



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE ENERGIAS ALTERNATIVAS E RENOVÁVEIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIAS RENOVÁVEIS



ARTHUR MARINHO CAHINO

**CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO CATALISADOR ZnO/CuO
NA DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO UTILIZANDO A
FOTOCATÁLISE SOLAR**

JOÃO PESSOA – PB
FEVEREIRO – 2019

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIAS RENOVÁVEIS

ARTHUR MARINHO CAHINO

**CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO CATALISADOR ZnO/CuO
NA DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO UTILIZANDO A
FOTOCATÁLISE SOLAR**

Dissertação a ser apresentada a Universidade Federal da Paraíba como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis para a obtenção do título de Mestre em Energias Renováveis.

Prof. Dra. Pollyana Caetano Ribeiro Fernandes
Orientadora

Prof. Dra. Vivian Stumpf Madeira
Coorientadora

JOÃO PESSOA – PB
FEVEREIRO – 2019

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

C132c Cahino, Arthur Marinho.

Caracterização e avaliação do catalisador ZnO/CuO na
degradação do Azul de Metileno utilizando a
fotocatálise solar / Arthur Marinho Cahino. - João
Pessoa, 2019.

86 f. : il.

Orientação: Pollyana Caetano Ribeiro Fernandes.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CEAR.

1. Fotocatálise solar. 2. Método Pechini. 3. Óxidos
inorgânicos. 4. Semicondutores acoplados. I. Fernandes,
Pollyana Caetano Ribeiro. II. Título.

UFPB/BC

ARTHUR MARINHO CAHINO

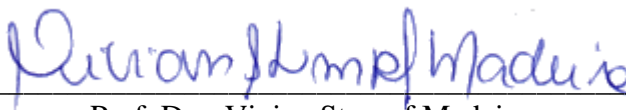
**CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO CATALISADOR ZnO/CuO
NA DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO UTILIZANDO A
FOTOCATÁLISE SOLAR**

Dissertação a ser apresentada a Universidade Federal da Paraíba como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis para a obtenção do título de Mestre em Energias Renováveis.


APROVADA EM: 27 de Fevereiro de 2019




Prof. Dra. Pollyana Caetano Ribeiro Fernandes
Orientadora



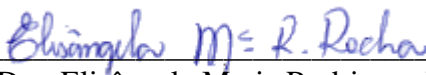
Prof. Dra. Vivian Stumpf Madeira
Coorientadora



Prof. Dra. Marta Célia Dantas Silva
UFPB
Examinador Interno



Prof. Dra. Silvia Layara Floriani Andersen
UFPB
Examinador Externo



Prof. Dra. Elisângela Maria Rodrigues Rocha
UFPB
Examinador Externo

JOÃO PESSOA – PB

FEVEREIRO – 2019

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus, responsável por dar forças para seguir sempre em frente.

Agradeço a meus pais, Zeca e Lígia, que são minha inspiração e que não deixaram faltar nada e me tornaram quem sou hoje. A minha irmã, Raíssa, sempre presente e me auxiliando da maneira que precisava.

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

Agradeço a professora Pollyana Caetano, uma pessoa especial que não mediu esforços para trabalhar comigo, opção que hoje se mostra como bastante acertada.

Agradeço a professora Vivian Madeira, mais que uma coorientadora, uma pessoa que, mesmo sabendo das minhas limitações em determinados assuntos, não se desmotivou e teve a paciência necessária para transmitir seus conhecimentos.

Agradeço também aos professores e amigos: Elisângela Rocha, José Felix Neto, João Marcelo, Joelda Dantas, Sayonara Eliziário e Silvia Layara, que durante essa caminhada de dois anos, deram contribuições pontuais que foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço pela ajuda dos amigos do LACAM que sempre me incentivaram e compartilharam alegrias e tristezas dentro do laboratório. Agradeço à Ana, Antônio, Beatriz, Elton, Felipe, Gessyca, Jerlan, Islanny, Maria Eduarda, Maria Luisa e Rafaella por toda ajuda em meus trabalhos.

Agradeço à Elson, técnico do LABSAN, grande amigo que estava sempre disposto a ajudar quando problemas experimentais aconteciam.

À todos os colegas do mestrado, que dividiram comigo as dificuldades e os prazeres da vida na pós-graduação.

Agradeço à FAPESQ-PB, pelo apoio financeiro concedido.

Àqueles que porventura não foram citados e de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Os processos oxidativos avançados (POA's) se destacam como alternativa ao tratamento de efluentes industriais para a remoção eficiente de poluentes com alta estabilidade química e/ou baixa biodegradabilidade. Dentre os POA's, destaca-se a fotocatalise solar, que engloba o conjunto de reações químicas que ocorrem na presença da radiação solar e são capazes de degradar uma vasta gama de poluentes através da geração de radicais hidroxila. Neste sentido, catalisadores baseados na combinação de óxido de zinco e óxido de cobre foram sintetizados na proporção mássica de 80:20 pelo método Pechini e testados na remoção do corante azul de metileno por meio da fotocatalise solar heterogênea. Na síntese foi avaliada a temperatura de calcinação das amostras entre 500, 600 e 700 °C. Foi realizada caracterização através de técnicas como análise termogravimétrica (TG), difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), análise textural por absorção e dessorção de nitrogênio líquido pelo método BET/BJH, espectroscopia de infravermelho (FTIR), espectroscopia de absorção UV-Vis para o cálculo do *band gap* e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foram realizados três planejamentos experimentais, um para cada temperatura de calcinação estudada, visando definir as melhores condições para os estudos cinéticos. Por fim, a estabilidade do catalisador quanto ao seu reuso foi avaliada utilizando-se a melhor condição encontrada nos planejamentos experimentais. Na análise termogravimétrica, a perda de massa total foi de 50%, que se estabilizou após a temperatura de 550 °C. O tamanho médio do cristalito, calculado através da análise de DRX, foi de 26,21; 28,21 e 35,91 nm para as amostras calcinadas a 500, 600 e 700°C, respectivamente. O FRX mostrou-se eficaz na determinação dos elementos presentes no catalisador, que possui 75% de óxido de zinco e 25% de óxido de cobre. As áreas superficiais encontradas para as amostras foram baixas, com valores de 7,54; 7,19 e 3,92 m²/g para as amostras calcinadas a 500, 600 e 700 °C, respectivamente. O estudo do *band gap* permitiu concluir que os catalisadores estão na faixa do ultravioleta, mas que também ocorre a ativação do catalisador na faixa do visível. As micrografias permitiram observar que a medida que a temperatura de calcinação aumenta, as amostras se tornaram mais cristalinas e as partículas ficam mais aglomeradas. Pelo planejamento a melhor condição de estudo foi: temperatura de calcinação na síntese do catalisador de 500 °C, 20 mg/L de azul de metileno, 30 mg/L de H₂O₂, pH 6 e 2 horas de exposição a radiação. A cinética de degradação comprovou a eficiência do processo com adição de H₂O₂ (92% de remoção após 300 minutos), mas, principalmente, comprovou a eficiência do processo de fotocatalise (76% de remoção após 300 minutos, sem o uso de peróxido). Foram realizados estudos comparativos entre o catalisador misto e os catalisadores ZnO e CuO puros sintetizados pelo método Pechini e ficou comprovado que os óxidos puros não possuem eficiência de degradação similar ao óxido combinado. Foi realizado o reuso do catalisador misto e após quatro ciclos, constatou-se que o catalisador misto não foi afetado. Os resultados encontrados permitem propor que há viabilidade técnica na aplicação da fotocatalise solar no tratamento do azul de metileno com o óxido combinado ZnO/CuO.

