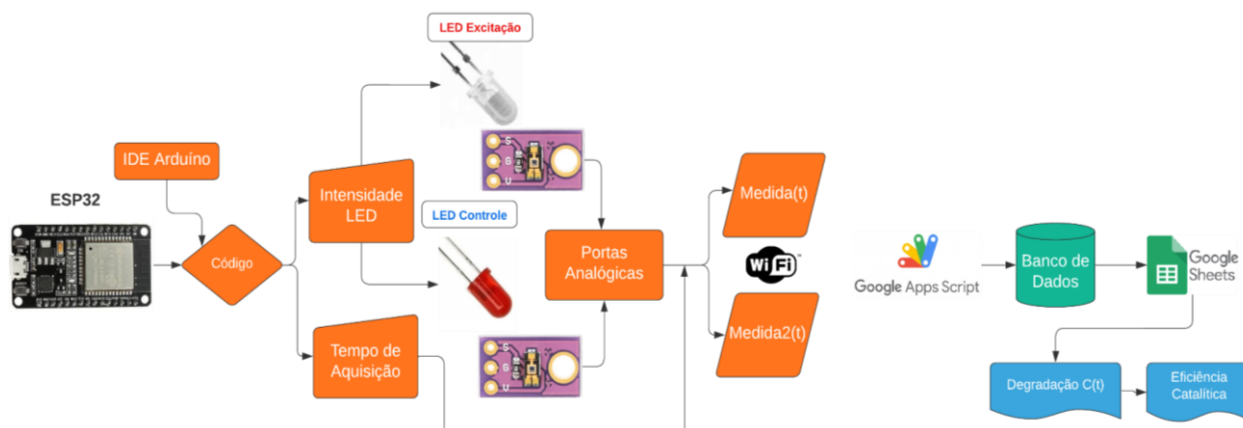
Fonte: Adaptada de Barroso (2018)

Como fonte de interrogação, foram adquiridos LEDs de alto brilho selecionados de acordo com o comprimento de onda correspondente à máxima absorbância de cada corante.

3.2.1 Primeiro Protótipo

O primeiro protótipo da *flow cell* foi desenvolvido em 2022 com a finalidade de verificar a viabilidade da aquisição de dados em tempo real (BARROSO, 2018). Foram utilizados dois LEDs de alto brilho (um vermelho e um verde) e dois sensores de luz TEMT6000. O LED vermelho atuou como LED de excitação, responsável pela interação com o corante, enquanto o LED verde foi utilizado como LED de controle, destinado ao registro de variações de tensão e luminosidade não diretamente relacionadas ao processo de fotodegradação. Esses sensores captam os sinais luminosos e enviam os dados para a nuvem, sendo registrados no *Google Planilhas* por meio de um script do *Google Apps Script* integrado à comunicação estabelecida com o *Arduino IDE* como mostrado na Figura 7.

Figura 7 - Diagrama em Blocos do Funcionamento do MPR



Fonte: Autoria Própria (2025)

O sensor de luz TEMT6000 é um módulo de detecção de luminosidade ambiente que opera em uma faixa de alimentação de 3,3 V a 5,5 V. A sua saída é analógica, variando de 0 V a 5 V quando alimentado com 5 V, de forma proporcional à intensidade de luz incidente. O sensor é capaz de detectar níveis de iluminação entre 1 e 5000 lux.

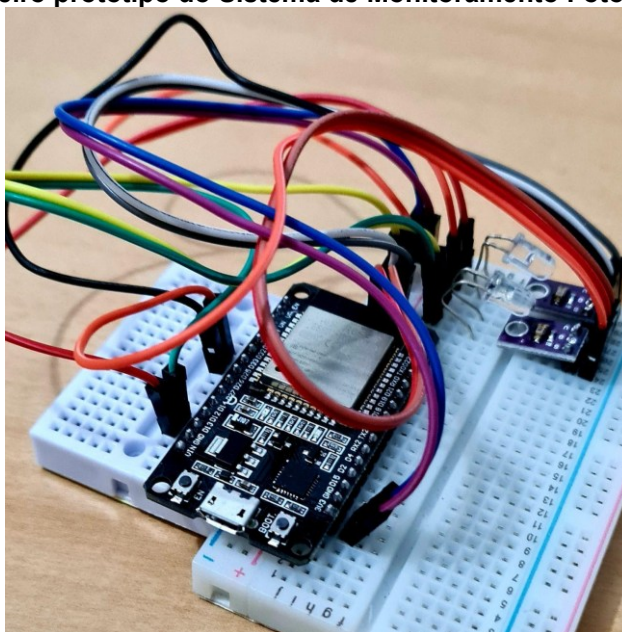
Em termos de sensibilidade, o TEMT6000 é formado por um fototransistor do tipo NPN, que a partir de uma luz incidente gera uma corrente de base que modula a corrente de coletor para o emissor. A sensibilidade típica de saída do dispositivo pode chegar a aproximadamente $1,5 \mu\text{A}$ por lux e ele pode operar em temperatura entre -40 e $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

Quanto à conversão da luz para corrente, a operação do fototransistor consiste em quanto mais intensa a luz, maior a corrente de base gerada e, conseqüentemente, maior a corrente de coletor, que é então convertida em tensão pela resistência de carga no circuito de saída.

Em termos de limitações, o TEMT6000 apresenta tempo de resposta mais lento comparado a fotodiodos rápidos, devido ao uso de transistor. Também pode saturar em níveis altos de iluminação, e a resolução depende diretamente da corrente de base e do ruído do circuito de leitura.

O processamento dos sinais e sua transmissão foram realizados por meio de um microcontrolador ESP32, que tem um processador dual-core, e dispõe de portas digitais e analógicas, além de interface de comunicação sem fio (Wi-Fi). O protótipo foi montado em uma *protoboard* utilizando conexões por *jumpers*. Os LEDs foram posicionados em frente aos sensores correspondentes, conforme ilustrado na Figura 8.

Figura 8 - Primeiro protótipo do Sistema de Monitoramento Fotocatalítico (2022)



Fonte: Autoria Própria (2025)

Para o desenvolvimento e monitoramento em tempo real do sistema de fotodegradação, foi projetado um sistema microcontrolado customizado, baseado em hardware de código aberto. A escolha dos componentes levou em consideração a necessidade de alta capacidade de processamento, integração de múltiplos sensores e conectividade sem fio (*Wi-Fi*) para o registro e armazenamento remoto de dados.

A unidade central de processamento e controle do sistema é o microcontrolador ESP32, que foi selecionado em detrimento de alternativas mais básicas (como o Arduino) devido à sua arquitetura avançada, conforme as especificações detalhadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Características do Microcontrolador ESP32 Empregado no Sistema do MPR

Características	ESP32
Chip Principal	Xtensa Dual-Core 32 bits (240MHz)
Memória Flash	4000kB
Conexão	USB/Serial/Bluetooth/Wifi
Portas Analógicas	15
Dimensões	55 x 28 x 13 mm

Fonte: Autoria Própria (2025)

Para enviar os dados obtidos pelos sensores para a nuvem, foi utilizado o *Arduino IDE* como ambiente de programação do ESP32. O microcontrolador sincronizava as leituras do TEMT6000 e as transmitia em tempo real via *Wi-Fi* para o *Google Planilhas*, utilizando um código desenvolvido no *Google Apps Script*. No *Arduino IDE*, o código estabelece a comunicação com o ESP32, enquanto o *Google Apps Script* recebe as requisições e atualiza a planilha criando e preenchendo linhas com os valores enviados. Esse processo permite o registro dos dados na planilha em intervalos de até 10 segundos.

3.2.2 Escolha dos Componentes Eletrônicos

A seleção dos componentes eletrônicos do *MicroPhotoReact* foi realizada considerando desempenho adequado ao experimento, simplicidade de integração e disponibilidade no mercado nacional, mantendo a proposta de um sistema portátil e de baixo custo.

O microcontrolador ESP32 foi adotado principalmente pela conectividade *Wi-Fi Integrada*, que permite comunicação sem fio com dispositivos móveis, facilitando o monitoramento dos dados em tempo real sem necessidade de conexão física com um computador. Além disso, sua capacidade de processamento e o número de entradas analógicas disponíveis são compatíveis com a aquisição dos sinais provenientes dos sensores ópticos, garantindo estabilidade nas leituras.

Para a detecção luminosa foi utilizado o sensor TEMT6000, escolhido pela acessibilidade, baixo custo e facilidade de implementação. O dispositivo apresenta sensibilidade espectral na faixa aproximada de 440 a 800 nm, cobrindo parte significativa do espectro visível, o que o torna adequado para aplicações de

monitoramento de intensidade luminosa em condições ambientais. Por possuir saída analógica direta e compatibilidade com níveis de tensão usuais do microcontrolador, sua integração ao circuito é simples, dispensando estágios adicionais complexos de condicionamento de sinal. Essa característica contribui para a reprodutibilidade do sistema e facilita futuras replicações do equipamento.

Os LEDs de 5 mm de alto brilho foram selecionados pois o comprimento de onda emitido é definido pelo próprio material semicondutor do diodo, não sendo necessário o uso de filtros ópticos para seleção espectral. Essa escolha reduz a complexidade do sistema óptico e evita perdas adicionais de intensidade luminosa. Foram utilizados LEDs nas cores vermelho, laranja e verde, cujos comprimentos de onda de emissão são compatíveis com os picos de máxima absorbância dos corantes estudados. O LED vermelho, com emissão central de aproximadamente 630 nm, foi empregado para o monitoramento do Azul de Metileno. O LED laranja, com emissão em torno de 600 a 605 nm, foi utilizado para o Verde de Bromocresol. O LED verde, com emissão aproximada entre 515 e 520 nm, foi aplicado na análise da Rodamina B. A emissão foi compatibilizada com os comprimentos de onda de maior absorbância determinados experimentalmente, garantindo a aplicação adequada da Lei de Beer-Lambert no monitoramento da concentração ao longo do tempo.

A bomba de 12 V foi utilizada para manter fluxo contínuo no interior da *flow cell*, assegurando homogeneidade da solução e evitando a sedimentação do fotocatalisador durante o experimento. A alimentação nessa faixa de tensão também facilita a aquisição de fontes compatíveis e garante torque suficiente para operação estável em regime contínuo.

3.2.3 Armazenamento de Dados

O microcontrolador ESP32 foi programado para transmitir em tempo real os dados obtidos pelos sensores para um sistema de armazenamento em nuvem. A cada medida, foram registrados os valores de tensão dos sensores correspondentes aos LEDs de excitação e de controle.

O armazenamento foi realizado na plataforma *Google Planilhas*, pela integração com sistemas externos e disponibilidade gratuita. A comunicação entre o microcontrolador e a planilha foi implementada por meio do *Google Apps Script*, que registra os parâmetros adquiridos: valores de tensão, tempo de leitura, intensidade inicial de luminosidade e número de medidas, e os enviava para a nuvem.

Esse procedimento permitiu validar os testes de forma contínua, eliminando a necessidade de tratamento manual dos dados.

3.2.4 Sistema de Fluxo

O sistema de bombeamento foi elaborado com o intuito de garantir a circulação contínua da solução de corante em um circuito fechado. Foram utilizadas mangueiras transparentes de plástico com 8 mm de diâmetro externo e 7 mm de diâmetro interno, conectadas a uma bomba de água alimentada por uma fonte de 12 V.

A bomba utilizada é uma mini-bomba de água com motor DC modelo RS-385, especificada pela fabricante com vazão mínima de 1,5 L/min e máxima de 2 L/min. A corrente de máxima eficiência é de aproximadamente 2 A, o que resulta em potência entre 5 W e 10 W, dependendo da tensão aplicada. A bomba opera com tensão nominal de 12 V, mas pode funcionar em uma faixa mais ampla de 9 V até 15 V, conforme indicado por fornecedores técnicos.

Sua construção combina componentes de metal e plástico, e o diâmetro de saída da tubulação é de cerca de 6 mm. A elevação máxima (head) vertical é de 3 metros, enquanto a sucção máxima chega a 2 metros. A vida útil estimada do dispositivo é de até 2 500 horas, operando com temperaturas da água de até 80 °C.

Figura 9 - Sistema de Fluxo Microcontrolado Conectado a Flow Cell



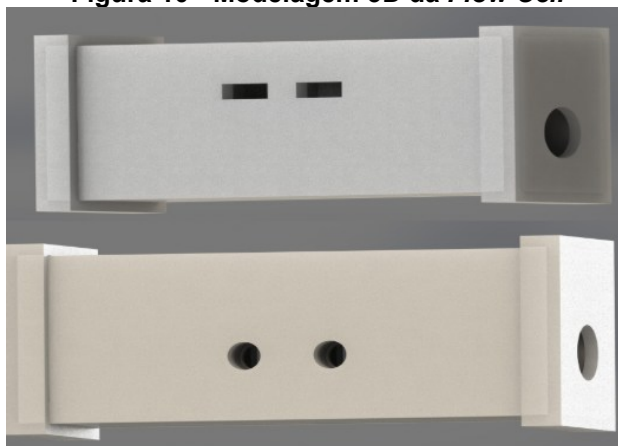
Fonte: A autoria Própria (2025)

A vazão foi monitorada por meio de um sensor de fluxo modelo YF-S401, resultando em um fluxo uniforme de aproximadamente 1,5 L/min. Para a passagem da solução pela *flow cell*, foi acoplado um tubo de vidro transparente de 7 mm, possibilitando a realização das medições.

3.2.5 Montagem da *flow cell*

A *flow cell* foi inicialmente modelada no *software SolidWorks* (Figura 10), considerando as dimensões necessárias para o posicionamento dos LEDs e sensores. O projeto permite que a cápsula seja acoplada ao tubo de vidro e removida para limpeza e reinstalação.

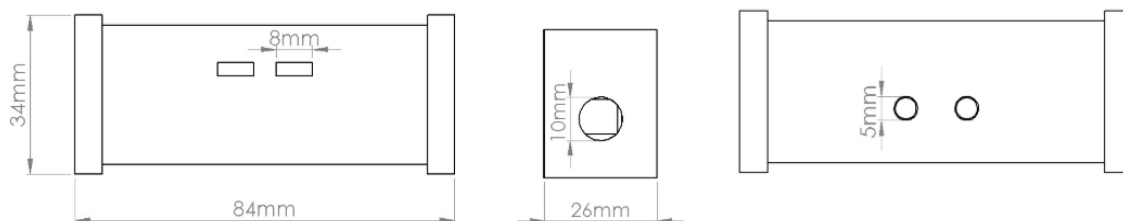
Figura 10 - Modelagem 3D da *Flow Cell*



Fonte: Autoria Própria (2025)

O modelo foi dimensionado para conter dois LEDs de alto brilho e dois sensores, restringindo a passagem de luz externa. Seu interior foi modelado a fim de acoplar o tubo de vidro para a realização das medições (Figura 11). A fabricação foi realizada em partes, utilizando impressão 3D em PLA (Ácido Poliláctico), o que facilitou a montagem do sistema.

Figura 11 - Dimensões da *Flow Cell*



Fonte: Autoria Própria (2025)

3.2.6 Reator de Fotocatálise

O reator de fotocatalise foi desenvolvido em chapa de aço, com aberturas para passagem das mangueiras e circulação da solução em um recipiente interno como mostrado na Figura 12. A fotodegradação foi realizada por meio de uma lâmpada germicida UV-C de 95 W, com luz de comprimento de onda de 254 nm. A câmara foi revestida internamente com papel alumínio, favorecendo a reflexão da radiação, e equipada com sistema de fechamento magnético para evitar a passagem de luz para o ambiente externo. Também foi instalado um sistema de ventilação com o objetivo

de manter a concentração de oxigênio no interior do reator, garantindo a continuidade do processo fotocatalítico.