Palavras-chave: Fotocatalise solar, método Pechini, óxidos inorgânicos, semicondutores acoplados.

ABSTRACT

Advanced oxidative processes (AOPs) stand out as an alternative to the treatment of industrial effluents due to their efficient removal of pollutants with high chemical stability and low biodegradability. Among the AOPs, solar photocatalysis encompasses the set of chemical reactions that occur in the presence of solar radiation and are capable of degrading a wide range of pollutants through the generation of highly reactive hydroxyl radicals. In this regard, catalysts based on the combination of zinc oxide and copper oxide were synthesized in the 80:20 mass ratio by the Pechini method and tested for dye removal by means of heterogeneous catalysis combined with solar radiation, using methylene blue as model effluent. The catalysts samples were characterized using X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), textural analysis by absorption and desorption of liquid nitrogen by the BET/BJH method, infrared spectroscopy (FTIR), UV-Vis absorption spectroscopy for the band gap calculation and scanning electron microscopy (SEM). Experimental planning was carried out in order to define the best conditions for kinetic studies. Finally, the reuse of the catalyst was tested using the best condition found in the experimental designs. The total mass loss was 50%, which stabilized after the temperature of 550 °C. The average crystallite size obtained was 26.21; 28.21 and 35.91 nm for the calcined samples, respectively. The FRX was effective in determining the elements present in the catalyst, consisting of 75% zinc oxide and 25% copper oxide. The values of surface area were of 7.54; 7.19 and 3.92 m²/g, respectively. Infrared spectroscopy identified transmittance peaks in the range of 460 cm⁻¹ corresponding to the Zn-O and Cu-O bonding bands. The values of band gaps found allowed to conclude that the catalysts are in the ultraviolet range, but that also occurs the activation of the catalyst in the visible range. The micrographs allow to conclude that as the calcination temperature increases, the particles become more agglomerated, interfering in the photocatalysis. The experimental design was important to define the best study condition: calcination temperature of 500 °C, 20 mg/L of methylene blue, 30 mg/L of H₂O₂ and pH 6. The degradation kinetics proved the process efficiency with H₂O₂ addition (removal of 92% after 300 minutes), but mainly demonstrated the effectiveness of photocatalysis performance (removal of 76% after 300 minutes). Comparative studies were performed between the mixed catalyst and the pure ZnO and CuO catalysts, synthesized by the Pechini method, and it was verified that the pure oxides do not have degradation efficiency similar to the mixed oxide. The catalyst was reused and, after four cycles, it was found that the mixed catalyst was not affected. The results allow to propose that there is viability in the application of solar photocatalysis in the treatment of methylene blue with ZnO/CuO.

Keywords: Solar photocatalysis, Pechini method, inorganic oxides, coupled semiconductors.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular do Azul de Metileno	23
Figura 2 – Evolução das publicações relacionadas a Processos Oxidativos Avançados.....	25
Figura 3 – Esquema de fotoativação de um semicondutor.....	27
Figura 4 – Esquema de fotoativação de um semicondutor ZnO/CuO.....	30
Figura 5 – Fluxograma do processo de síntese de materiais pelo método Pechini.	36
Figura 6 – Curva de calibração do corante Azul de Metileno.	44
Figura 7 – Termogravimetria do catalisador ZnO/CuO.	48
Figura 8 – Difractogramas dos catalisadores puros e da mistura dos óxidos em diferentes temperaturas de calcinação.....	50
Figura 9 – Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) do catalisador ZnO/CuO e dos catalisadores puros ZnO e CuO.	52
Figura 10 – Espectrofotometria no UV-Visível do ZnO/CuO calcinado a 500 °C (a), 600 °C (b) e 700 °C (c), ZnO puro (d) e CuO puro (e).	53
Figura 11 – Isotermas de adsorção e dessorção do catalisador ZnO/CuO e dos catalisadores puros ZnO e CuO.....	55
Figura 12 – Proporção mássica do catalisador ZnO/CuO.	57
Figura 13 – Morfologias obtidas por MEV do ZnO/CuO calcinado a 500 °C (a), 600 °C (b) e 700 °C (c).	57
Figura 14 – Gráfico de Pareto do planejamento experimental ZnO/CuO calcinado a 500 °C (a), 600 °C (b) e 700 °C (c).	61
Figura 15 – Comparativo da cinética de degradação fotocatalítica (a) e da adsorção do azul de metileno (b). Condições: 1912 kJ/m ² de taxa de irradiação, pH 6 e 0,5 g/L de catalisador.	64
Figura 16 – Eficiência de remoção para os experimentos de fotocatalise e adsorção em diferentes concentrações da solução de azul de metileno.....	64
Figura 17 – Velocidade inicial da reação ao variar a concentração de azul de metileno.	65
Figura 18 – Estudo cinético da reação fotocatalítica em diferentes concentrações de catalisadores (a) e eficiência de remoção após 120 minutos de exposição a irradiação (b).	66
Figura 19 – Velocidade inicial da reação ao variar a concentração de catalisador.	67
Figura 20 – Estudo cinético da reação fotocatalítica variando o pH (a) e eficiência de remoção após 120 minutos de exposição a irradiação (b).	68

Figura 21 – Cinética da reação do ZnO/CuO por quatro ciclos distintos variando a radiação solar incidente (a) e eficiência de remoção após 300 minutos de exposição a irradiação (b). .	70
Figura 22 – Comparativo da eficiência dos catalisadores mistos e puros.	71
Figura 23 – Estudo cinético da reação fotocatalítica variando os sequestrantes de radicais hidroxila e vacância.	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resoluções CONAMA que auxiliam no controle dos impactos ambientais.	20
Tabela 2 – Produção têxtil mundial.....	22
Tabela 3 – Etapas do modelo Langmuir-Hinshelwood através das reações químicas.	33
Tabela 4 – Variáveis e níveis do planejamento fatorial.....	43
Tabela 5 – Matriz de ensaios do planejamento fatorial.	43
Tabela 6 – Radiação solar média para cada planejamento realizado.	44
Tabela 7 – Concentrações de azul de metileno e demais parâmetros utilizados nos estudos cinéticos para o mecanismo de reação.....	45
Tabela 8 – Concentrações de catalisador utilizadas nos estudos cinéticos para o mecanismo de reação.....	46
Tabela 9 – Valor de pH e demais parâmetros utilizados nos estudos cinéticos para o mecanismo de reação.....	46
Tabela 10 – Dosagem de irradiação em cada um dos ciclos dos catalisadores.	47
Tabela 11 – Cristalinidade e tamanho de cristalito calculada a partir dos difratogramas de raios X.....	51
Tabela 12 – Valores de área superficial, tamanho de partícula (TP), tamanho de cristalito (TC) e razão TP/TC para os catalisadores estudados.	55
Tabela 13 – Resultados dos planejamentos experimentais realizados para os catalisadores calcinados em diferentes temperaturas (500, 600 e 700 °C).....	59
Tabela 14 – Radiação solar incidente e sua respectiva constante cinética.	68

LISTA DE SIGLAS

AM – Azul de Metileno

BET – Brunauer-Emmet-Teller (Método usado para determinar a área específica e o tamanho de partícula)

COT – Carbono Orgânico Total

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DCCR – Delineamento Composto Central Rotacional

DRX – Difração de Raios X

DQO – Demanda Química de Oxigênio

FRX – Espectroscopia de Fluorescência de Raios X

FTIR – *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy* (Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier)