Figura 12 - Sistema MPR: Fechado e Aberto

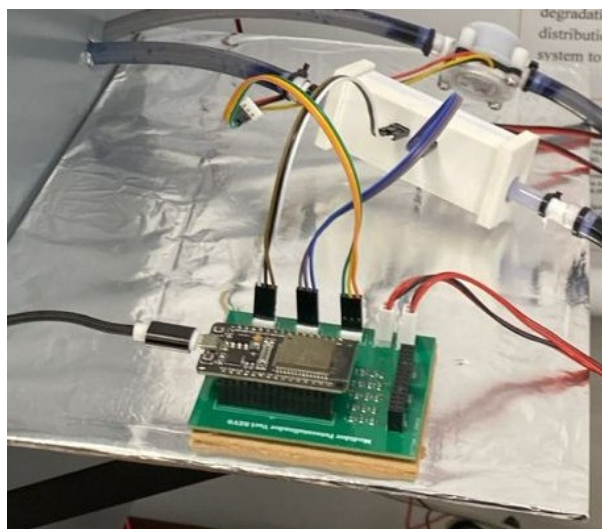


Fonte: Autoria Própria (2025)

Na lateral da câmara foi instalada uma plataforma para fixação da *flow cell* em conjunto com o sistema de processamento. Após a fase de testes com o protótipo, o sistema de controle foi aprimorado pela implementação definitiva do microcontrolador ESP32, em conjunto com uma Placa de Circuito Impresso (PCB) desenvolvida especificamente para a aplicação, com colaboração do estudante de Iniciação Científica, José Renan Holanda de Queiroz no processo de elaboração do circuito. Essa configuração permitiu maior estabilidade no processamento dos sinais e redução do ruído elétrico, além de garantir maior confiabilidade ao monitoramento do processo fotocatalítico (Figura 13).

Durante os experimentos, a posição da lâmpada UV e a geometria do reator foram mantidas constantes, buscando preservar a intensidade luminosa incidente sobre a solução ao longo de todas as medições.

Figura 13 - Sistema de Processamento de Dados e a *Flow Cell*



Fonte: Autoria Própria (2025)

O esquema da placa de circuito impresso foi desenvolvido utilizando o *software EasyEDA*.

3.3 Procedimentos Experimentais

Para a realização dos experimentos, foram conduzidos testes iniciais com o objetivo de verificar o funcionamento do sistema, ajustar a precisão das medições e efetuar a calibração por meio de um corante de referência. Para esse procedimento, utilizou-se o Azul de Metileno em solução aquosa na presença do dióxido de titânio como fotocatalisador, e os resultados foram comparados aos obtidos pela técnica de espectroscopia UV-Vis. A escolha do Azul de Metileno ocorreu em função de sua ampla utilização na literatura, de sua solubilidade em água e da rapidez de sua degradação em conjunto com o TiO_2 .

3.3.1 Preparação das amostras

A separação e preparo das amostras, inicialmente consistiu na realização de uma pesquisa para identificar os principais fatores que influenciam a fotodegradação dos corantes. Dessa forma, foi necessário adotar valores específicos de concentração, pH e temperatura nos ensaios utilizando o MPR.

Para a preparação das amostras, foram realizados testes com o objetivo de determinar os limites de detecção do sistema. Considerando que o sensor operava em uma faixa de 0 a 3,3 V, foram empregadas baixas concentrações de corante, pois altas concentrações reduzem excessivamente a transmitância, levando a leituras próximas de zero. A preparação consistiu inicialmente na separação dos corantes em P.A. e fotocatalisadores, seguida da medição de suas massas para posterior diluição em água deionizada. As massas foram medidas em uma balança de precisão (0,01 mg) modelo Marte AY220 e diluída as amostras em solução aquosa de 0,5 L, conforme os valores apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Concentração das Amostras de Corantes e Fotocatalisadores

Comparativo	Repetibilidade	Continuidade	Diferentes Corantes		
Concentração do AM (mg/L)	Concentração do AM (mg/L)	Concentração do AM (mg/L)	Corante	Concentração (mg/L)	
14	20	10	AM	20	
			VB	10	
			RB	10	
Concentração do TiO ₂ (mg/L)	Concentração do TiO ₂ (mg/L)			Fotocatalisador	Concentração (mg/L)
200	100			TiO ₂ (AM)	200
				TiO ₂ (VB)	150
				TiO ₂ (RB)	150

Fonte: Autoria Própria (2025)

Após a medição e separação, cada ensaio foi realizado em um béquer de 600 mL, contendo 500 mL de água deionizada, colocado sobre uma placa aquecedora para manter a temperatura constante (Figura 14).

Figura 14 - Preparação da Solução com Corante AM

Fonte: Autoria Própria (2025)

A temperatura foi elevada para aproximadamente 30 °C a fim de facilitar a dissolução do corante em meio aquoso. Em seguida, após a temperatura da reação diminuir até aproximadamente 20 °C, adicionou-se o fotocatalisador, e a solução foi submetida à agitação em mesa agitadora. Durante o teste, foi utilizado um termômetro químico para medir a temperatura inicial do corante pelo período de 5 minutos. Por fim, foi registrada a temperatura e o pH do sistema.

3.3.2 Calibração do MPR

Com o objetivo de realizar medições precisas, foi efetuada a calibração do sistema MPR utilizando o corante Azul de Metileno como padrão. O procedimento de calibração foi feito em um béquer contendo 1 litro de água deionizada. O MPR foi ajustado à tensão de saída do LED de modo que, na presença apenas de água, o sensor apresentasse uma tensão de saída de 3,3 V. A partir dessa condição inicial, a concentração da solução foi gradualmente aumentada em incrementos de 5 mg de Azul de Metileno, conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 - Concentração [C] do AM e Tensão Excitação Detectada na Calibração

C (mg/L)	Tensão Medida no Sensor (V)
5	3,15
10	2,38
15	1,84
20	1,28
25	0,82
30	0,60
Referência (Água)	3,3

Fonte: Autoria Própria (2025)

Com esses valores, foi feita a transformação da concentração em mol/L utilizando a massa molar do AM de 319,85 g/mol. A partir dessa transformação foi obtido o valor da absorvância em função da concentração conforme mostrado na Tabela 4.

Tabela 4 - Concentração [C] do AM e Absorvância do Teste Comparativo

C (mg/L)	Absorvância
5	0,02
10	0,14
15	0,25
20	0,41
25	0,60
30	0,74

Fonte: Autoria Própria (2025)

Na calibração do MPR, foram considerados os valores das concentrações iniciais de cada corante, associados ao coeficiente de absorvidade molar. Embora o caminho óptico não seja estritamente constante, devido à geometria do tubo e à divergência do feixe luminoso, esse aspecto não compromete as análises, uma vez que a principal variável de interesse é a taxa de variação da absorvância ao longo do tempo. Com base nesses dados, foi determinada a taxa de variação das amostras em função do tempo, por meio da normalização da absorvância. Os valores dos coeficientes de absorvidade molar das amostras estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Coeficientes de Absortividade Molar (CAM) dos Corantes Utilizados

Corante	CAM (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
Azul de Metileno (AM)	84000
Verde de Bromocresol (VB)	7490
Rodamina B (RB)	106000

Fonte: Autoria Própria (2025)

3.3.3 Comparativo do MPR

A validação do sistema foi realizada utilizando uma solução de Azul de Metileno (AM) em presença de dióxido de titânio (TiO₂) em água deionizada por meio de um ensaio comparativo. O objetivo foi empregar o corante como referência para comparar o desempenho do MPR com o espectrômetro UV-Vis e avaliar possíveis discrepâncias. Para esse ensaio, preparou-se uma solução contendo 14 mg/L de AM e 200 mg/L de TiO₂ em 1 L de água deionizada como descrito na Tabela 4. Após o preparo, a solução foi inserida no reator por um período de 60 minutos, sendo monitorada ao longo do tempo. A cada 10 minutos, retirou-se uma alíquota de 1,5 mL para análise no espectrômetro UV-Vis, com o intuito de determinar a absorbância e estabelecer um comparativo.

Como o sistema opera pela variação de tensão detectada pelo sensor, foi necessário realizar o tratamento dos dados para comparação com os resultados do UV-Vis. Para isso, ajustou-se a sensibilidade do LED de modo que a água deionizada representasse o valor de referência (*blank*) correspondente a 3,3 V. Nessa configuração, a adição do corante alterava a intensidade luminosa recebida pelo sensor. Dessa forma, a absorbância do sistema foi calculada a partir da equação de Beer–Lambert, adaptada para tensão:

$$A = \text{Log} \left(\frac{I}{I_0} \right) \rightarrow A = -\text{Log} \left(\frac{V}{V_0} \right) \quad \text{eq.(9)}$$

onde V representa a tensão medida e V₀ o valor de referência. Os valores obtidos encontram-se apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Tensão dos LEDs de Excitação na Calibração do MPR

Tempo (min)	Tensão (V)
0	1,02
10	1,31
20	1,51
30	1,68
40	1,83
50	1,95
60	2,04
Referência (Água)	2,62

Fonte: Autoria Própria (2025)

Para efeito de calibração, foi necessário normalizar a absorvância em relação ao ponto inicial. Considerou-se a concentração inicial e aplicou-se a equação de Beer-Lambert adaptada (9), permitindo calcular a absorvância correspondente e, a partir dela, obter os valores normalizados em função do tempo (Tabela 7).

Tabela 7 - Valores da Absorvância AM Captados pelo MPR

Tempo (min)	Absorvância
0	2,48
10	1,82
20	1,45
30	1,17
40	0,94
50	0,78
60	0,66

Fonte: Autoria Própria (2025)

No caso do espectrômetro UV-Vis, utilizou-se o equipamento *Ocean Optics*. As amostras foram analisadas tendo a água deionizada como referência, a fim de eliminar o fundo espectral e considerar apenas a absorvância do Azul de Metileno. As medições resultaram nos valores de absorvância apresentados abaixo na Tabela 8.

Tabela 8 - Valores de Absorbância AM Captados pelo UV-Vis

Tempo (min)	Absorbância
0	3,76
10	2,30
20	1,16
30	0,94
40	0,72
50	0,64
60	0,62

Fonte: Autoria Própria (2025)

Com o objetivo de linearizar o gráfico obtido a partir dos valores de absorbância detectados pelo MPR, foi realizada a calibração do sistema utilizando uma adaptação da equação de Beer–Lambert. Para relacionar a concentração do corante em função da absorbância, a equação foi expressa de forma linear, incluindo duas constantes de calibração, K_a e K_b , conforme descrito em:

$$C(t) = K_a \cdot A(t) + K_b \quad \text{eq.(10)}$$

onde $C(t)$ é a concentração em função do tempo e $A(t)$ é a absorbância medida.

A concentração também pode ser definida pela forma clássica da equação de Beer–Lambert:

$$C = \frac{A}{\epsilon \cdot l} \quad \text{eq.(11)}$$

Assim, a constante K_a foi definida como:

$$K_a = \frac{1}{\epsilon \cdot l} \quad \text{eq.(12)}$$

A constante K_3 , por sua vez, foi determinada a partir da variação da concentração em um intervalo de tempo específico. Para isso, compararam-se duas concentrações conhecidas CM_1 e CM_2 e suas respectivas absorbâncias A_1 e A_2 , utilizando a seguinte relação:

$$K_b = \frac{CM_1 - CM_2}{A_1 - A_2} \quad \text{eq.(13)}$$

Dessa forma, foi possível expressar a variação da concentração do corante em função do tempo a partir de uma relação linear, cujo coeficiente angular é K_a e o coeficiente linear é K_b . Esse procedimento permitiu calibrar os dados do MPR de modo a torná-los comparáveis aos valores obtidos por espectroscopia UV-Vis.

3.3.4 Fotodegradação dos Corantes

Com o sistema calibrado, realizou-se um teste inicial referente à fotodegradação do azul de metileno na ausência de fotocatalisador. O objetivo consistiu em avaliar a estabilidade do corante e verificar se ocorre degradação durante o processo de medição sem a presença de fotocatalisadores. Para esse procedimento, preparou-se uma solução contendo 10 mg de azul de metileno em 500 ml de água deionizada (Figura 15).

Figura 15 - Solução com Corante AM (Azul de Metileno) Sem Fotocatalisador



Fonte: Autoria Própria (2025)

A solução foi mantida a 30 °C e pH 6, sendo monitorada ao longo de 10 horas consecutivas. A taxa de degradação foi determinada em função do tempo.

Outro ensaio realizado corresponde ao teste de repetibilidade, cujo objetivo é verificar a consistência dos dados obtidos pelo MPR, utilizando a mesma concentração e repetindo o experimento três vezes. Para isso, empregou-se uma solução contendo 20 mg/L de AM e 100 mg/L de TiO_2 em 500 mL de água deionizada, durante um período de 30 minutos, conforme descrito na Tabela 2. A partir desse ensaio, os dados foram tratados e calculados a média e o desvio padrão dos resultados obtidos.

O cálculo da média foi feito através da equação:

$$\underline{V}_t = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} \quad \text{eq.(14)}$$

sendo \underline{V} a média das tensões a cada 5 minutos.

O desvio padrão foi calculado com base no valor da média sendo,

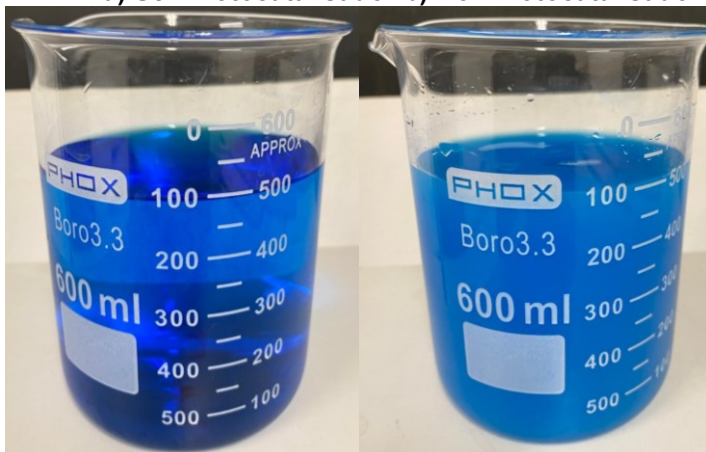
$$s_t = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^3 (V_i - \underline{V}_t)^2}{2}} \quad \text{eq.(15)}$$

no qual a s_t é o desvio padrão a cada 5 minutos.

Na sequência, foram realizados ensaios envolvendo a fotodegradação de três corantes distintos com o uso de fotocatalisadores: Azul de Metileno (AM), Verde de Nromocresol (VB) e Rodamina B (RB). Em função das diferenças de solubilidade em água, cada corante foi submetido a um procedimento específico a fim de verificar o funcionamento do MPR utilizando diferentes corantes e conseqüentemente diferentes LEDs.

Para o AM P.A., preparou-se uma solução em água deionizada na concentração de 20 mg/L, mantida a 30 °C por cinco minutos. Após a completa dissolução, aguardou-se a estabilização da temperatura de 22 °C e adicionou-se 200 mg/L de dióxido de titânio (Figura 16).

**Figura 16 - Solução com Corante AM (Azul de Metileno), Antes da Degradação:
a) Sem Fotocatalisador b) Com Fotocatalisador TiO₂**



Fonte: Aatoria Própria (2025)

Em seguida, o pH foi monitorado por cinco minutos e a solução transferida para o reator de fotocatalise.

O segundo ensaio foi realizado com Verde de Bromocresol P.A., cuja solubilidade em água é inferior à do azul de metileno. Nesse caso, a solução foi preparada a 40 °C, utilizando-se a concentração de 10 mg/L como mostrado na Tabela 4. Após a estabilização da temperatura entre 20 °C e 25 °C, adicionou-se 150 mg/L de dióxido de titânio e prosseguiu-se com as medições de degradação. O pH do corante foi monitorado pelo período de 5 minutos (Figura 17).

Figura 17 - Solução com Corante VB (Verde de Bromocresol) Antes da Degradação:
a) Sem Fotocatalisador b) Com Fotocatalisador TiO_2



Fonte: Autoria Própria (2025)

O último ensaio envolveu a Rodamina B P.A., que apresentou comportamento semelhante ao verde de bromocresol quanto à solubilidade. O preparo da solução foi realizado de forma análoga, utilizando-se a concentração de 10 mg/L. Após a estabilização, adicionou-se 150 mg de dióxido de titânio em solução aquosa de água deionizada como mostrado na Tabela 2. O pH foi medido durante 5 minutos após a solução (Figura 18).

Figura 18 - Solução com Corante RB (Rodamina B) Antes da Degradação:
a) Sem Fotocatalisador b) Com Fotocatalisador TiO_2



Fonte: Autoria Própria (2025)

Para cada ensaio, utilizou-se na célula de fluxo um LED com comprimento de onda próximo ao pico de absorção do corante correspondente. A seleção dos LEDs

foi realizada a partir dos dados de espectros de emissão e de absorção previamente obtidos.

A partir dos picos máximos de absorbância de cada corante, foram obtidos os valores de cada LED que corresponde a um valor de emissão próximo ao valor do pico de absorbância. Dessa forma foram selecionados um LED para cada corante conforme mostrado na Tabela 9.

Tabela 9 - Picos de Absorbância dos Corantes AM, RB e VB Medidos no UV-Vis

Corante	Comprimento de Onda (nm)	LED	Comprimento de Onda (nm)
Azul de Metileno	664	Vermelho	630
Rodamina B	554	Verde	522
Verde de Bromocresol	615	Laranja	612

Fonte: Autoria Própria (2025)

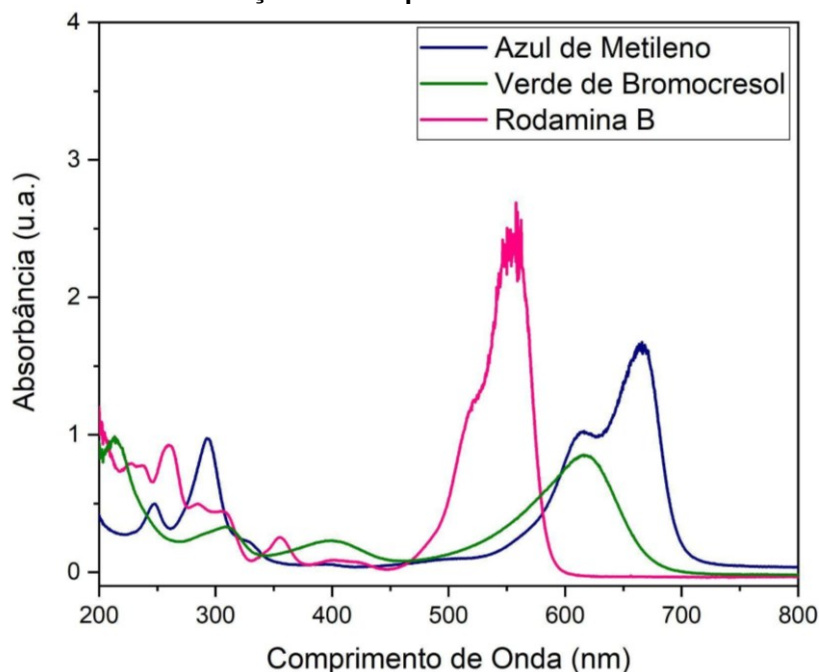
4 RESULTADOS e DISCUSSÕES

Nesta sessão serão apresentados os resultados experimentais obtidos por meio da medição da fotodegradação dos corantes orgânicos utilizando o sistema do MPR e o UV-Vis.

4.1 Definições do MPR

Para determinar os comprimentos de onda a fim de fazer a fotodegradação, realizou-se a caracterização de soluções contendo 10 mg/L de cada corante em água deionizada. A caracterização foi realizada com o uso de um espectrômetro *Ocean Optics* do laboratório FotoNanoBio, utilizando uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm, que forneceu os valores dos picos de absorbância apresentados na Figura

Figura 19 - Absorbância em Função do Comprimento de Onda dos Corantes Seleccionados



Fonte: Autoria Própria (2025)

A partir do pico de absorbância de cada corante, foi possível determinar o comprimento de onda correspondente à maior absorção, utilizado para a seleção dos LEDs. Com base nesses resultados, elaborou-se uma tabela com os valores de máxima absorbância de cada corante descritos na Tabela 10.

Tabela 10 - Comprimento de Onda dos LEDs de Excitação dos Corantes AM, VB e RB

Corante	LED Excitação(nm)
Azul de Metileno	664 ± 35
Verde de Bromocresol	615 ± 25
Rodamina B	554 ± 15

Fonte: Autoria Própria (2025)

Para a definição dos LEDs de excitação, os dispositivos foram inseridos no espectrômetro *Ocean Optics*, permitindo a determinação dos comprimentos de onda do pico de emissão de cada LED.

Foram utilizados LEDs de 5 mm nas oito cores empregadas no experimento. Cada LED opera em corrente direta típica de 20 mA e emissão espectral definida pelo fabricante. Os modelos adotados foram: LED infravermelho 940 nm, LED ultravioleta 395–400 nm (K1322), LED azul royal 452–455 nm (K1376), LED azul 460–465 nm

(K0741), LED verde ciano 500–505 nm (K2691), LED verde 515–520 nm (K0740), LED amarelo âmbar 585–590 nm (K0742), LED laranja 600–605 nm (K0743) e LED vermelho 620–630 nm (K0739). Esses valores de comprimento de onda correspondem às faixas centrais de emissão de cada LED e são compatíveis com os dados fornecidos em seus respectivos *datasheets* como descrito na Tabela 11. Todos os LEDs apresentam ângulo de emissão típico entre 20° e 30° e tensão direta na faixa usual para LEDs de 5 mm, variando entre 1,8 V e 3,4 V conforme a cor.

Tabela 11 - Comprimento de Onda de Emissão (λ_{em}) dos Outros LEDs

LED	λ_{em} (nm)
Infravermelho	942 \pm 30
Vermelho	630 \pm 10
Laranja	611 \pm 5
Amarelo Âmbar	594 \pm 5
Verde	522 \pm 5
Verde Ciano	502 \pm 5
Azul	461 \pm 5
Ultravioleta	404 \pm 5

Fonte: Autoria Própria (2025)

4.2 Testes do Protótipo

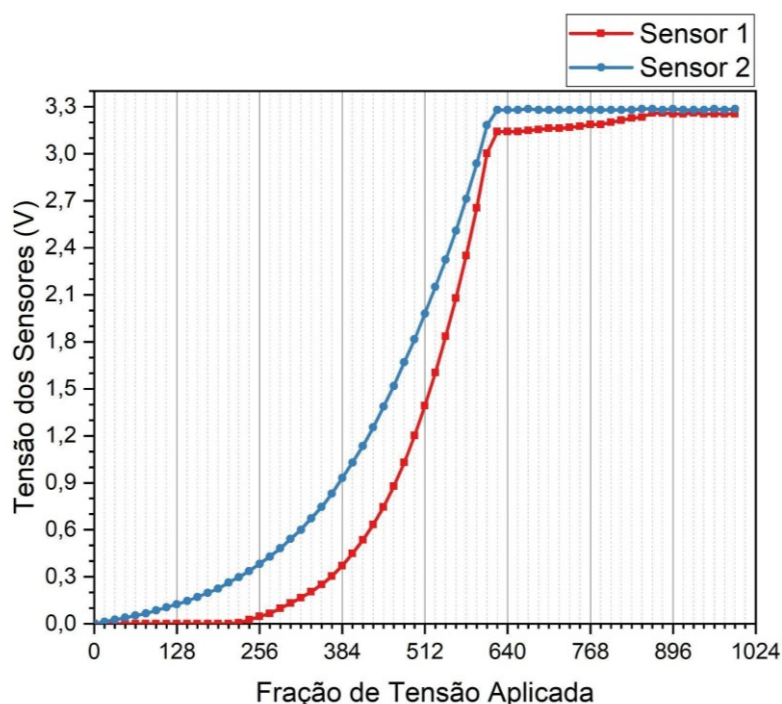
No *MicroPhotoReact*, foram realizados testes e calibrações com o objetivo de validar seu funcionamento. Dois ensaios foram conduzidos: o primeiro voltado ao aumento da precisão e o segundo à verificação da simultaneidade dos sensores.

No teste de precisão, o tempo de atraso (*delay*) entre as leituras, o *delay* de acionamento do LED e a quantidade de medições realizadas por cada sensor durante a irradiação foram variados e testados. O objetivo foi aumentar a confiabilidade das leituras, reduzindo o tempo de aquisição e determinando o número mínimo de medições necessárias.

Para esse ensaio, o código foi configurado para realizar uma variação linear do valor do sinal de largura de pulso (PWM) de tensão de entrada do LED de 0 a 1024 em incrementos de 2 (onde 1024 corresponde a 3,3V). O tempo de *delay* foi testado em 5, 10 e 15 ms, enquanto a quantidade de leituras foi ajustada em múltiplos de 5, sendo posteriormente calculada a média aritmética. O *delay* de acionamento do LED foi fixado em 100 ms. Os resultados indicaram que o valor mínimo de *delay* necessário

foi de 10 ms e que o número adequado de leituras correspondeu a 25 por medição. Esse comportamento foi observado tanto para o LED de controle quanto para o LED de excitação (Figura 20).

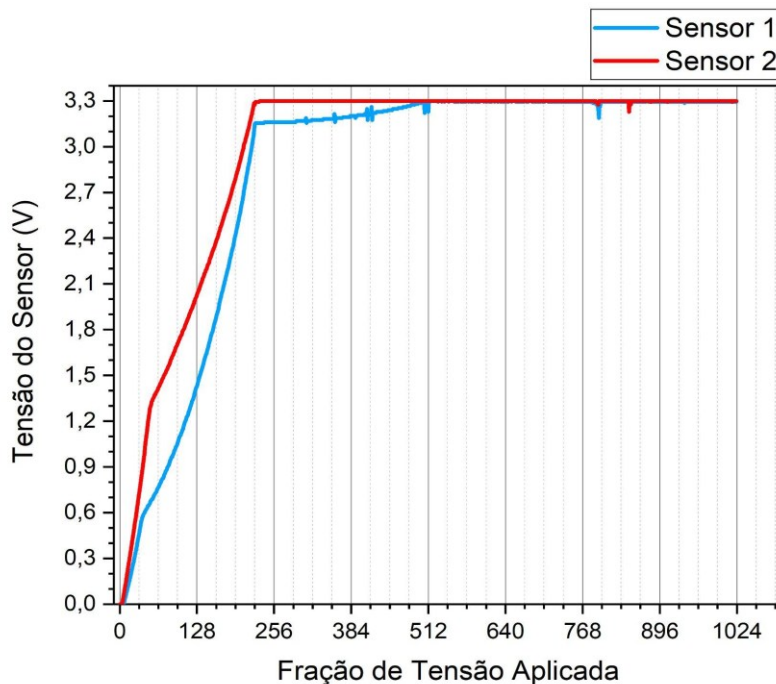
Figura 20 - Relação entre a Tensão de Saída dos Sensores (V) e a Fração Digital da Tensão Aplicada (0–1023), Considerando Atraso de Aquisição de 10 ms



Fonte: Autoria Própria (2025)

No teste de simultaneidade, utilizou-se um LED com comprimento de onda fixo de 630 nm, variando o valor de entrada do sinal de 0 a 1024 em incrementos de 1, configurado com modulação por PWM na faixa de 0 a 3,3 V (Figura 21). Nesse modo de operação, a tensão instantânea aplicada ao LED alterna entre 0 V e o valor máximo do microcontrolador, sendo a potência luminosa proporcional ao ciclo de trabalho (*duty-cycle*) do sinal PWM. No presente sistema, a frequência fundamental do PWM foi configurada em 1 kHz, o que corresponde a um período de 1 ms. Verificou-se que os valores obtidos pelo sensor 1 e pelo sensor 2 foram semelhantes, apresentando saturação quando atingiram 3,3 V (Figura 21).

Figura 21 - Comparação da Resposta Simultânea dos Sensores 1 e 2: Tensão de Saída (V) em Função da Fração Digital da Tensão Aplicada



Fonte: Autoria Própria (2025)

A curva obtida não apresenta uma relação linear única entre o sinal aplicado e a tensão medida pelo sensor, mas sim duas regiões aproximadamente lineares seguidas de uma região de saturação. Esse comportamento é esperado, pois tanto o LED quanto o fotossensor apresentam respostas não lineares. Além disso, diferenças espectrais entre os LEDs utilizados e a sensibilidade espectral do fotodetector contribuem para inclinações distintas nas curvas.

Após a calibração e validação, o sistema foi implementado em uma placa de circuito impresso, o que reduziu os ruídos provenientes de variações de tensão no circuito analógico e aumentou a precisão das medições.

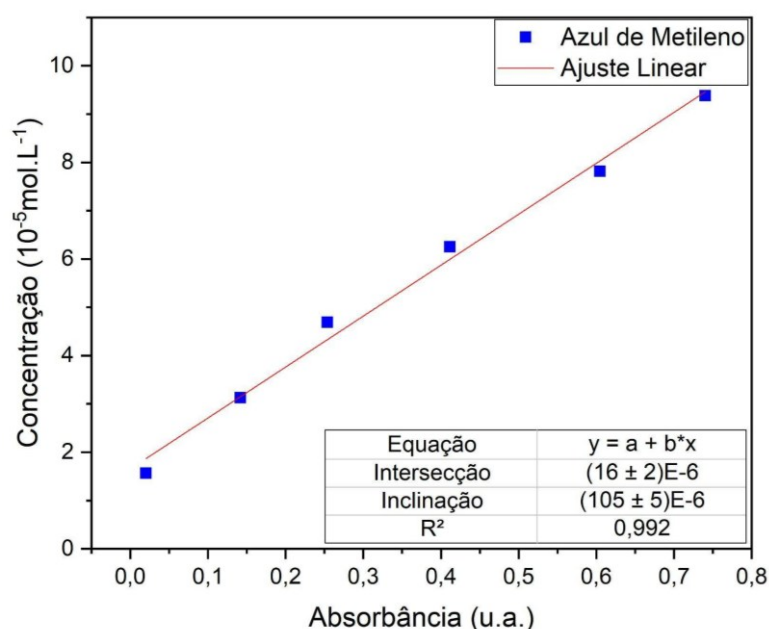
4.3 Calibração MPR

Para a realização de cada teste, foi realizada a calibração do MPR para cada corante analisado. Com base nos valores de tensão obtidos e nas respectivas concentrações iniciais, determinou-se a taxa de variação da concentração em função

da absorvância dos corantes. A partir dessa relação, foi realizado o ajuste linear dos dados experimentais, obtendo-se o coeficiente angular correspondente a cada corante. Essa constante foi determinada por meio do coeficiente K_a , conforme descrito na Equação 12. Assim, foi possível obter o valor de normalização da absorvância para cada corante.

No caso do azul de metileno, o coeficiente de normalização da absorvância foi calculado a partir dos valores de tensão apresentados na Tabela 3. Em seguida, foi determinado o valor da absorvância e ajustada uma reta, conforme ilustrado na Figura 22.