INMET – Instituto Nacional de Meteorologia

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry* (União Internacional de Química Pura e Aplicada)

L-H – Langmuir-Hinshelwood

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

pH – Potencial Hidrogeniônico

POA – Processo Oxidativo Avançado

TG – Termogravimetria

UV – *Ultraviolet Radiation* (Radiação Ultravioleta)

UVA – *Ultraviolet Radiation A* (Radiação Ultravioleta) (315 nm – 400 nm)

UVC – *Ultraviolet Radiation C* (100 nm – 280 nm)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS.....	18
2.1. Objetivo geral.....	18
2.2. Objetivos específicos	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1. A Revolução Industrial e Seus Impactos Ambientais.....	19
3.2. Efluentes Industriais.....	21
3.3. Processos Oxidativos Avançados (POA's).....	24
3.4. Fotocatálise solar	26
3.4.1. Processos “Fenton-like”	28
3.5. Acoplamento de dois ou mais semicondutores com diferentes <i>bandgaps</i>	29
3.6. Planejamentos experimentais.....	31
3.7. Avaliação cinética da reação química.....	33
3.8. Radiação Ultravioleta - Visível.....	34
3.9. Método Pechini	35
3.10. Degradação de Corantes Utilizando Fotocatálise Solar	37
4. METODOLOGIA	39
4.1. Síntese do Catalisador pelo Método Pechini	39
4.2. Caracterização do Material	39
4.2.1. Termogravimetria (TG).....	39
4.2.2. Difração de Raios-X (DRX).....	40
4.2.3. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	40
4.2.4. Espectrofotometria Eletrônica na Região do UV-Visível.....	40
4.2.5. Área Específica e Isotermas de Adsorção e Dessorção de N ₂ a 77 K.....	41
4.2.6. Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)	42

4.2.7.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	42
4.3.	Procedimento Experimental Fotocatalítico.....	42
4.3.1.	Etapa I: Ensaios preliminares.....	42
4.3.2.	Etapa II: Estudo do mecanismo de reação.....	44
4.3.2.1.	Variação da concentração de azul de metileno.....	45
4.3.2.2.	Variação da concentração de catalisador.....	46
4.3.2.3.	Variação do pH.....	46
4.3.2.4.	Estabilidade do catalisador avaliada pelo seu reuso.....	47
4.3.2.5.	Utilização dos sequestrantes de radicais hidroxila e vacância.....	47
4.3.3.	Etapa III: Mecanismo proposto.....	47
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	48
5.1.	Caracterização do Material.....	48
5.1.1.	Termogravimetria (TG).....	48
5.1.2.	Difração de Raios X (DRX).....	49
5.1.3.	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	51
5.1.4.	Espectrofotometria Eletrônica na Região do UV-Visível.....	53
5.1.5.	Área Específica e Isotermas de Adsorção e Dessorção.....	54
5.1.6.	Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX).....	56
5.1.7.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	57
5.2.	Procedimento Experimental Fotocatalítico.....	59
5.2.1.	Etapa I: Ensaios preliminares.....	59
5.2.2.	Etapa II: Estudo do mecanismo de reação e obtenção da lei de velocidade.....	63
5.2.2.1.	Variação da concentração do azul de metileno.....	63
5.2.2.2.	Variação da concentração do catalisador.....	66
5.2.2.3.	Variação do pH.....	68
5.2.2.4.	Reuso do catalisador.....	69
5.2.2.5.	Comparação entre os óxidos puros e o óxido misto.....	70

5.2.2.6. Utilização dos sequestrantes de radicais hidroxila e vacância	71
5.2.3. Etapa III: Mecanismo proposto	72
6. CONCLUSÕES	74
7. REFERENCIAS	76

1. INTRODUÇÃO

A intensificação das ações humanas associada ao desenvolvimento econômico tem causado o aumento de geração de resíduos e poluição dos corpos hídricos. As indústrias têxteis, por exemplo, usam corantes como o azul de metileno e alaranjado de metila, altamente reativos, que são prejudiciais ao meio ambiente devido ao seu alto potencial carcinogênico e mutagênico (CHAUHAN *et al.*, 2019; ADELEKE *et al.*, 2018; SARAVANAN *et al.*, 2013).

Quando descartados sem tratamento adequado, podem alterar a coloração de um corpo hídrico, promovendo alterações significativas no ciclo hidrológico, visto que estes efluentes são altamente tóxicos e cancerígeno, causando problemas de saúde que podem levar a morte de peixes e plantas aquáticas (NASSAR *et al.*, 2016).

O uso de técnicas baseadas em oxidação química para o tratamento de solos ou corpos hídricos contaminados por efluentes domésticos e industriais ricos em compostos orgânicos tóxicos tem sido proposta para reduzir a poluição do meio ambiente global e permitir uma reciclagem dos recursos hídricos (LIU *et al.*, 2015; CHENG *et al.*, 2016).

Nas últimas décadas, os pesquisadores que tem estudado alternativas de tratamento a contaminantes tóxicos concluíram que os processos oxidativos avançados (POA's) apresentam eficiência elevada devido ao alto número de contaminantes capazes de serem oxidados. Estes processos compreendem uma série de métodos que incluem ozonização, fotocatalise, oxidação eletroquímica e reação de Fenton. Estes consistem na geração de radicais hidroxila HO• que são altamente reativos, pouco seletivos e que promovem a mineralização de contaminantes orgânicos, gerando CO₂, H₂O e inorgânicos ou produtos inofensivos ou biodegradáveis (SALEH e TAUFIK, 2019; BYRNE, SUBRAMANIAN e PILLAI, 2018; CHENG *et al.*, 2016).

A radiação solar tem sido utilizada com sucesso na degradação de efluentes industriais (COSTA *et al.*, 2018; SARAVANAN *et al.*, 2013) e também pode ser empregada no Nordeste do Brasil, devido aos elevados índices de irradiação da região. A utilização da radiação solar é importante, pois a maior parte dos recursos energéticos atualmente empregados é finita (MALATO *et al.*, 2000). Além disto, consiste em uma alternativa a utilização de lâmpadas artificiais que são capazes de potencializar a geração de radicais hidroxila, mas representa um custo financeiro elevado que muitas vezes inviabiliza seu uso (KUO e CHEN, 2012). No processo, os fótons do espectro são absorvidos pelo catalisador e convertem a energia proveniente da radiação solar em energia química (ROCHA *et al.*, 2010).

A fotocatalise é um POA cujo princípio envolve a ativação de um catalisador através da luz solar ou artificial. O processo consiste na absorção de fótons com energia superior a energia de *band gap*, resultando na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução. A lacuna (h^+) deixada na banda de valência apresenta potencial para reagir com moléculas de água contribuindo para a formação do radical hidroxila ($OH\bullet$) (ROY *et al.*, 2010; BOKARE e CHOI, 2014; SHEN, KRONAWITTER e KIRIAKIDIS, 2017).

O processo Fenton-like é outro tipo de POA, que utiliza catalisadores a base de materiais com mecanismo de reação semelhante ao ferro combinado com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta, é o que vem ganhando maior destaque perante os demais devido a geração elevada de radicais do tipo hidroxila capazes de remover contaminantes com alto grau de toxicidade, sem, entretanto, formar subprodutos, característica inerente aos catalisadores a base de ferro (BOKARE e CHOI, 2014; ASGHAR *et al.*, 2015).