Figura 22 - Concentração do Corante Azul de Metileno em Função da Absorvância



Fonte: Autoria Própria (2025)

A partir do coeficiente angular obtido, determinou-se o coeficiente de normalização da absorvância do azul de metileno, cujo valor foi de 6,2 nas condições experimentais analisadas. Em seguida, os valores de absorvância da Tabela 3 foram multiplicados por esse coeficiente de normalização, possibilitando o cálculo da taxa de variação da concentração em função da absorvância.

Por meio dos diferentes testes realizados, observou-se que o comportamento do coeficiente angular da Equação 12 (K_b) apresentou variações em seus valores em

função do corante utilizado e da presença de impurezas no tubo de vidro da *flow cell*. Essas impurezas influenciaram a detecção da absorbância no sistema, ocasionando pequenas alterações nos resultados obtidos.

Esse mesmo procedimento foi repetido para todos os corantes, de modo a calibrar o MPR em cada situação experimental. Dessa forma, foi necessário realizar a calibração individualmente para cada corante e em cada nova condição de análise.

4.4 Análise Comparativa da Degradação do Corante Utilizando o Sistema MPR e Espectrofotometria UV-Vis

4.4.1 Resultados Comparativo MPR e UV-Vis

A fim de verificar o comportamento do *MicroPhotoReact*, foi realizado um teste comparativo com o espectrofotômetro UV-Vis. As amostras foram coletadas a cada 10 minutos, permitindo calcular a taxa de variação da absorbância durante a degradação do Azul de Metileno utilizando TiO_2 .

Durante a exposição por 60 minutos, a solução apresentou inicialmente coloração intensa em função da elevada concentração do corante. Ao longo do processo, ocorreu alteração gradual na coloração, perceptível visualmente, conforme apresentado na Figura 23.

Figura 23 - Degradação do Azul de Metileno em Função do Tempo de 0 a 60 minutos

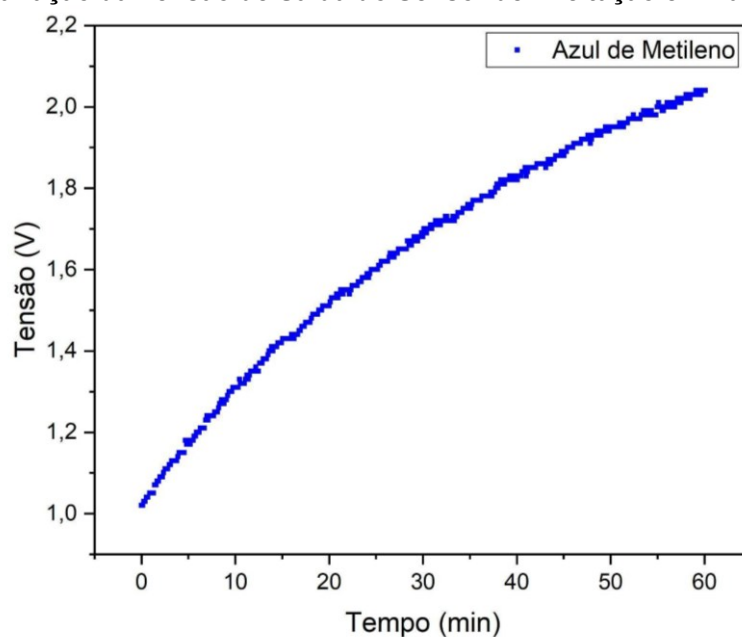


Fonte: Autoria Própria (2025)

No MPR, a tensão apresentou comportamento exponencial em função do tempo, variando de 1,02 V a 2,04 V no intervalo de duas horas, como mostrado na

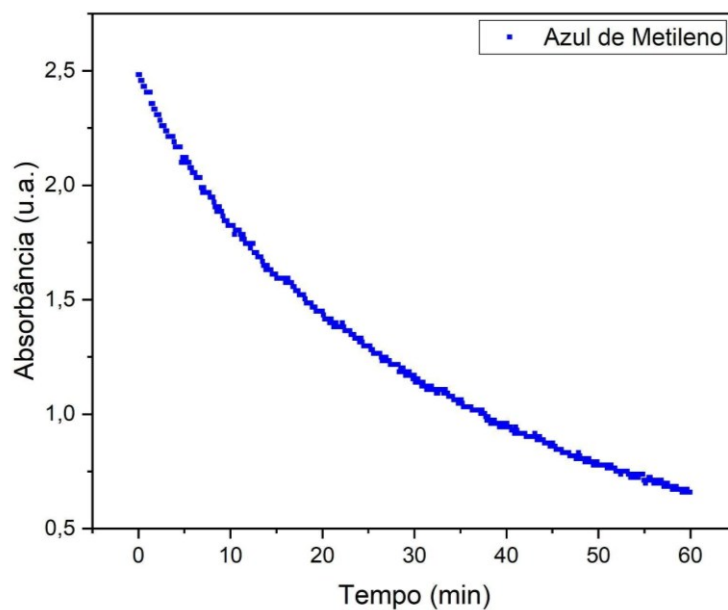
Tabela 2. Considerando a tensão de referência do sensor (2,62 V), foi possível obter um conjunto de aproximadamente 900 pontos, representados em uma curva crescente exponencial, que descreve a variação da tensão em função do tempo (Figura 24).

Figura 24 - Variação da Tensão de Saída do Sensor de Excitação em Função do Tempo



Fonte: Autoria Própria (2025)

Com a aplicação da equação de Beer–Lambert adaptada da Equação 9 e utilizando a concentração inicial medida, calculamos a variação da absorvância em função do tempo, conforme apresentado na Figura 25.

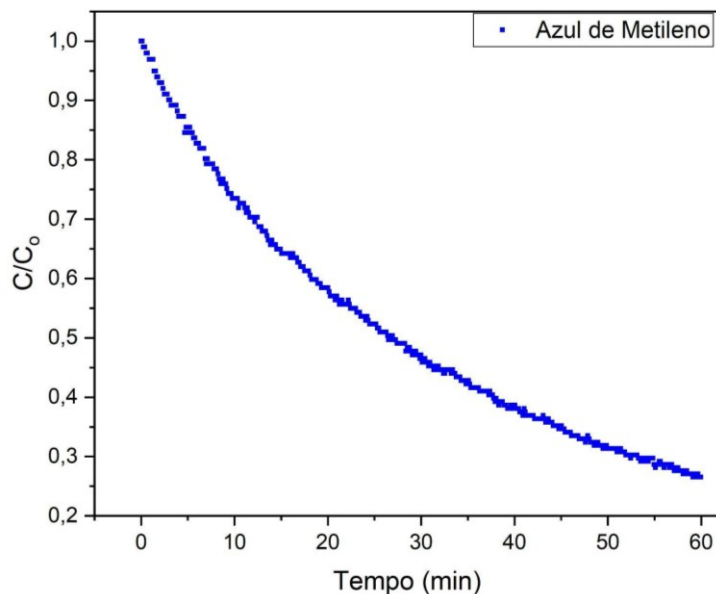
Figura 25 - Variação da Absorbância do Azul de Metileno em Função do Tempo

Fonte: Autoria Própria (2025)

A Figura 25 mostra que a absorbância diminui progressivamente ao longo do tempo, acompanhando a degradação do corante.

O gráfico da Figura 26 mostra as leituras de tensão obtidas pelo sensor óptico associado ao LED de excitação. As tensões foram convertidas em absorbância utilizando a relação logarítmica da Equação 1. Em seguida, a absorbância foi convertida em concentração por meio da curva de calibração previamente obtida (Figura 22). A concentração normalizada C/C_0 foi então representada em função do tempo.

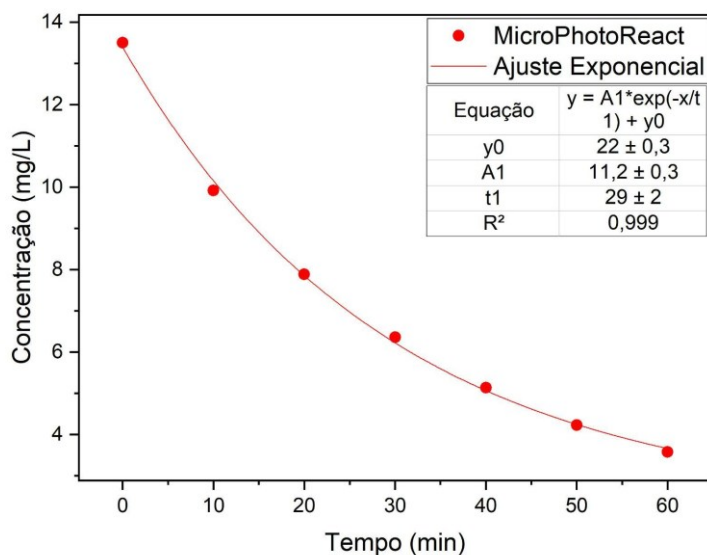
Figura 26 - Variação da Concentração do Azul de Metileno em Função do Tempo



Fonte: Autoria Própria (2025)

Para a comparação com o UV-Vis, foram selecionados pontos de tensão do MPR a cada 10 minutos (Figura 26), correspondentes aos instantes de retirada das alíquotas e plotados na Figura 27. Para isso, foi feita a análise exponencial do gráfico no qual foi obtido o valor de k_1 em relação ao t_1 obtido pela Equação 8.

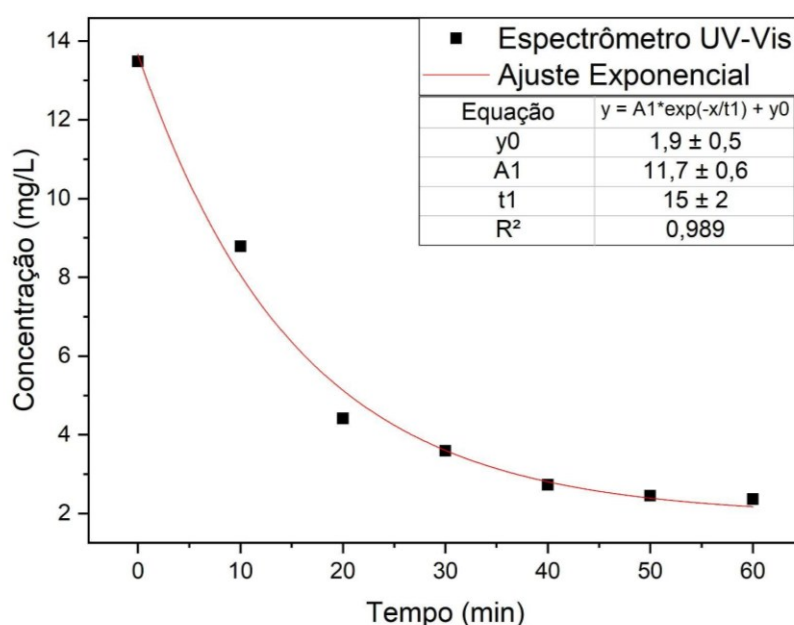
Figura 27 - Variação da Concentração do Azul de Metileno em Função do Tempo Obtida Utilizando o Sistema MPR



Fonte: Autoria Própria (2025)

As alíquotas foram analisadas pelo espectrômetro UV-Vis, totalizando 6 amostras, retiradas a cada 10 minutos, que demonstram a evolução da degradação em função do tempo. Utilizou-se os picos de absorbância no comprimento de onda descrito pela Tabela 9 de 664 nm de Azul de Metileno (Figura 28). Após isso foi feita também a análise exponencial do gráfico que gerou o valor de k_1 em função do t_1 de $0,034 \pm 0,002 \text{ min}^{-1}$.

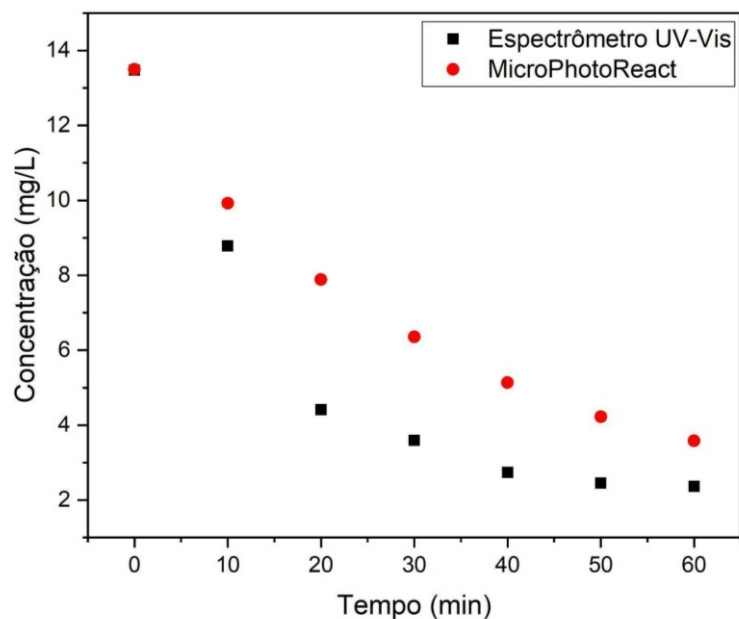
Figura 28 - Variação da Concentração do Azul de Metileno em Função do Tempo Obtida por Espectrofotometria UV-Vis



Fonte: Autoria Própria (2025)

A comparação entre os dois métodos está apresentada na Figura 29, que mostra a evolução da degradação em ambos os sistemas, bem como as diferenças entre os resultados experimentais. Foi realizado a análise exponencial do gráfico que gerou o valor de k_1 em função do t_1 de $0,065 \pm 0,009 \text{ min}^{-1}$.

Figura 29 - Comparativo entre a Concentração do Azul de Metileno em Função do Tempo Obtido pelo MPR e por Espectrofotometria UV-Vis



Fonte: Autoria Própria (2025)

Sabendo que a concentração inicial de AM no UV-Vis foi de aproximadamente $13,5 \text{ mg.L}^{-1}$ tanto no espectrômetro UV-Vis quanto no MPR, aplicou-se o ajuste exponencial a partir da Equação 7 a partir dos valores de t_1 calculados pela análise exponencial de decaimento presentes nos Figuras 27 e 28.

4.4.2 Discussão do Comparativo MPR e UV-Vis

Analisando o comportamento de degradação do corante AM medido no MPR e no espectrofotômetro UV-Vis, observa-se uma tendência semelhante entre os dois sistemas, embora exista uma diferença quantitativa relevante entre os valores obtidos. No MPR, com concentração inicial de aproximadamente 14 mg/L , após 1 hora a concentração do corante foi reduzida para $3,6 \text{ mg/L}$. No espectrofotômetro UV-Vis, a mesma concentração inicial variou para aproximadamente $2,4 \text{ mg/L}$. Nesse caso, o MPR apresentou uma taxa de degradação em relação à concentração inicial de cerca de 74%, enquanto o UV-Vis apresentou aproximadamente 83%, resultando em uma diferença próxima de 9% após 60 minutos.

Essa diferença não pode ser atribuída apenas a flutuações experimentais e deve ser analisada considerando as condições distintas de medição. O MPR opera

em tempo real e em regime de fluxo contínuo, no qual a bomba mantém a suspensão em circulação constante, reduzindo a sedimentação do fotocatalisador e mantendo a dispersão do TiO_2 relativamente homogênea durante todo o experimento. Já no procedimento adotado para o UV-Vis, as amostras foram retiradas do sistema e transportadas até outro campus da UTFPR para análise. Durante esse intervalo, pode ter ocorrido decantação parcial do material particulado e reorganização do equilíbrio entre espécies adsorvidas na superfície do catalisador e espécies dissolvidas na solução, alterando a concentração efetivamente medida. Além disso, a presença de TiO_2 em suspensão pode gerar efeitos de espalhamento de luz. No MPR esse efeito permanece constante ao longo da medição, enquanto no UV-Vis a eventual sedimentação antes da leitura pode reduzir a contribuição do espalhamento, resultando em valores de absorvância menores e concentrações aparentes mais baixas.

Também é necessário considerar a diferença conceitual entre os princípios de medição. No UV-Vis, a absorvância é obtida por meio de varredura espectral completa, permitindo a análise do perfil integral do pico de absorvância em função do comprimento de onda. Essa abordagem considera possíveis variações na largura de banda, assimetria ou deslocamentos espectrais que possam ocorrer ao longo da degradação. No MPR, a medição é realizada em um comprimento de onda fixo, centrado no máximo de absorvância do corante. Assim, o sistema monitora uma região pontual do espectro, correspondente a uma fração reduzida em relação à extensão total do pico observado no UV-Vis.

No caso específico do Azul de Metileno, deve-se ainda considerar que o corante apresenta mais de uma banda de absorção no espectro UV-Vis, com contribuições secundárias além do pico principal. Quando a análise é realizada por varredura espectral, essas bandas podem influenciar a forma global da curva e a distribuição da absorvância ao longo da largura do pico. No MPR, entretanto, a leitura corresponde apenas à intensidade em um ponto do espectro. Caso ocorram alterações relativas entre as bandas durante o processo de degradação, o valor medido no pico máximo pode não representar exatamente o comportamento global da área espectral observada no UV-Vis.

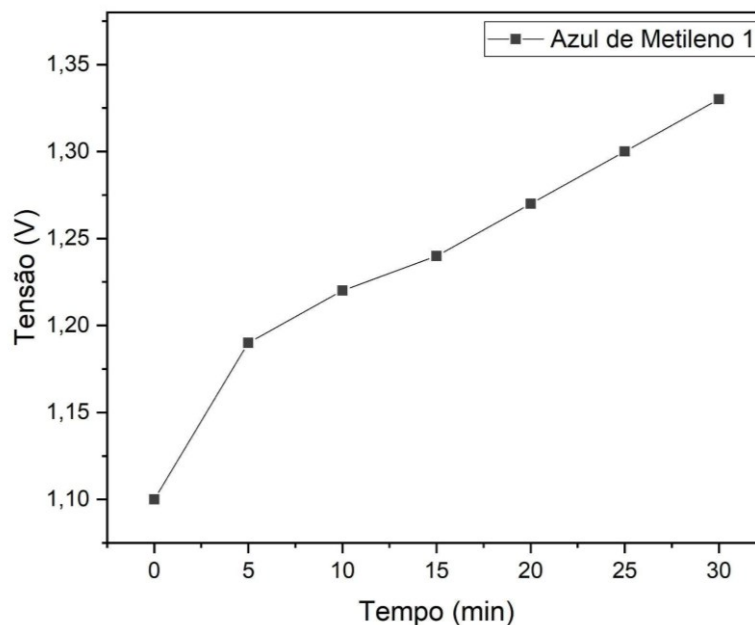
Dessa forma, a diferença observada entre os sistemas não invalida o método desenvolvido, mas evidencia que os dois arranjos experimentais operam sob condições físico-químicas distintas e princípios instrumentais diferentes. A concordância na tendência cinética confirma que o MPR reproduz adequadamente o comportamento da degradação, ainda que existam diferenças quantitativas associadas às condições de medição e à natureza espectral do corante.

4.5 Repetibilidade do MPR

4.5.1 Resultados Repetibilidade MPR

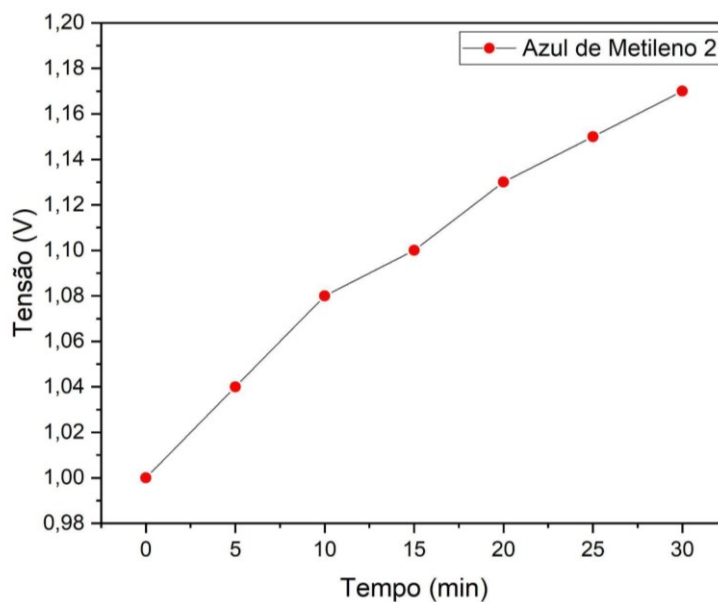
A fim de verificar a consistência dos resultados obtidos em medições repetidas sob as mesmas condições experimentais, um teste de repetibilidade foi realizado utilizando o corante AM em solução aquosa com o fotocatalisador TiO_2 , mantendo as mesmas concentrações em três repetições. Foram preparadas três amostras com concentração de 20 mg/L de AM e 100 mg/L de TiO_2 em água deionizada, como descrito na Tabela 2. Após a preparação e o tratamento, cada amostra foi submetida ao MPR por um período de 30 minutos, sendo obtidos pontos a cada 5 minutos. Dessa forma, foram gerados três gráficos de tensão correspondentes aos três ensaios, identificados como primeiro, segundo e terceiro.

No primeiro ensaio, a tensão variou entre 1,10 V e 1,33 V, conforme apresentado na Figura 30.

Figura 30 - Variação da Tensão no MPR em Função do Tempo para Azul de Metileno, Medida 1

Fonte: Autoria Própria (2025)

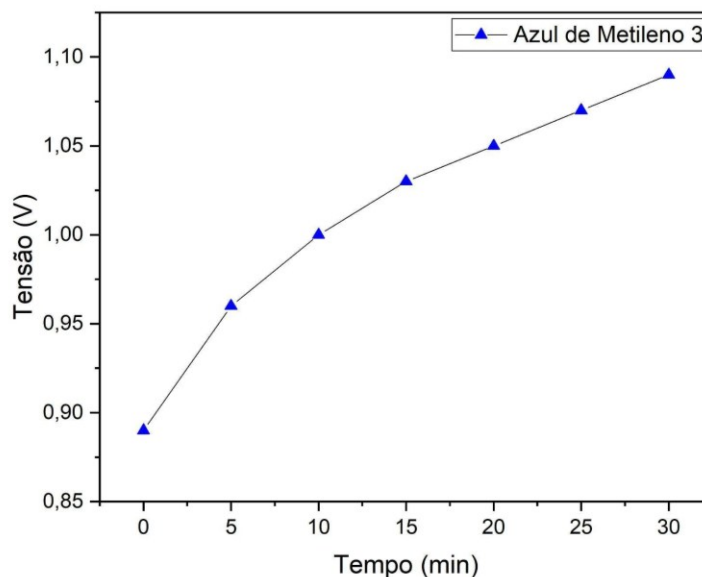
No segundo ensaio, a tensão variou de 1,00 V a aproximadamente 1,17 V, conforme apresentado na Figura 31.

Figura 31 - Variação da Tensão no MPR em Função do Tempo para Azul de Metileno, Medida 2

Fonte: Autoria Própria (2025)

No terceiro ensaio, a tensão variou de 0,89 V a 1,19 V durante o período de 30 minutos, como mostrado na Figura 32.

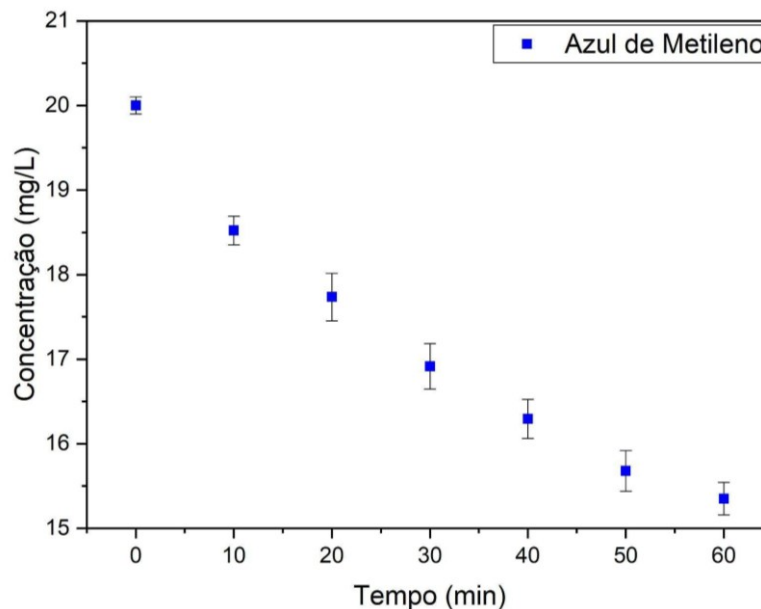
Figura 32 - Variação da Tensão no MPR em Função do Tempo para Azul de Metileno, Medida 3



Fonte: Autoria Própria (2025)

A partir da variação de tensão, foi determinada a variação da concentração do corante em função do tempo por meio da absorbância. Esse cálculo foi realizado para as três amostras, indicando taxas de degradação semelhantes.

A partir da Equação 14, foi calculada a média das concentrações entre os três pontos a cada intervalo de cinco minutos. A partir dessa média, foi determinado o desvio padrão correspondente a cada ponto utilizando a Equação 15, como apresentado na Figura 33. Os resultados demonstram um desvio padrão de aproximadamente $0,23 \text{ mg.L}^{-1}$ na concentração, o que corresponde a uma incerteza relativa de aproximadamente 2% em relação ao valor médio. Essa variação representa a dispersão dos resultados em torno da média e reflete a precisão do método de medição.

Figura 33 - Média das Medidas de Concentração do Azul de Metileno em Função do Tempo

Fonte: Autoria Própria (2025)

4.5.2 Discussão Repetibilidade MPR

Nos experimentos realizados para avaliar a repetibilidade do sistema, foram observados aspectos relevantes sobre o comportamento do MPR. O sistema foi capaz de detectar a degradação do corante com alta confiabilidade. Entretanto, à medida que a degradação do corante avançava e a concentração diminuía significativamente na solução, verificou-se um aumento no desvio associado às medidas em triplicata. Esse aumento está relacionado à limitação do sistema em detectar variações em baixas concentrações. Uma alternativa para atenuar essa limitação consiste na calibração da intensidade luminosa do LED de controle, de modo a ajustar sua intensidade para faixas de baixa concentração. Por outro lado, quando ocorre degradação de forma acelerada (alta intensidade UV ou alta concentração de catalisadores), a tensão do sensor TEMT6000 satura, tanto devido ao limite de detecção do próprio dispositivo (limitado pelo fototransistor NPN SMD1206) quanto da intensidade do LED, restringindo assim a capacidade de identificar taxas de degradação muito elevadas. Assim, o sistema demonstra maior precisão para

pequenas variações de concentração, enquanto concentrações reduzidas ou degradações muito intensas podem resultar em maior incerteza nos valores obtidos.

Outro aspecto observado refere-se ao comportamento da variação de tensão nos três ensaios. Foi identificada uma taxa média de variação de aproximadamente 0,25 V para a mesma concentração, mesma intensidade de luz e no mesmo intervalo de tempo. Contudo, essa variação ocorreu a partir de diferentes tensões iniciais, ainda que a concentração inicial das soluções fosse a mesma. Essa discrepância pode ser atribuída à presença de resíduos de corante aderidos ao tubo da *flow cell*, que reduziram gradualmente a passagem de luz ao longo das medições. Esse efeito pode ser mitigado por meio de uma rotina sistemática de limpeza do tubo de vidro da *flow cell*, evitando o acúmulo de corante em sua superfície.

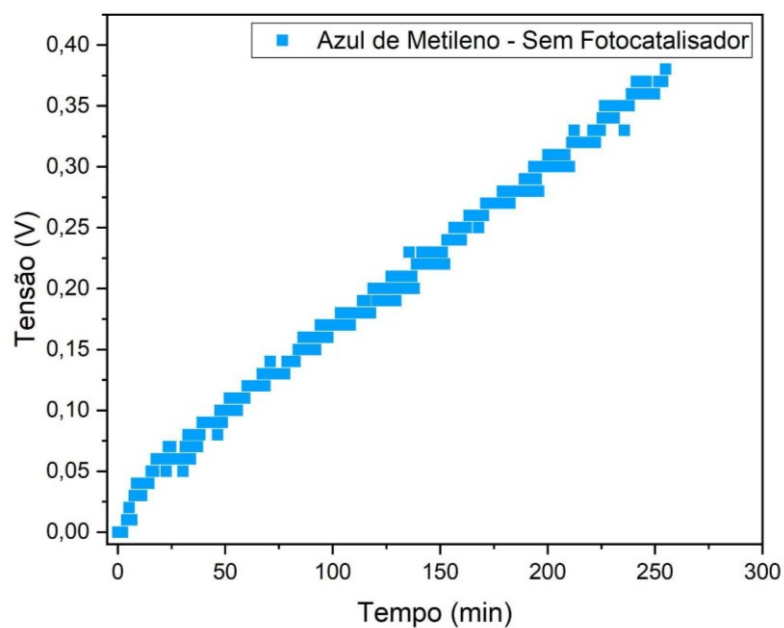
Dessa forma, os resultados indicam que a variável de maior relevância para o cálculo da concentração não é o valor absoluto da tensão inicial, mas sim a taxa de variação da mesma ao longo do tempo. Essa abordagem reforça a necessidade de considerar o sistema de forma relativa, priorizando a evolução temporal do sinal em detrimento de valores absolutos, o que se mostra adequado para o monitoramento da degradação de corantes em solução.

4.6 Azul de Metileno - Sem Fotocatalisador

A fim de verificar o comportamento da degradação do Azul de Metileno em sem o uso de fotocatalisador, foi feito um teste de 240 minutos a fim de averiguar o funcionamento do MPR mesmo para pequenas taxas de degradação do corante. Inicialmente foi utilizada a concentração de 10 mg/L de Azul de Metileno em água deionizada como mostrado na Tabela 2. O pH inicial foi de 6,7 e a temperatura inicial da solução foi de aproximadamente 19°C.

A tensão detectada inicialmente pelo MPR foi de 1,17 V, e variou até 1,55 V no período de 240 minutos. Nesse caso, o sistema detectou uma taxa de variação da tensão, de 0,38 V, em um período de quatro horas. Comparado com os resultados anteriores, o corante variou sua tensão lentamente se comparado ao caso com fotocatalisador. O Gráfico da Figura 34 da variação da tensão em função do tempo mostra o comportamento do corante sem o uso de fotocatalisador.