Neste sentido, novos catalisadores aceitáveis ambientalmente e economicamente viáveis têm sido pesquisados como alternativa a geração de radicais $OH\bullet$ (BOKARE e CHOI, 2014). O dióxido de titânio (TiO_2) e o óxido de zinco (ZnO) são amplamente utilizados na degradação fotocatalítica. O ZnO possui níveis de energia de condução semelhantes ao TiO_2 e tem a vantagem adicional de absorver uma fração maior do espectro solar, quando comparada ao dióxido de titânio (SARAVANAN *et al.*, 2013).

A atividade fotocatalítica do ZnO pode ser melhorada quando combinada com outros catalisadores, como o CuO , que é um catalisador com faixa de condução estreita (1,7 eV), atóxico, com baixo custo financeiro e disponibilidade elevada, o que torna seu uso mais eficiente e econômico (SARAVANAN *et al.*, 2013).

São grandes os esforços de pesquisadores no objetivo de se desenvolver métodos de síntese de nanopartículas capazes de favorecer a atividade fotocatalítica por meio de amostras de TiO_2 , ZnO , CuO , entre outros, ou a partir de heterojunções destes materiais. Tal empenho está concentrado na obtenção de nanomateriais em fase cristalina desejada ao comportamento fotocatalítico das amostras, com área superficial, tamanho e morfologia controlados e devidamente mensurados (RIBEIRO *et al.*, 2012). Dentre os métodos de síntese das nanopartículas encontrados na literatura, destacam-se o método Pechini, sol-gel, hidrotermal, precipitação e a reação de combustão.

O método Pechini tem sido empregado para sintetizar óxidos metálicos combinando sais metálicos com etilenoglicol e ácido cítrico, que em condições controladas resultam no óxido metálico de interesse. O método destaca-se dos demais porque permite o uso de diferentes

temperaturas e proporções de ácido cítrico e cátions metálicos, sendo capaz de formar um precursor polimérico onde dois ou mais metais podem ser dispersos de forma homogênea em toda a rede (DANKS *et al.*, 2016; RIBEIRO *et al.*, 2012).

Diante do exposto, o trabalho se torna relevante devido à importância de propor alternativas de tratamento eficiente e financeiramente viável para corantes muito utilizados na indústria têxtil e que são altamente recalcitrantes. Neste sentido, a utilização do método Pechini para síntese de catalisadores nanoparticulados tende a aumentar a efetividade do processo fotocatalítico. Além disto, a possibilidade de utilização da radiação solar como aliado no processo fotocatalítico em uma região com alto potencial de incidência também confere outra justificativa importante para a pesquisa.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O objetivo geral do trabalho consiste em sintetizar e caracterizar o catalisador misto ZnO/CuO por síntese química usando o método Pechini, e aplicá-lo na degradação do corante azul de metileno através da fotocatalise solar.

2.2. Objetivos específicos

- Estudar as temperaturas de calcinação de 500, 600 e 700 °C na síntese do catalisador ZnO/CuO na proporção mássica de 80% de óxido de zinco e 20% de óxido de cobre;
- Analisar as amostras sintetizadas por análise termogravimétrica, DRX, FRX, análise textural por absorção e dessorção de nitrogênio líquido pelo método BET/BJH, FTIR, MEV e espectrofotometria na região do UV-Visível;
- Avaliar a velocidade da reação por meio da realização de estudos cinéticos e propor um mecanismo para a reação, verificando a influência dos parâmetros interferentes (concentração inicial de azul de metileno e catalisador, pH, influência da radiação solar e da adição de sequestrantes de radicais hidroxila) no processo fotocatalítico;
- Estudar o reuso do catalisador por vários ciclos consecutivos;
- Comparar a eficiência de remoção do catalisador misto ZnO/CuO na proporção mássica 80:20 com os catalisadores puros óxido de zinco (ZnO) e óxido de cobre (CuO), ambos sintetizados pelo método Pechini.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1.A Revolução Industrial e Seus Impactos Ambientais

A revolução industrial, iniciada no século XVIII na Inglaterra, culminou na expansão das atividades comerciais e no aumento da população mundial. Neste período, houve evolução energética e intensa produção de materiais que resultou em aumento do consumo, produção e exploração de matérias primas (SHARMA *et al.*, 2011).

O processo de industrialização ao qual o planeta foi submetido desencadeou mudanças nos hábitos da população, crescimento de metrópoles sem o ordenamento adequado, proporcionando o aumento da quantidade de resíduos gerados, que acarretam em problemas ambientais severos principalmente em solos e recursos hídricos (OLIVEIRA, 2016).

Entre os impactos ambientais decorrentes da revolução industrial é possível citar a contaminação de corpos hídricos, poluição do ar, vazamento de produtos químicos nocivos e a perda de milhares de vidas. Tais impactos foram importantes para que a população, comunidade científica e o poder público discutisse alternativas para prevenção e mitigação dos problemas, visando um ambiente com menos problemas a todos os seres vivos (CHENG *et al.*, 2016; POTT e ESTRELA, 2017).

A saída para a resolução destes problemas está na remediação dos solos e corpos hídricos contaminados, protegendo a saúde humana e o meio ambiente a partir da adoção de soluções bem discutidas entre os atores da sociedade (CHENG *et al.*, 2016).

Neste sentido, a partir da década de 1970, passaram a ser concebida uma série de acordos, convenções e leis com o intuito de propor um desenvolvimento econômico das metrópoles mais sustentável, ou seja, mais alinhado com as premissas de conservação do meio ambiente (POTT e ESTRELA, 2017).

Em 1972, a Conferência de Estocolmo foi a primeira conferência mundial que veio alertar sobre a necessidade de controlar as emissões atmosféricas causada pelas indústrias. Até então os países acreditavam que a natureza era fonte inesgotável de matéria prima (DIAS, 2004).

Outras conferências para discutir os impactos ambientais decorrentes das atividades humanas foram realizadas. Porém, a ECO-92, realizada no Rio de Janeiro em 1992, foi considerada um marco na discussão dos problemas ambientais por reunir representantes de 172 países e ter participação da sociedade civil. A ECO-92 foi importante porque definiu ações concretas, no sentido da melhoria das condições sociais e ambientais, em nível global e local

(PHILIPPI JUNIOR *et al.*, 2004). Posteriormente, a conferência Rio +20, realizada em 2012 no Rio de Janeiro, continuou a discussão a respeito da problemática ambiental com foco no desenvolvimento sustentável.

Nos últimos anos, o Ministério do Meio Ambiente e o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabeleceram leis e resoluções restritivas a fim de minimizar os impactos ambientais decorrentes da ação antrópica no Brasil, obrigando as indústrias a buscarem tecnologias capazes de adequar os resíduos gerados a legislação vigente.

A Política Nacional do Meio Ambiente, instituída pela Lei nº 6.938 de 1981, ficou marcada como a primeira legislação criada para defender os interesses do meio ambiente no Brasil, sendo um documento bastante relevante e significativo, porque se tornou um instrumento de defesa e proteção do ambiente e das gerações futuras, ou seja, uma ferramenta legislativa de preservação da natureza (SILVA, 2007).

Graças a Política Nacional do Meio Ambiente, foi criado o Conselho Nacional do Meio Ambiente, responsável pela criação de resoluções normativas no âmbito ambiental que vem sendo aperfeiçoadas com o tempo. A Tabela 1 cita algumas resoluções CONAMA e a finalidade da mesma.

Tabela 1 – Resoluções CONAMA que auxiliam no controle dos impactos ambientais.