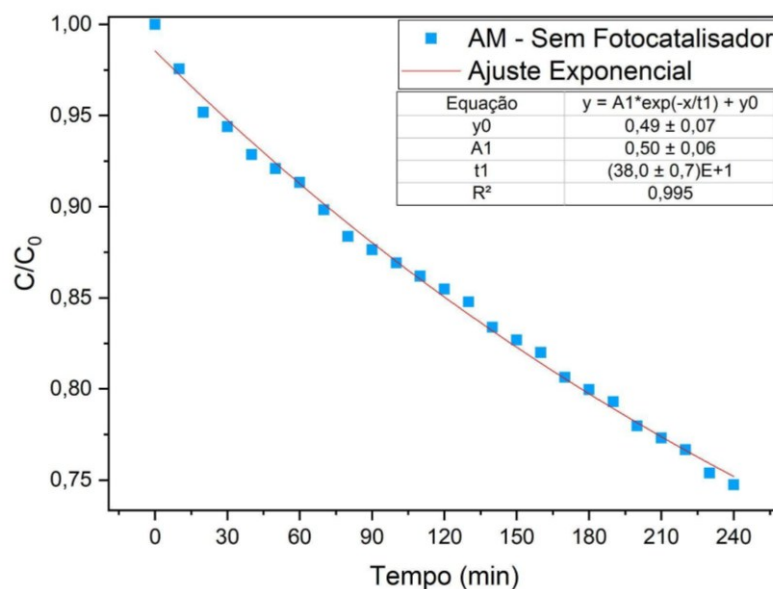
Figura 34 - Variação da Tensão no MPR em Função do Tempo para o Azul de Metileno, Medida de Fotocatálise na Ausência de Fotocatalisador



Fonte: Autoria Própria (2025)

A partir da variação da tensão, foi possível calcular a variação da absorvância no que resultou em uma taxa da variação da concentração em função do tempo. A fim de verificar o comportamento do corante sem o uso de fotocatalisador, foi selecionado um ponto a cada 10 minutos e feita a taxa de degradação da concentração em percentual como mostrado na Figura 35.

Figura 35 - Concentração em Função do Tempo do Azul de Metileno, Medida de Fotocatálise na Ausência de Fotocatalisador



Fonte: Autoria Própria (2025)

Com base na concentração inicial, o corante AM teve variou de C/C_0 de 100% até aproximadamente 75%. A partir da variação da concentração foi obtido o valor de k_1 em função do t_1 , sendo de $0,0026 \pm 0,0005 \text{ min}^{-1}$. Neste caso, foi visto que o MPR consegue captar variações lentas da concentração de corantes em longos períodos.

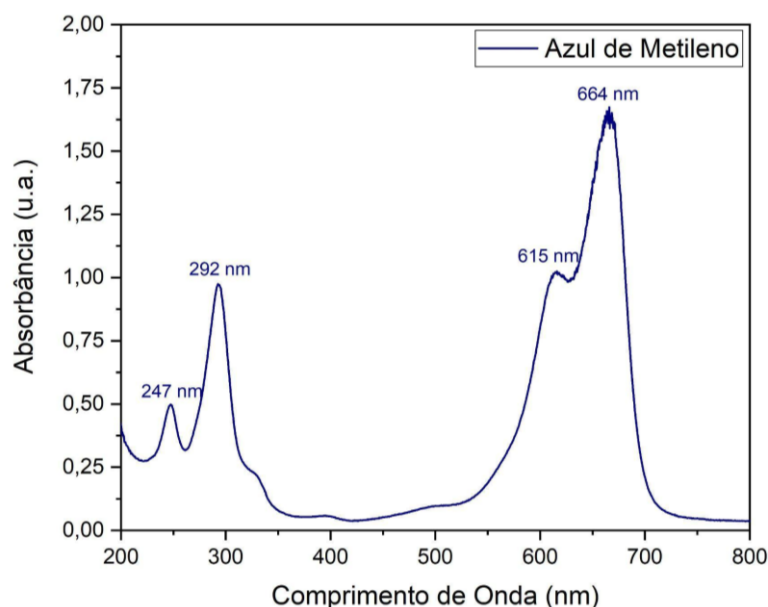
4.7 Azul de Metileno com TiO_2

Com base nos experimentos utilizando o Azul de Metileno com e sem fotocatalisador realizados, optou-se por fazer três ensaios a fim de verificar o comportamento de cada corante (AM, VB e RB) utilizando o dióxido de titânio como fotocatalisador.

Sabendo que o pico de absorvância do Azul de Metileno é de 664 nm, foi utilizado um LED de alto brilho vermelho como LED de excitação que emite a luz próximo a 630 nm. Foi utilizado um LED vermelho de alto brilho de aproximadamente 940 nm como LED de controle a fim de detectar qualquer variação da tensão

proveniente de alguma variável externa a reação da fotodegradação como mostrado na Figura 36.

Figura 36 - Espectro UV-Vis do Azul de Metileno com Identificação dos Máximos de Absorção

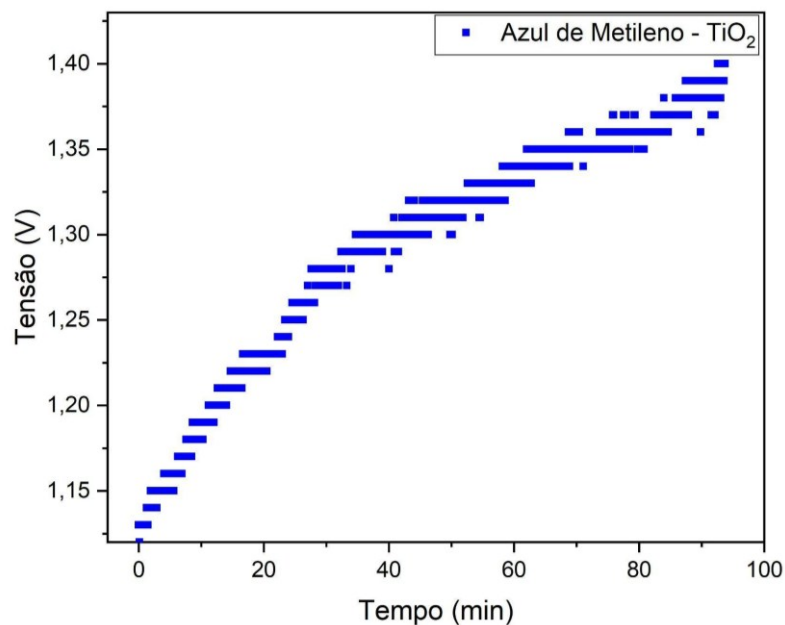


Fonte: Autoria Própria (2025)

Para realizar o teste do AM, foi utilizado a concentração de 20 mg/L de corante e 200 mg/L de fotocatalisador como mostrado na Tabela 2. Esse aumento da concentração do fotocatalisador ocorreu a fim de aumentar a velocidade de reação para analisar a fotocatalise no período de 90 minutos. A partir disso foi feita a solução do corante e do fotocatalisador em solução aquosa e esperado a estabilização da solução. O pH da solução inicial foi de 7,1 e a temperatura inicial da solução era de 17 °C. Por fim foi colocado no MPR e feito as medições do sistema MPR de tensão e tratado os dados para cálculo da absorbância e da variação da concentração.

Após os 90 minutos de degradação, foi selecionada a tensão a cada 10 minutos. Foi obtido uma variação da tensão de 1,12 V até 1,40 V nesse período, como mostrado na Figura 37.

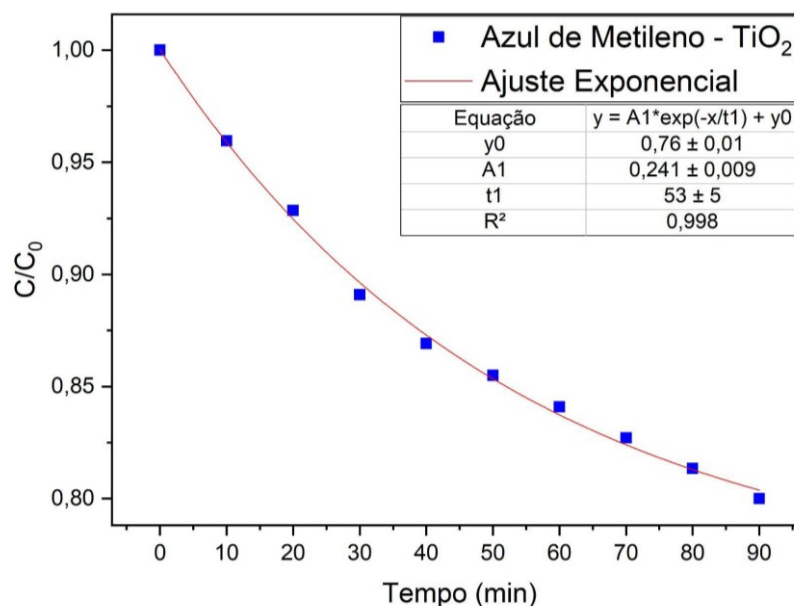
Figura 37 - Variação da Tensão no MPR em Função do Tempo para o Azul de Metileno, Medida de Fotocatálise na Presença do TiO_2



Fonte: Autoria Própria (2025)

Com base na taxa de variação da tensão e com base na primeira amostra medida em balança, foi calculada a taxa de degradação da absorbância em função do tempo e a taxa de degradação da concentração do corante utilizando a Equação 4 para calcular a eficiência de degradação. A partir disso foi selecionado um ponto a cada 10 minutos e elaborado o gráfico da variação da concentração em função do tempo (Figura 38).

Figura 38 - Concentração em Função do Tempo do Azul de Metileno, medida de fotocatalise na presença de TiO_2



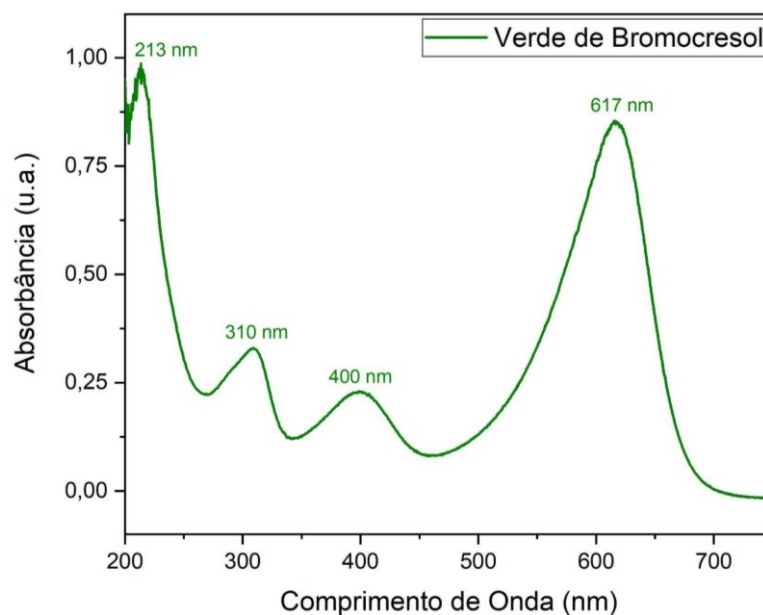
Fonte: Autoria Própria (2025)

Como mostrado na Figura 38, o corante variou sua concentração de 100 % para 80% no período de 90 minutos. A variação de 20% da degradação do corante foi maior com fotocatalisador do que sem fotocatalisador como mostrado na Figura 35, que variou o mesmo percentual em aproximadamente 150 minutos. Utilizando a Equação 7 foi possível obter o valor de k_1 em função do t_1 , sendo $0,019 \pm 0,002 \text{ min}^{-1}$ ao degradar o Azul de Metileno com fotocatalisador.

4.8 Verde de Bromocresol com TiO_2

O segundo experimento referente a degradação de corantes foi realizado utilizando o corante Verde de Bromocresol em conjunto com o fotocatalisador dióxido de titânio. O corante VB possui o maior pico de absorvância em 615 nm. Nesse caso, foi utilizado como LED de controle um LED de alto brilho laranja, com comprimento de onda próximo a 611 nm. Foi utilizado também um LED de alto brilho infravermelho com pico próximo a 940 nm como LED de controle a fim de detectar qualquer ruído indesejável na degradação (Figura 39).

Figura 39 - Espectro UV-Vis do Verde de Bromocresol com Identificação dos Máximos de Absorção



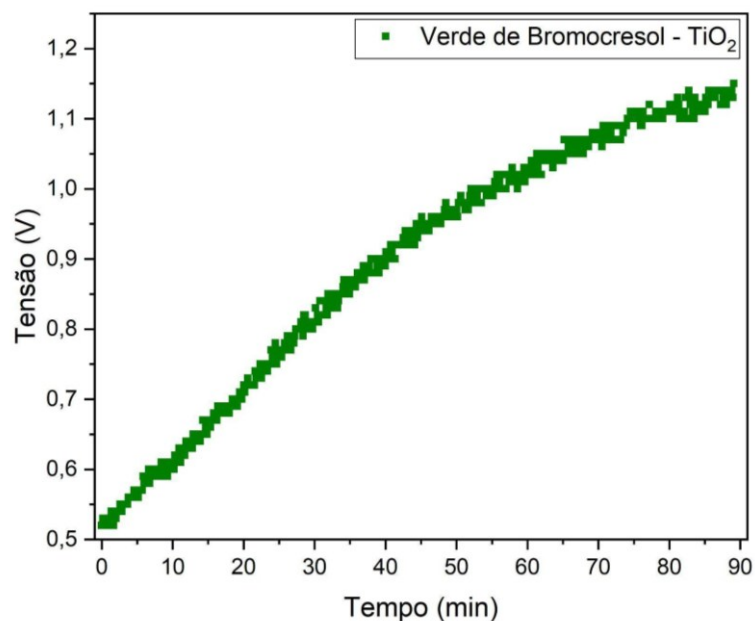
Fonte: Autoria Própria (2025)

A fim de caracterizar o comportamento de degradação do VB, foi utilizado 10 mg/L de corante juntamente com 150 mg/L de fotocatalisador. Devido a sua baixa solubilidade em comparação com o AM, foi necessário alterar a temperatura da água deionizada para 30 °C para maior solubilidade. Após a solução, foi esperado o corante atingir a temperatura de aproximadamente 20 °C e feito a mistura com o fotocatalisador. O pH da solução final foi de 5,6. Por fim, foi esperado um período de 5 minutos para estabilização, e colocado no MPR para degradação e medição da fotocatalise.

A fotodegradação ocorreu pelo período de 90 minutos que iniciou com a tensão em 0,52 V e após o período, atingiu 1,15 V, variando aproximadamente 0,63 V nesse período. Com a variação da tensão detectada, foi possível calcular a variação da absorbância e a partir disso, calcular a concentração em função do tempo.

Para análise da tensão, foi selecionada a tensão detectada pelo MPR a cada 10 minutos durante o período de 90 minutos, como mostrado na Figura 40.

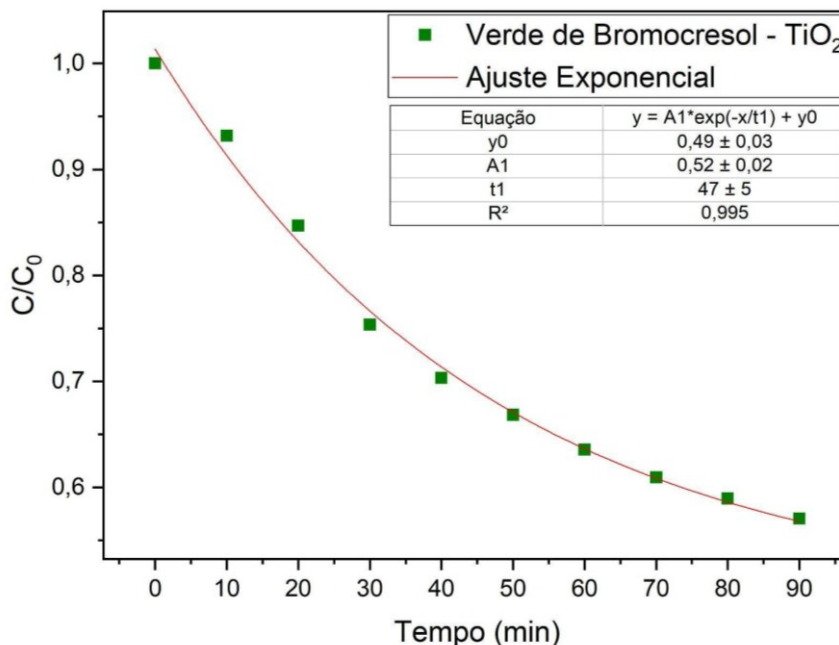
Figura 40 - Variação da Tensão no MPR em Função do Tempo para o Verde de Bromocresol, Medida de Fotocatálise na Presença de TiO_2



Fonte: Autoria Própria (2025)

Por meio da taxa de variação da tensão detectada pelo MPR e sabendo o valor medido da concentração inicial do corante, foi selecionado um ponto a cada 10 minutos e calculado a variação da absorbância do sistema. Dessa forma, foi possível calcular a variação da concentração do corante VB em função do tempo utilizando a Equação 4 (Figura 41).