Resolução	Disposição
CONAMA nº 01/1986	Dispõe sobre procedimentos relativos a Estudo de Impacto Ambiental.
CONAMA nº 237/1997	Dispõe sobre os procedimentos e critérios utilizados no licenciamento ambiental, bem como as atividades e empreendimentos sujeitos ao licenciamento ambiental.
CONAMA nº 357/2005	Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.
CONAMA nº 430/2011	Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes.
CONAMA nº 491/2018	Dispõe sobre os padrões de qualidade do ar

Estas e outras resoluções foram importantes para definir conceitos e limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos e descarte de efluentes em corpos hídricos. Após a definição destes parâmetros e das punições aos infratores, ficou mais fácil o controle do meio ambiente, porém ainda é preciso maior fiscalização por parte do poder público para que a legislação vigente seja cumprida e o meio ambiente seja cada vez menos afetado pelos impactos gerados pela ação antrópica.

3.2. Efluentes Industriais

A geração de efluentes industriais é uma problemática ambiental que tem sido tema de discussão de governantes e cientistas, devido aos impactos gerados aos corpos hídricos. Os efluentes industriais são reconhecidamente tóxicos, o que pode estar relacionado com a presença de compostos recalcitrantes (ALMEIDA *et al.*, 2004; LIBERATTI *et al.*, 2014).

Os compostos recalcitrantes ou refratários, também conhecidos como microcontaminantes emergentes devido às baixas concentrações que estes são lançados no ambiente, não são degradados através de técnicas convencionais de tratamento, como os tratamentos biológicos em decorrência do elevado tempo de tratamento destes compostos. Por isso, devido ao efeito de acumulação, podem atingir concentrações superiores à dose letal de peixes e invertebrados, levando a morte desses seres vivos (ALMEIDA *et al.*, 2004; LIMA *et al.*, 2017).

Do extenso rol de microcontaminantes comumente detectados nos corpos d'água superficiais, destacam-se os esteróides, hormônios, detergentes, defensivos agrícolas, plásticos, fármacos e corantes provenientes dos processos industriais, como os oriundos da indústria têxtil (RODRIGUES *et al.*, 2018; LIMA *et al.*, 2017).

Tratando-se de poluição de meios aquáticos, os efluentes têxteis merecem destaque especial em função do seu elevado consumo de água e do descarte de resíduos contendo substâncias coloridas altamente nocivas ao meio ambiente e com alta carga de compostos químicos e orgânicos que possuem alto grau de resistência a descontaminação (CERVANTES *et al.*, 2009).

Os efluentes têxteis caracterizam-se por serem altamente coloridos, devido à presença de corantes que não se fixam na fibra durante o processo de tingimento do produto. Posteriormente, quando lançados nos ecossistemas aquáticos, podem comprometer a qualidade da água e afetar a flora e fauna, devido ao alto grau de persistência do contaminante, conferindo um grave problema ambiental estudado por pesquisadores no planeta (GUARATININI e ZANONI, 2000).

Quando os corantes são despejados nos corpos de água sem o devido tratamento, pode resultar em impactos estéticos, físico-químicos e biológicos na qualidade do solo, ar e água, devido ao alto grau de persistência, decorrente da composição química que envolve anéis aromáticos, ligações azóicas, aminas e grupos sulfônicos. Além disto, dificulta a penetração da luz solar nos corpos hídricos e, conseqüentemente, interferir na fotossíntese (OLIVEIRA,

2016). Por fim, também são cancerígenos e possuem poder mutagênico (SHARMA *et al.*, 2011).

No cenário mundial, a China domina a indústria têxtil e é o maior produtor têxtil, com consumo aproximado de 41 milhões de toneladas de fibras, o que corresponde a 54% de toda a fibra produzida no mundo. O Brasil é o quinto maior produtor do mundo, sendo responsável por 2,7% da produção mundial de têxteis, conforme Tabela 2. Além disto, a produção têxtil no país representa 5,7% do valor total da produção de indústria de transformação (ZANONI e YAMANAKA, 2016).

Tabela 2 – Produção têxtil mundial.

País	Produção Anual (x 1000 ton)	Percentual no Mercado (%)
China/Hong Kong	41.152	54,0
Índia	6.299	7,9
Estados Unidos	5.000	6,3
Paquistão	3.230	4,0
Brasil	2.143	2,7
Indonésia	1.945	2,4
Taiwan	1.861	2,3
Turquia	1.527	1,9
Coreia do Sul	1.445	1,8
Bangladesh	1.014	1,3

Fonte: Abit, 2005.

No Brasil, a Resolução CONAMA nº 357/2005 proíbe a presença de qualquer tipo de corante nas águas doces. Além disto, define que, para águas salinas, os corantes devem estar virtualmente ausentes, assim, os corantes não podem ser perceptíveis pela visão, olfato e paladar. Por fim, para águas salobras, não são feitas objeções a respeito da quantidade de corante que pode ser encontrada para a classe. A Lei de Crimes Ambientais (Lei nº 9605/1998) proíbe estabelecimentos comerciais de causar poluição em leito de um rio, através de lançamento de resíduos, tais como, graxas, óleo, lodo, areia e produtos químicos, com punições previstas na esfera civil, penal e administrativa (BRASIL, 1998). Apesar da legislação restritiva, o que se vê em muitas partes do país são indústria têxteis descartando resíduos altamente coloridos sem nenhum tipo de punição.

Estima-se que a indústria têxtil despeje em corpos hídricos, anualmente, 200 mil toneladas de corantes após as operações de tingimento e acabamento, principalmente devido à ineficiência existentes no processo de tingimento de algumas indústrias (OGUGBUE e SAWIDIS, 2011).

Apesar dos impactos que o despejo de corantes sem o tratamento adequado causa aos corpos hídricos, a indústria de corantes no Brasil tem dedicado grande esforço para atender às regras de proteção ambiental, embora a aplicação destes corantes no processo de tintura

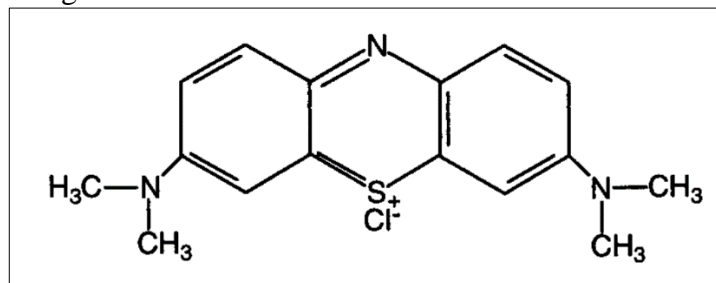
constitua efetivamente um grande problema, uma vez que a maioria destas indústrias são pequenas empresas, dificultando a fiscalização por parte dos órgãos competentes (GUARATININI e ZANONI, 2000).

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química ou de acordo com o método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil. Existem oito tipos básicos de corantes: Corantes ácidos, azóicos, básicos ou catiônicos, diretos, dispersos, reativos, sulfurosos e corantes à cuba (ZANONI e YAMANAKA, 2016).

Os corantes catiônicos são largamente empregados em processos de tingimento de couros, papel, fibras acrílicas e têxteis, uma vez que estes materiais possuem, em geral, grupos com características aniônicas (MORI e CASSELLA, 2009; GUARATININI e ZANONI, 2000).

O azul de metileno (Figura 1) é utilizado como molécula modelo de poluentes orgânicos e trata-se de um corante catiônico bastante estudado devido as bandas de absorção de suas diferentes espécies serem conhecidas e, portanto, possuem fácil identificação em suas regiões espectrais (LEAL *et. al.*, 2012; SILVA, 2014).

Figura 1 – Estrutura molecular do Azul de Metileno



Fonte: Adaptado de LONGHINOTTI *et al.*, 1996.

Os riscos à saúde dos seres vivos em decorrência do contato com o azul de metileno são potencializados devido ao modo e tempo de exposição do mesmo (OLIVEIRA, 2016). O corante tem potencial suficiente para causar impactos significativos aos seres vivos, apesar de não ser considerado letal. Se ingerido, pode causar náuseas, vômitos, diarreia, suor excessivo, diminuição dos níveis de hemoglobina no sangue, além de dor de cabeça e dor no peito; se inalado, pode causar dificuldade respiratória (SILVA, 2014).

Apesar de ter desempenhado um papel importante no desenvolvimento econômico mundial, o processo produtivo da indústria têxtil gera grandes quantidades de corantes, que são resíduos com alta resistência a tratamentos convencionais. Alguns exemplos destas tecnologias são o tratamento biológico, tratamento via carvão ativado, processos térmicos, arraste com o ar ou osmose reversa (KOJIMA *et al.*, 1995; LI e ZHAO, 1999; PERA-TITUS *et al.*, 2004).

Devido à dificuldade de encontrar uma alternativa eficiente de tratamento de corantes, vários estudos têm sido realizados com o objetivo de se encontrar um mecanismo satisfatório para este tipo de efluente. Porém, é difícil definir um procedimento específico que seja mais eficaz para o tratamento, visto que cada composto apresenta composição química diferente e alguns corantes apresentam cinética de degradação lenta para processos biológicos convencionais e outros são recalcitrantes (moléculas de difícil degradação) (OLIVEIRA, 2016; SILVA, 2014).

Uma alternativa bastante promissora para remoção de contaminantes em meio aquoso se dá por meio do emprego dos Processos Oxidativos Avançados, pois são capazes de remover, de maneira satisfatória, os poluentes encontrados na água, incluindo efluentes industriais, quando os processos convencionais não são suficientes (HERRMANN, 1999).

3.3.Processos Oxidativos Avançados (POA's)

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

O poder público tem reconhecido que é importante que seja dado o correto tratamento a esses e outros contaminantes descartados na natureza com o intuito de se preservar a saúde humana e o meio ambiente para as gerações futuras, promovendo o desenvolvimento sustentável (CHENG *et al.*, 2016).

Os tratamentos convencionais para efluentes podem ser divididos, basicamente, em dois grupos: processos físicos e biológicos. Os processos físicos consistem apenas na transferência de fase do contaminante e, portanto, não são sustentáveis a médio ou longo prazo. Os processos biológicos apresentam estreita faixa de condições ótimas (pH, temperatura, entre outros) para a degradação da matéria orgânica por parte dos seres vivos (TEIXEIRA e JARDIM, 2004; MAHMOUD e FREIRE, 2007).

Desta forma, os processos oxidativos avançados (POA's) têm sido relatados como processos de tratamento alternativos que atingem a degradação de espécies orgânicas operando, usualmente, com pressão e temperatura próximas à ambiente (ARAÚJO *et al.*, 2016; CHENG *et al.*, 2016). Esses processos têm sido uma alternativa promissora para remoção de poluentes de água e efluentes industriais, quando processos convencionais já citados não capazes de remover esses poluentes de maneira satisfatória (HERRMANN, 1999).

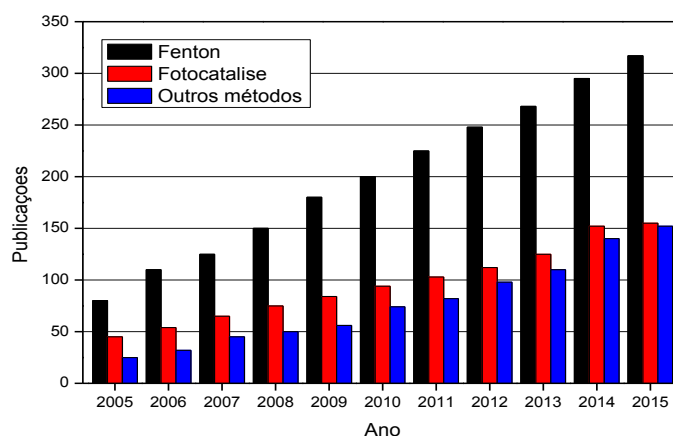
Os POA's compõem uma classe diferenciada de métodos de oxidação a partir da geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) para oxidar a matéria orgânica de difícil degradação, transformando, parcialmente ou totalmente, os poluentes em compostos menos danosos e que podem ser tratados por tecnologias convencionais, tais como: dióxido de carbono, água e outros subprodutos (AMORIM *et al.*, 2009; ARAÚJO *et al.*, 2016; LUCENA e ROCHA, 2015). As principais características do radical hidroxila são: tempo de vida curto, poderoso oxidante com alto poder de reação, é um reagente não seletivo e onipresente na natureza, possui caráter eletrofilico, é fácil de produzir e é possível controlar a cinética da reação (OPPENLANDER, 2007).

Os processos oxidativos avançados possuem a vantagem de promover modificações químicas no substrato, podendo inclusive levar a completa mineralização de poluentes orgânicos sem transferência de fase. São processos não seletivos, podendo ser utilizado para degradação de substratos de natureza química, sendo destaque a degradação de contaminantes refratários e tóxicos, cujo tratamento biológico pode ser viabilizado através da oxidação avançada parcial (CHENG *et al.*, 2016; FIOREZE *et al.*, 2014).

Dentre os tipos de POA's, destacam-se a fotólise, fotocatalise e os processos Fenton. Todos eles apresentam como ponto em comum a participação do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), altamente reativo e que é capaz de gerar reações em cadeia, sendo muito utilizado em tratamento de águas contaminadas como iniciador de processos de purificação (ARAÚJO *et al.*, 2016).

A aplicação dos POA's no tratamento de efluentes tem sido observada em uma série de estudos ao longo dos anos. Cheng *et al.* (2016) avaliaram pesquisas científicas que abordaram a temática dos processos oxidativos avançados nos últimos 10 anos com base em dados obtidos na plataforma Web of Science (Figura 2) e observaram que houve um crescimento significativo de trabalhos que abordam esta temática, sobretudo a respeito do processo Fenton.

Figura 2 – Evolução das publicações relacionadas a Processos Oxidativos Avançados.



Fonte: Adaptado de CHENG *et al.*, 2016.

A literatura relata uma série de trabalhos que aplicam os mais diversos processos oxidativos para o tratamento de poluentes persistentes, dentre os quais: lixiviados de aterro sanitário (LUCENA *et al.*, 2018), corantes têxteis (SARAVANAN *et al.*, 2013) e compostos fenólicos (SILVA *et al.*, 2018).

3.4. Fotocatálise solar

A fotocatalise se constitui como técnica importante de descontaminação de efluentes por ser uma técnica rápida e eficaz, transformando quimicamente o contaminante devido ao seu alto poder oxidante (LIBERATTI *et al.*, 2014; DI PAOLA *et al.*, 2012). Existem várias alternativas para otimizar a geração de radicais hidroxila, que pode ser feita usando catalisadores na forma sólida ou diluídos no efluente a ser tratado.

A fotocatalise solar homogênea não utiliza catalisadores na forma sólida. Com isso, o tratamento é feito por meio de catalisadores que se misturam ao efluente ou através de mecanismos da fotólise direta, que utiliza a radiação ultravioleta no tratamento de contaminantes (SAUER *et al.*, 2002). Tem se estudado também o uso do peróxido de hidrogênio na fotocatalise homogênea sob radiação UV em virtude desta reação se tornar mais eficiente com o uso deste reagente em dosagem controlada em condições de pH que variam conforme a escolha do semicondutor (COSTA *et al.*, 2013).