Figura 41 - Concentração em Função do Tempo do Verde de Bromocresol na presença de TiO_2



Fonte: Autoria Própria (2025)

Conforme mostrado na Figura 41, o valor da concentração variou em relação à concentração inicial aproximadamente 43% no período de 90 minutos. Essa variação foi maior do que a do AM. Isso se dá por conta da concentração inicial do VB ser menor do que a do AM com a mesma concentração de fotocatalisador. Dessa forma foi possível medir a variação da concentração de outro corante orgânico, trocando o LED de controle.

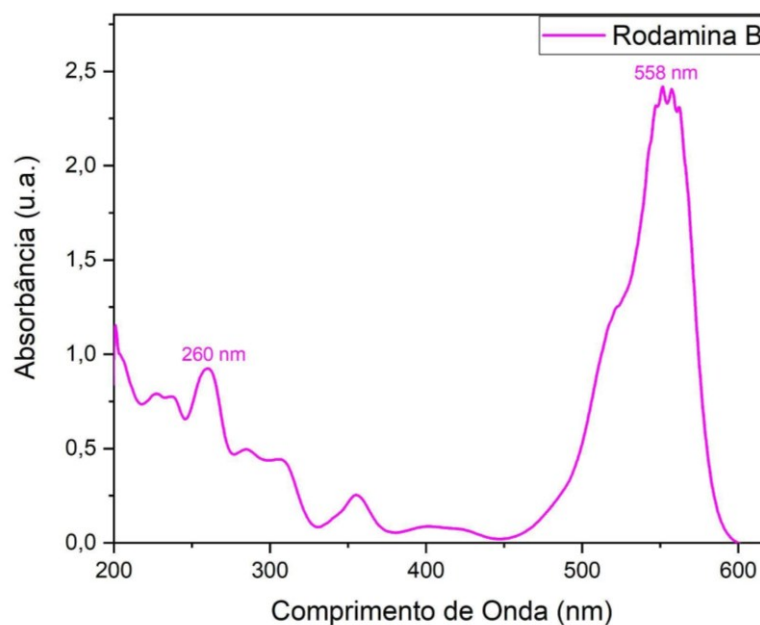
Ao calcular o ajuste exponencial do decaimento da concentração do corante Verde de Bromocresol utilizando a Equação 7, foi possível obter o valor de k_1 em função do t_1 , sendo $0,021 \pm 0,002 \text{ min}^{-1}$.

4.9 Rodamina B com TiO_2

O terceiro e último experimento relacionado com o uso de diferentes tipos de corantes, foi o corante Rodamina B que possui um comprimento de onda de máxima absorção em 554 nm. Para fazer seu controle foi selecionado o LED que tivesse o

espectro mais próximo do seu pico de absorção, sendo o LED Verde que tem o comprimento de onda em aproximadamente 521 nm. Também foi utilizado um LED de alto brilho infravermelho com pico de 940 nm como LED de controle (Figura 42).

Figura 42 - Espectro UV-Vis do Rodamina B com Identificação dos Máximos de Absorção

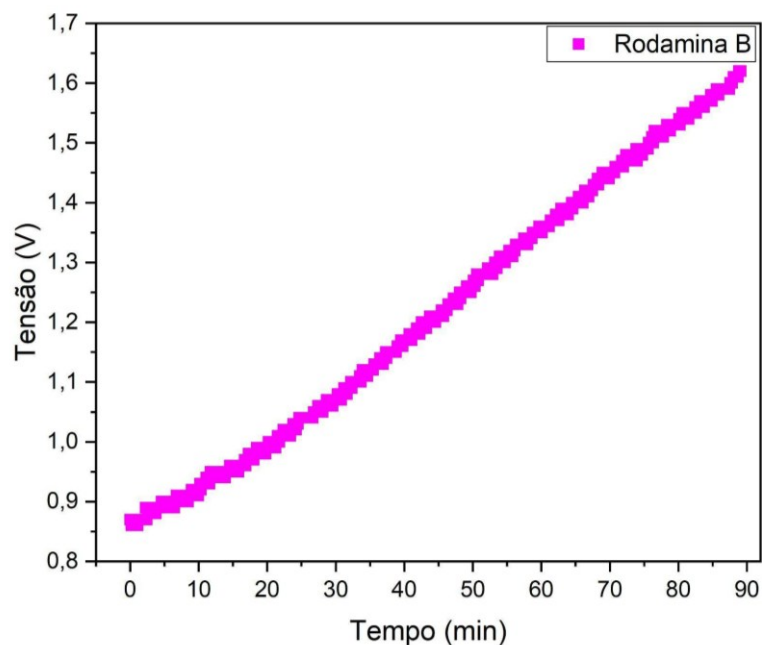


Fonte: Autoria Própria (2025)

Para a realização da caracterização do corante de RB, foi utilizado uma concentração de 10 mg/L de RB e 150 mg/L de TiO₂. Foi feita a mistura do fotocatalisador e do corante na água deionizada a 17 °C com o pH de 6,5. Após a solução, foi deixado estabilizar o sistema por um período de 5 minutos e foi colocado no MPR para degradar e calcular a taxa de degradação.

O processo de fotodegradação ocorreu pelo período de 90 minutos variando a tensão de 0,87 V até 1,66 V, tendo uma variação de 0,79 V (Figura 43).

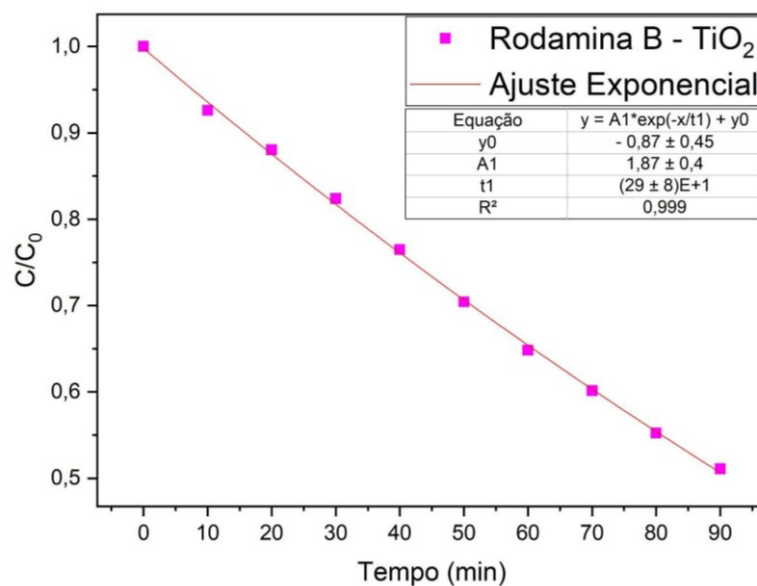
Figura 43 - Variação da Tensão no MPR em Função do Tempo para a Rodamina B, Medida de Fotocatálise na Presença de TiO₂



Fonte: Autoria Própria (2025)

Conforme a variação da tensão detectada e sabendo a concentração inicial do corante, foi selecionado um ponto a cada 10 minutos e calculado a variação da absorbância. Com base na absorbância foi calculada a variação da concentração em função da concentração inicial como mostrado no gráfico abaixo por meio da Equação 4 (Figura 44).

Figura 44 - Concentração em Função do Tempo da Rodamina B na Presença de TiO_2



Fonte: Autoria Própria (2025)

Conforme mostrado na Figura 44, a concentração variou de 100% até 51% no período de 90 minutos. O valor da constante de decaimento k_1 do corante Rodamina B em função do t_1 foi de $0,0034 \pm 0,0009 \text{ min}^{-1}$.

Diferentemente dos demais corantes, a Rodamina B apresentou um decaimento menos acentuado ao longo do tempo, com menor curvatura exponencial no intervalo analisado. Essa variação de 49% foi maior do que a do AM devido à alta concentração de fotocatalisador em relação à concentração de corante em solução. O sistema se mostrou capaz de medir a taxa de degradação mesmo utilizando um LED de excitação com comprimento de onda um pouco fora do pico de absorbância do corante RB.

A Tabela 12 sintetiza os principais parâmetros espectroscópicos (λ_{abs} e ϵ) e os indicadores cinéticos (C/C_0 , η e k_1) utilizados para evidenciar a degradação dos corantes, incluindo o ensaio de validação por comparação entre o *MicroPhotoReact* e o UV-Vis.

Tabela 12 - Resumo dos principais parâmetros e indicadores de degradação (MPR) e comparação MPR com UV-Vis

Equipamento	Corante	λ_{abs} (nm)	ϵ ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Condição experimental I (C_0 ; TiO_2)	Janela de tempo avaliada	Indicador direto (C/C_0 ; η)	Cinética (k_1 , min^{-1})
MPR	AM com TiO_2	664 ± 35	84000	20 mg/L; TiO_2 200 mg/L	90 min	$\text{C}/\text{C}_0 = 0,80$; $\eta = 20\%$	$0,019 \pm 0,002$
MPR	VB com TiO_2	615 ± 25	7490	10 mg/L; TiO_2 150 mg/L	90 min	$\text{C}/\text{C}_0 = 0,57$; $\eta = 43\%$	$0,021 \pm 0,002$
MPR	RB com TiO_2	554 ± 15	106000	10 mg/L; TiO_2 150 mg/L	90 min	$\text{C}/\text{C}_0 = 0,51$; $\eta = 49\%$	$0,0034 \pm 0,0009$
MPR	AM sem TiO_2	664 ± 35	84000	10 mg/L	240 min	$\text{C}/\text{C}_0 = 0,75$; $\eta = 25\%$	$0,0026 \pm 0,0005$
UV-Vis e MPR	AM com TiO_2	664 ± 35	84000	14 mg/L; TiO_2 200 mg/L	60 min	(Comparativo por alíquotas no UV-Vis a cada 10 min)	MPR: $0,034 \pm 0,002$ UV-Vis: $0,065 \pm 0,009$

Fonte: Autoria Própria (2025)

5 CONCLUSÃO

5.1 Considerações Finais

Neste trabalho foi desenvolvido o *MicroPhotoReact*, um micro reator capaz de monitorar em tempo real a fotodegradação de corantes orgânicos em solução aquosa. Apesar de sua concepção de baixo custo, o equipamento apresentou desempenho estável e confiável, com variações mínimas entre as medições sucessivas. Essa estabilidade reforça a confiabilidade do sistema e demonstra seu potencial para aplicações que exigem precisão e repetibilidade. O desempenho do equipamento foi coerente com os resultados obtidos via espectrofotometria UV-Vis, apresentando pequenas divergências apenas em baixas concentrações e nas condições sob saturação do sensor de luz.

O teste comparativo entre medidas de fotodegradação do corante Azul de Metileno realizadas no sistema *MicroPhotoReact*, sob concentração inicial aproximada de $14 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e monitoramento contínuo durante 60 minutos de reação com a concentração de $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de TiO_2 sob radiação UV, e no espectrômetro UV-

Vis demonstrou que o MPR mediu uma constante cinética k_1 de $0,034 \pm 0,002 \text{ min}^{-1}$, com erro menor em relação ao UV-Vis, cujo k_1 foi de $0,065 \pm 0,009 \text{ min}^{-1}$. Essa diferença pode ser atribuída ao fato de que o MPR realiza medições e cálculos em tempo real, enquanto pelo UV-Vis exige a retirada e o transporte de alíquotas até o equipamento. Esse procedimento adicional pode favorecer a aglomeração do corante com o fotocatalisador e o decaimento por decantação, afetando a precisão da análise.

Os testes de repetibilidade mostraram que o MPR consegue medir taxas de degradação semelhantes em repetições com as mesmas condições experimentais (concentrações iniciais, intensidade de luz, fluxo), embora diferenças nas tensões iniciais tenham sido observadas, as variações de tensão são as mesmas nas repetições. Esse efeito foi atribuído ao acúmulo de corante no tubo da *flow cell*, indicando a necessidade de manutenção regular do sistema.

A análise dos diferentes corantes, Azul de Metileno, Verde de Bromocresol e Rodamina B, demonstrou que o MPR consegue acompanhar a cinética de degradação de soluções com e sem o TiO_2 como fotocatalisador, ainda que em alguns casos a resposta dependa de um ajuste adequado da intensidade dos LEDs, ao longo da medida, em relação ao pico de absorbância do corante.

O MPR foi capaz de medir a variação da concentração de 20 mg/L do AM com TiO_2 de 100% para 80% em 90 minutos, que comparado com outros corantes como o VB tendo 10 mg/L que variou de 100% para 57% e o RB 10 mg/L que variou de 100% para 51% em um mesmo intervalo de tempo.

A comparação entre os corantes evidencia que, mesmo com cargas catalíticas iniciais distintas, o sistema de degradação fotocatalítica apresentou desempenho superior para o AM e VB, porém menos eficiente para a RB. Essa diferença pode estar associada à estrutura molecular, coeficiente de absorção, e interação de cada corante com a superfície do TiO_2 , fatores que influenciam diretamente a formação de espécies reativas e consequentemente a eficiência da fotodegradação. Os valores de constantes cinéticas k_1 obtidas demonstram que o sistema desenvolvido opera com eficiência compatível à de processos fotocatalíticos convencionais baseados em TiO_2 . A magnitude desses resultados confirma a aptidão do MPR para a degradação dos

corantes selecionados, apresentando taxas de reação condizentes com o esperado para fotocatalise heterogênea.

O teste realizado com AM na ausência de TiO_2 , utilizando concentração inicial de 10 mg/L, resultou em uma variação de apenas 25% ao longo de 240 minutos, com constante cinética k_1 de $0,0026 \pm 0,0005 \text{ min}^{-1}$. Esse valor é substancialmente inferior (cerca de 7 vezes menor) ao obtido para o AM na presença do fotocatalisador, cujo k_1 alcançou $0,019 \text{ min}^{-1}$ em apenas 90 minutos, além de ser menor que as constantes observadas para VB e RB com TiO_2 . Essa comparação evidencia que a degradação do AM sem catalisador ocorre de forma lenta e limitada, indicando que processos naturais de fotólise não são suficientes para promover uma remoção eficiente do corante. Assim, os resultados confirmam que a presença do TiO_2 é determinante para o aumento expressivo da taxa de degradação e demonstra a relevância do sistema fotocatalítico e do *MicroPhotoReact* na intensificação do processo e no monitoramento preciso da cinética reacional.

Considerando o grau de maturidade tecnológica alcançado, o equipamento desenvolvido situa-se entre os níveis 4 e 5 da escala de Nível de Prontidão Tecnológica (*Technology Readiness Level* – TRL), uma vez que foi projetado, construído e validado experimentalmente em ambiente laboratorial, demonstrando funcionamento estável, repetibilidade e desempenho comparável a métodos consolidados. Embora ainda não tenha sido testado em ambiente operacional industrial, os resultados obtidos indicam maturidade suficiente para avançar para etapas de validação em condições reais de aplicação.

De modo geral, os resultados confirmam que o MPR pode ser utilizado como alternativa viável para experimentos de fotodegradação, especialmente em contextos nos quais a coleta de dados em tempo real é necessária. O sistema apresenta potencial tanto para aplicações laboratoriais quanto para monitoramento de processos de tratamento de efluentes.