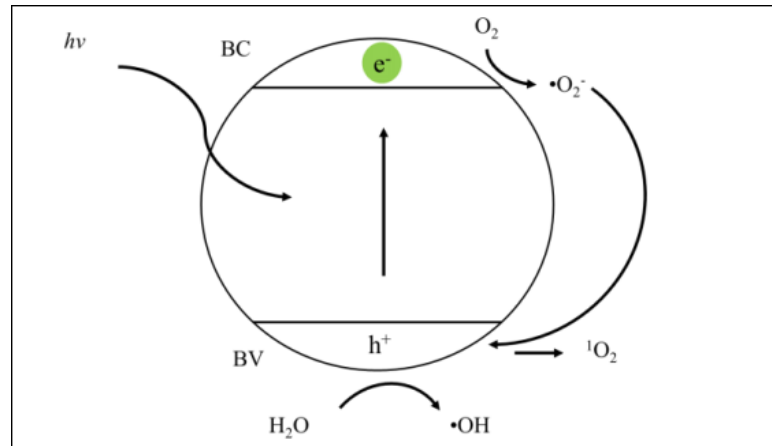
Segundo Costa *et al.* (2013), o H_2O_2 por ser anfótero pode atuar em diferentes faixas de pH. Porém, na forma combinada com outro agente oxidante ou mesmo catalisado, o pH passa a ser uma variável importante na cinética de degradação.

Já a fotocatalise heterogênea tem como princípio a ativação de um sólido semicondutor a partir da absorção de fótons da radiação ultravioleta ou visível com a criação de sítios oxidantes e redutores em sua superfície (NOGUEIRA e JARDIM, 1998; MORAES, 2010). Os catalisadores mais empregados no tratamento de águas e efluentes são o ZnO , TiO_2 e Fe_2O_3 , SiO_2 e Al_2O_3 (CARVALHO, 2016).

Neste processo, os fótons do espectro são absorvidos pelo catalisador e convertem a energia proveniente da radiação solar (ou artificial) em energia química devido a energia superior a energia de *band gap* do semicondutor. O processo resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de uma lacuna (h^+) na banda de valência, gerando sítios redutores e oxidantes na superfície do semicondutor. Nesses sítios ocorre a reação de mineralização dos compostos orgânicos a CO_2 e H_2O e também a redução de metais dissolvidos ou outros compostos no meio (HERRMANN, 1999; ROCHA

et al., 2010; BOKARE e CHOI, 2014). A Figura 3 apresenta o desenho esquemático do processo.

Figura 3 – Esquema de fotoativação de um semicondutor.



Fonte: COLPANI, 2017.

A fotocatalise heterogênea pode ocorrer em diversos meios: fases gasosa e orgânica, soluções aquosas ou fase líquida pura (HERRMANN, 1999). O mecanismo de reação de fotocatalise heterogênea ocorre com a transferência dos reagentes para a superfície do catalisador. Posteriormente, há uma adsorção, de pelo menos um dos reagentes no início da reação, e por consequência, ocorre a reação na fase adsorvida e dessorção dos produtos. Por fim, ocorre a degradação dos produtos da região de interface (SAUER, 2006).

Em termos químicos, a fotoativação do semicondutor gera um par elétron/lacuna, conforme Reação 01 e exemplificado na Figura 3:

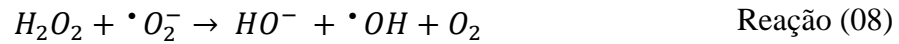
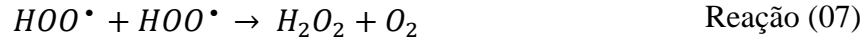


A formação do par elétron/lacuna pode acarretar na movimentação das cargas para a superfície do catalisador, criando sítios oxidantes e redutores, que são capazes de degradar uma grande variedade de matéria orgânica. A lacuna criada possui potencial elevado a ponto de ocorrer a formação dos radicais hidroxila a partir de moléculas de H₂O (Reação 02) que são adsorvidas na superfície do catalisador e/ou por hidroxilas superficiais (FRANÇA, 2011).

O oxigênio pode capturar o elétron da banda de condução do semicondutor, acarretando a formação do radical superóxido (O₂•⁻) (Reações 03 e 04), capaz de oxidar compostos orgânicos a partir da fotoativação do catalisador (CHONG *et al.*, 2010).

A formação do radical superóxido desencadeia uma série de reações que levam à formação do peróxido de hidrogênio (Reação 07) e sua posterior decomposição em produtos da reação (Reações 08 e 09) (CHONG *et al.*, 2010; FRANÇA, 2011; KOSERA, 2017).





Um dos aspectos interessantes da fotocatalise heterogênea é a possibilidade de utilização da luz solar para a ativação do catalisador, que reduz custos operacionais e promove o aproveitamento de uma energia limpa e que está a disposição na natureza.

Pesquisadores têm demonstrado que a utilização da radiação solar na fotocatalise heterogênea implica em eficiência de remoções satisfatórias de esgotos sanitários, efluentes industriais, compostos feroicos e corantes (FERREIRA, 2005; SILVA, 2016; SILVA *et al.*, 2018).

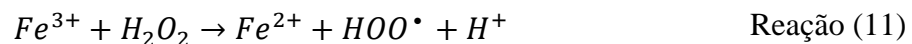
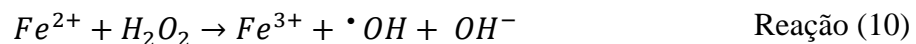
Entretanto, a maioria dos semicondutores estudados na fotocatalise solar tem seu rendimento prejudicado em virtude da baixa faixa de absorção do espectro solar, já que a maioria dos catalisadores absorve apenas na região do visível (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

Soma-se a isso outros interferentes que podem afetar a atividade do catalisador, tais como: tamanho da partícula, área superficial, cristalinidade, capacidade de adsorção, intensidade da luz, concentração do catalisador e pH da solução (SAUER *et al.*, 2002).

Nesse sentido, novos fotocatalisadores, que apresentem maior absorção na região do visível, são necessários para o desenvolvimento da fotocatalise utilizando luz solar.

3.4.1. Processos “Fenton-like”

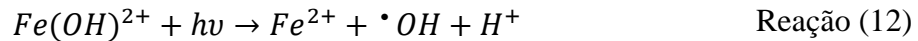
A reação de Fenton clássica é um processo oxidativo avançado em que a produção de espécies reativas de oxigênio é dada pela decomposição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) catalisada pelo íon ferroso (Fe^{2+}), seguindo uma série de reações (resumida pelas Reações 10 e 11) em solução (BOKARE e CHOI, 2014).



A hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é um semicondutor bastante utilizado na catalise por ser a fase mais estável do óxido de ferro. Além disto, o seu *band gap* estreito, na ordem de 2,2 eV, contribui para processos fotocatalíticos. Porém, este semicondutor também apresenta limitações

que atrapalham sua eficiência, tais como: rápida recombinação de elétrons e lacunas e necessidade de acidificação do meio já que o mesmo funciona de maneira satisfatória em pH's ácidos (COLPANI, 2017).

Já o processo foto-Fenton combina a reação de Fenton com radiação ultravioleta e, com isso, aumenta a eficiência da oxidação, uma vez que regenera Fe^{2+} para a reação com H_2O_2 (Reação 12), além de produzir radicais hidroxila adicionais (Reação 13) (MELO *et al.*, 2009).