Assim, o equipamento desenvolvido contribui para a consolidação de soluções tecnológicas de baixo custo voltadas à sustentabilidade ambiental, alinhando-se a compromissos globais como os discutidos na COP 30, ao promover

inovação aplicada à mitigação de impactos ambientais associados às atividades industriais.

5.2 Trabalhos Futuros

O desenvolvimento do MPR abriu espaço para aprimoramentos que podem aumentar sua precisão e expandir seu uso em experimentos envolvendo fotodegradação. Um ponto relevante é a implementação do sistema automatizado para realizar a calibração de forma adequada utilizando água, sem corante, garantindo um ajuste inicial mais confiável das tensões de referência e reduzindo variações operacionais. Além disso, pode-se avançar na calibração automática da intensidade dos LEDs por algoritmos adaptativos ou aprendizado de máquina, de modo a permitir ajustes específicos para baixas concentrações, reduzindo a margem de erro observada quando a solução apresenta degradação avançada.

Outro aspecto importante é a necessidade de minimizar o acúmulo de resíduos de corante na *flow cell*. Esse acúmulo interfere na passagem de luz e, conseqüentemente, altera as tensões iniciais medidas pelo sensor. Como possibilidade de melhoria, pode-se empregar tubos de quartzo em substituição aos de vidro utilizados, uma vez que apresentam maior transparência e menor adsorção dos corantes na parede do tubo, reduzindo a necessidade de limpezas frequentes e aumentando a estabilidade das medições. Além disso, é possível desenvolver um sistema de retrolavagem utilizando válvulas de fluxo microcontroladas.

No âmbito da instrumentação, pode-se avaliar a substituição do microcontrolador atualmente utilizado ESP32 por uma plataforma como o TIVA ou outro sistema com maior estabilidade e precisão analógica. Da mesma forma, é pertinente investigar a substituição do LED de silício por outra fonte emissora com melhor estabilidade espectral e menor variação térmica, visando reduzir oscilações na intensidade luminosa e melhorar a reprodutibilidade das medições.

Uma outra possibilidade para o MPR é o uso de múltiplos LEDs de excitação/controlado e sensores de radiação eletromagnética em diferentes comprimentos de onda, em um sistema *plug-in-play*, permitindo a detecção de

variados corantes em um mesmo sistema. Essa estratégia pode ampliar a faixa de aplicação do equipamento e facilitar o monitoramento de misturas complexas.

Por fim, melhorias no tratamento digital dos dados experimentais podem ser implementadas com algoritmos de filtragem e regressão automatizada para reduzir ruídos e aumentar a confiabilidade dos resultados. Paralelamente, o desenvolvimento de um software de monitoramento em tempo real, seja em aplicativo dedicado ou plataforma *web* (já em desenvolvimento), eliminaria a necessidade de tratamento manual dos dados, operador-dependente, oferecendo uma interface mais prática para aquisição, visualização e análise dos resultados.

REFERÊNCIAS

- AHMADPOOR, Fatemeh; NASROLLAHZADEH, Mahmoud; MOHAMMAD, Mahsa. **Self-assembled lignosulfonate-inorganic hybrid nanoflowers and their application in catalytic reduction of methylene blue and 4-nitrophenol.** Separation and Purification Technology, v. 272, p. 118864, 2021.
- AKPAN, Uduak G.; HAMEED, Bassim H. **Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: a review.** Journal of Hazardous Materials, v. 170, n. 2-3, p. 520-529, 2009.
- AL-BURIAHI, Abdullah Khaled et al. **Elimination of rhodamine B from textile wastewater using nanoparticle photocatalysts: a review for sustainable approaches.** Chemosphere, v. 287, p. 132162, 2022.
- AMETA, Rakshit; SOLANKI, Meenakshi S.; BENJAMIN, Surbhi; AMETA, Suresh C. **Photocatalysis.** Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment. Academic press, p. 135-175, 2018.
- ARAÚJO, K. S. de; ANTONELLI, A.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. **Advanced oxidation processes: a review of fundamentals and applications in the treatment of urban and industrial wastewaters.** Revista Ambiente e Água – An Interdisciplinary Journal of Applied Science, v. 11, n. –, [s.d.].
- BARROSO, Daniel Fontoura. **Implementação de um sistema automático para medição de eficiência de fotocatalisadores por degradação de azul de metileno.** 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Controle e Automação) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering: An Introduction.** 8. ed. John Wiley & Sons, 2010.
- CHAVALI, Murthy S.; NIKOLOVA, Maria P. **Metal oxide nanoparticles and their applications in nanotechnology.** SN applied sciences, v. 1, n. 6, p. 607, 2019.
- CHEN, Dongjie et al. **Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review.** Journal of Cleaner Production, v. 268, p. 121725, 2020.
- CHEN, T. et al. **Recent advances on Bi₂WO₆-based photocatalysts for environmental and energy applications.** Chinese Journal of Catalysis, v. 42, n. 9, p. 1413-1438, 2021.
- COLEMAN, H. M. et al. **Degradation of 1, 4-dioxane in water using TiO₂ based photocatalytic and H₂O₂/UV processes.** Journal of Hazardous Materials, v. 146, n. 3, p. 496-501, 2007.

DANESHVAR, Nezamaddin; SALARI, Darioush; KHATAEE, A. R. **Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters**. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 157, n. 1, p. 111-116, 2003.

DELGADO, Rosario. **Misuse of Beer–Lambert Law and other calibration curves**. Royal Society open science, v. 9, n. 2, p. 211103, 2022.

DERIKVANDI, Hadis; NEZAMZADEH-EJHIEH, Alireza. **Designing of experiments for evaluating the interactions of influencing factors on the photocatalytic activity of NiS and SnS₂: focus on coupling, supporting and nanoparticles**. Journal of colloid and interface science, v. 490, p. 628-641, 2017.

DE OLIVEIRA, Carlos Rafael Silva et al. **Textile Re-Engineering: Eco-responsible solutions for a more sustainable industry**. Sustainable Production and Consumption, v. 28, p. 1232-1248, 2021.

DIN, M. I.; KHALID, R.; NAJEEB, J.; HUSSAIN, Z. **Fundamentals and photocatalysis of methylene blue dye using various nanocatalytic assemblies—a critical review**. Journal of Cleaner Production, v. 298, p. 126567, 2021.

E. T. SOARES; M. A. LANSARIN; C. C. MORO. **A study of process variables for the photocatalytic degradation of rhodamine B**. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 24, n. 1, p. 29, 2007.

FERREIRA, Leonor C. et al. **Heterogeneous photocatalysis with wireless UV-A LEDs**. Engineering Proceedings, v. 56, n. 1, p. 175, 2023.

FORGACS, Esther; CSERHÁTI, Tibor; OROS, Gyula. **Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review**. Environment International, v. 30, n. 7, p. 953-971, 2004.

FOX, Marye Anne; DULAY, Maria T. **Heterogeneous photocatalysis**. Chemical reviews, v. 93, n. 1, p. 341-357, 1993.

GALLO, Inara Fernanda Lage. **Preparação e caracterização de fotocatalisadores heterogêneos de titânio e nióbio e avaliação do potencial de fotodegradação**. 2016. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

GUO, Yujing; QI, P. S.; LIU, Y. Z. **A review on advanced treatment of pharmaceutical wastewater**. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, p. 012025, 2017.

HANAOR, Dorian A. H.; SORRELL, Charles C. **Review of the anatase to rutile phase transformation**. Journal of Materials Science, v. 46, n. 4, p. 855-874, 2011.

HERNANDEZ-MARTÍNEZ, A. R. et al. **Swelling and methylene blue adsorption of poly (N, N-dimethylacrylamide-co-2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogel**. Reactive and Functional Polymers, v. 122, p. 75-84, 2018.

HOFFMANN, Michael R. et al. **Environmental applications of semiconductor photocatalysis**. Chemical Reviews, v. 95, n. 1, p. 69-96, 1995.

HONARMAND, Moones; MAHJOORE, Majid. **Sunlight-assisted degradation of bromocresol green using Co_3O_4 nanoparticles as a high performance photocatalyst**. Journal of Geomine, v. 1, n. 1, p. 7-12, 2023.

IBHADON, Alex Omo; FITZPATRICK, Paul. **Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications**. Catalysts, v. 3, n. 1, p. 189-218, 2013.

JOSHI, Naveen Chandra; GURURANI, Prateek; GAIROLA, Shiv Prasad. **Metal oxide nanoparticles and their nanocomposite-based materials as photocatalysts in the degradation of dyes**. Biointerface Research in Applied Chemistry, v. 12, n. 5, p. 6557-6579, 2022.

GIOVANAZZI, Lucas Ciucio et al. **Photocatalytic Degradation Using TiO_2 P25: A Comparative Study for Different Textile Dyes**: Degradação fotocatalítica usando TiO_2 P25: Um estudo comparativo para diferentes corantes têxteis. Brazilian Journal of Animal and Environmental Research, v. 7, n. 1, p. 125-144, 2024.

KUMAR, Ankit; PANDEY, Gajanan. **A review on the factors affecting the photocatalytic degradation of hazardous materials**. Mater. Sci. Eng. Int. J, v. 1, n. 3, p. 1-10, 2017.

KUMAR, Manoj et al. **Environmental risks of textile dyes and photocatalytic materials for sustainable treatment: current status and future directions**. Discover Environment, v. 3, n. 1, p. 1-36, 2025.

KUNZ, Airton et al. **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis**. Química Nova, v. 25, p. 78-82, 2002.

LAI, Xiaojun et al. **Formation of organic chloride in the treatment of textile dyeing sludge by Fenton system**. Journal of Environmental Sciences, v. 125, p. 376-387, 2023.

LELLIS, Bruno et al. **Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms**. Biotechnology Research and Innovation, v. 3, n. 2, p. 275-290, 2019.

LI, Yuxiu et al. **One-step synthesis of ultra-long silver nanowires of over 100 μm and their application in flexible transparent conductive films**. RSC advances, v. 8, n. 15, p. 8057-8063, 2018.

MACHADO, Thiago Neves et al. **Síntese, caracterização e investigação da atividade SERS de nanopartículas de metais não-convencionais**. 2021. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

MAKUDA, Juliana Lika; NICOLINI, Maria Vitória Silva. **Descoloração do azul de metileno por meio de fotocatalise heterogênea utilizando radiação solar**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, [local não informado], 2019.

MARQUES, F. C. **Desenvolvimento de novos fotocatalisadores sensíveis à irradiação solar para geração de H₂**. 2017. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, [local não informado], 2017.

MARSON, Michel Deliberali et al. **As origens e evolução da indústria têxtil no Brasil: uma perspectiva global e de longo prazo**. Revista Páginas, v. 16, n. 41, 2024.

MARTINI, J.; ORGE, C. A.; FARIA, J. L.; PEREIRA, M. F. R.; SOARES, O. S. G. P. **Catalytic Advanced Oxidation Processes for Sulfamethoxazole Degradation**. Applied Sciences, v. 9, n. 13, p. 2652, 2019.

MILLS, A.; HUNTE, L. **An overview of semiconductor photocatalysis**. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 108, p. 1-35, 1997.

MOURÃO, H. A. J. L. et al. **Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica**. Química Nova, v. 32, n. 8, p. 2181-2190, 2009.

MOYA, Murilo Tomazini Munhoz. **Estudo dos catalisadores TiO₂ P25 e TiO₂ Kronos ativados por luz solar para degradação de atrazina por meio de fotocatalise heterogênea**. 2015. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

MROTEK, Eryka et al. **Improved degradation of etodolac in the presence of core-shell ZnFe₂O₄/SiO₂/TiO₂ magnetic photocatalyst**. Science of The Total Environment, v. 724, p. 138167, 2020.

NEPPOLIAN, B. et al. **Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes**. Journal of Hazardous Materials, v. 89, n. 2-3, p. 303-317, 2002.

NGUYEN, T. P. et al. **Enhanced visible photocatalytic degradation of diclofenac over N-doped TiO₂ assisted with H₂O₂: A kinetic and pathway study**. Arabian Journal of Chemistry, v. 13, n. 11, p. 8361-8371, 2020.

PANDOLI, Omar et al. **Prototipagem de microrreatores fotocatalíticos e testes de fotodegradação de corantes orgânicos**. Química Nova, v. 38, n. 06, p. 859-863, 2015.

PENG, Guoxiang et al. **Comparison of the degradation effect of methylene blue for ZnO nanorods synthesized on silicon and indium tin oxide substrates**. Materials, v. 16, n. 12, p. 4275, 2023.

PIRKANNIEMI, Kari; SILLANPÄÄ, Mika. **Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review**. Chemosphere, v. 48, n. 10, p. 1047-1060, 2002.

RAFIQ, Asma et al. **Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution**. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 97, p. 111-128, 2021.

ROBINSON, Tim et al. **Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative**. Bioresource Technology, v. 77, n. 3, p. 247-255, 2001.

SANTOS, Roberta Caroline dos. **Estudo fotocatalítico de filmes de nanocristais de TiO₂ incorporados com nanobastões de ouro**. 2021. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, [local não informado], 2021.

SARAVANAN, R.; GRACIA, F.; STEPHEN, A. **Basic principles, mechanism, and challenges of photocatalysis**. In: Nanocomposites for Visible Light-induced Photocatalysis, p. 19-40, 2017.

S. MOZIA; A. W. MORAWSKI; M. TOYODA; M. INAGAKI. **Application of anatase-phase TiO₂ for decomposition of azo dye in a photocatalytic membrane reactor**. Desalination, v. 241, n. 1-3, p. 97, 2009.

S. ZHOU; A. K. RAY. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 42, n. 24, p. 6020, 2003.

SOUZA, C. R. **Degradação do corante tartrazina utilizando o TiO₂:Ce em um sistema conjugado dos processos eletroquímico/fotocatalítico**. 2015. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2015.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Caderno Temático Volume 03: Processos Oxidativos Avançados – Conceitos Teóricos. Campinas: [s.n.], 2004. Disponível em: <http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf>. Acesso em: 07 outubro 2025.

TRAN, Hai D. et al. **Kinetics of photocatalytic degradation of organic compounds: a mini-review and new approach**. RSC advances, v. 13, n. 25, p. 16915-16925, 2023.

VAN HUAN, Pham; TAM, Phuong Dinh; PHAM, Vuong-Hung. **Visible-Light Photocatalysts of ZrO₂/AgCl: Eu³⁺ Nanoparticles**. Journal of Electronic Materials, v. 48, n. 8, p. 5294-5300, 2019.

VENKATACHALAM, N.; PALANICHAMY, M.; MURUGESAN, V. **Sol-gel preparation and characterization of alkaline earth metal doped nano TiO₂: Efficient photocatalytic degradation of 4-chlorophenol**. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 273, n. 1-2, p. 177-185, 2007.

WOO, Sanguk; JUNG, Hyein; YOON, Yohan. **Real-time UV/VIS spectroscopy to observe photocatalytic degradation.** *Catalysts*, v. 13, n. 4, p. 683, 2023.

YAGUB, Mustafa T. et al. **Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review.** *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 209, p. 172-184, 2014.

YASMEEN, Sadaf et al. **Photocatalytic degradation of organic pollutants—Nile blue, methylene blue, and Bentazon herbicide—using NiO-ZnO nanocomposite.** *Nanomaterials*, v. 14, n. 5, p. 470, 2024.

ZHANG, He et al. **Magnetic biochar catalyst derived from biological sludge and ferric sludge using hydrothermal carbonization: preparation, characterization and its circulation in Fenton process for dyeing wastewater treatment.** *Chemosphere*, v. 191, p. 64-71, 2018.

ZOLLINGER, Heinrich. **Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments.** John Wiley & Sons, 2003.