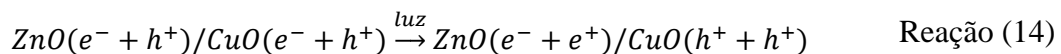


Ambas as técnicas podem ser aplicadas a temperatura ambiente e pressão atmosférica, além de empregar reagentes facilmente disponíveis e seguros (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014).

Apesar de ser amplamente estudado, o processo Fenton ainda apresenta algumas desvantagens, como alto custo operacional, estrita faixa de pH, geração de grande volume de lodo de ferro, dificuldades em reaproveitar o catalisador, bem como restrições nos padrões de lançamento estabelecidos por órgãos ambientais para o ferro (ARAÚJO *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2016).

Por isso, estudos vêm investigando outros tipos de catalisadores em substituição ao Fe^{2+} com a finalidade de contornar as inconveniências da técnica, resultando em reações conhecidas como tipo Fenton ("Fenton-like") (BOKARE e CHOI, 2014), incluindo na classe dos catalisadores substituintes a espécie Fe^{3+} .

Neste sentido, o óxido de zinco (ZnO) tem sido estudado já que difere dos demais devido aos baixos custos financeiros, fácil recuperação e são menos nocivos ao ambiente. Estudos comprovam que a adição do óxido de cobre ao óxido de zinco pode influenciar na morfologia do catalisador. Por isso, o ZnO/CuO tem sido testado com o objetivo de eliminar poluentes não biodegradáveis em ambientes aquáticos (MORAES, 2010; SARAVANAN *et al.*, 2013). Nos processos tipo Fenton utilizando catalisadores a base de ZnO/CuO, as reações de oxidação/redução em cadeia são iniciadas com a formação do par elétron/lacuna (Reação 14) e depois segue processo já detalhado na Reação 02 a 13.



3.5. Acoplamento de dois ou mais semicondutores com diferentes *bandgaps*

Nos últimos anos, o acoplamento de materiais semicondutores a base de ZnO e CuO tem atraído o interesse de pesquisadores para posterior aplicação em diversas áreas, dentre as quais a fotocatalise (MUZAKKI *et al.*, 2016; SHOKRI e GHAZI, 2016).

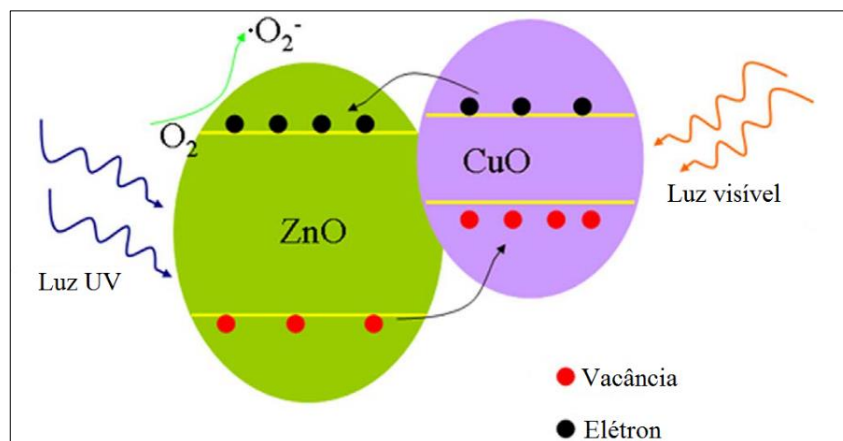
O óxido de zinco tem chamado a atenção devido a eficiência deste na degradação de poluentes diversos, por ser relativamente barato, estável e ter propriedades fotocatalíticas consideradas satisfatórias (GIAHI *et al.*, 2015; HONG *et al.*, 2006). O óxido de zinco tem um *band gap* na faixa de 3,37 eV, boa mobilidade eletrônica e se caracteriza por ser um material de fácil cristalização (WANG e HERRON, 1987).

Este semiconductor, entretanto, também possui desvantagens, como a alta taxa de recombinação dos pares de elétrons, que acarreta na desativação do fotocatalisador. Para reverter o problema supracitado e aumentar a eficiência fotocatalítica, tem-se estudado a sua modificação através do acoplamento com outro semiconductor (GIAHI *et al.*, 2015; GERISCHER e HELLER, 1992).

Semicondutores acoplados formados por ZnO e outros óxidos ou sulfetos metálicos, como TiO₂, Fe₂O₃, WO₃ e CuO foram relatados em diferentes pesquisas (SUDHA e SIVAKUMAR, 2015; SARAVANAN *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2007). O acoplamento de semicondutores consiste na mistura de dois ou mais materiais, em proporções tais que otimizem o processo de separação de cargas, diminuindo a recombinação de elétrons e lacunas fotogeradas.

A modificação do ZnO pela adição de CuO foi utilizada a fim de reduzir seu *band gap*, estender sua faixa de absorção à região da luz visível, promover a separação dos pares de elétrons e lacunas sob irradiação e, por consequência, melhorar a atividade fotocatalítica do material (MOHAMED e MKHALID, 2010; XU *et al.*, 2017). A Figura 4 apresenta o desenho esquemático do acoplamento do catalisador ZnO/CuO.

Figura 4 – Esquema de fotoativação de um semiconductor ZnO/CuO



Fonte: Adaptado de XU *et al.*, 2017.

O óxido de cobre (CuO), que ocorre na natureza como o mineral tenorita, apresenta estabilidade em temperatura ambiente e vem sendo aplicado em células fotovoltaicas e

eletroquímicas, mídia de armazenamento magnético e como catalisador (PHIWDANG *et al.*, 2013; ANANTH *et al.*, 2014).

Muzakki *et al.* (2016) estudaram a síntese do ZnO/CuO pelo método sol-gel e testaram a eficiência de fotocatalise na degradação do corante azul de metileno e concluíram que a degradação do azul de metileno foi superior a medida que o CuO foi incorporado ao semicondutor e atribuiu esse ganho de eficiência a ampliação da faixa de condução, o que favoreceu a transferência de elétrons, quando comparado ao semicondutor ZnO na forma pura.

Das e Srivastava (2016) estudaram a síntese do ZnO/CuO e do ZnO e CuO puros pelo método de co-precipitação e sua posterior aplicação na remoção do corante azul de metileno utilizando radiação UV artificial, o que confere uma desvantagem perante a presente em virtude do custo operacionais relacionados ao uso da radiação artificial. Os autores alcançaram remoção de 96% do corante utilizando o ZnO/CuO e 70 e 50% de eficiência de remoção do mesmo corante ao utilizar o ZnO e o CuO puros, respectivamente. Os resultados encontrados comprovam que o acoplamento de dois catalisadores foi importante no aumento da eficiência de remoção do corante.

Shokri e Ghazi (2016) estudaram a síntese do ZnO puro e ZnO dopado com CuO pelo método de impregnação e constaram uma diminuição do tamanho de cristalito (de 41 nm para 36 nm) e do *band gap* (de 3,2 eV para 2,9 eV) após a dopagem, resultados que melhoraram as propriedades fotocatalíticas do semicondutor.

3.6.Planejamentos experimentais

No mundo atual, a geração de dados numéricos para fins de pesquisa tem crescido substancialmente devido, entre outros fatores, as novas técnicas que permitem uma resposta mais rápida ao que se quer responder. Por isso, há de se ressaltar a importância da correta interpretação deste volume de dados para que as pesquisas ganhem em qualidade (CASTRO, 2013).

Neste sentido, a aplicação de ferramentas estatísticas como os planejamentos experimentais resulta em estudos mais eficientes, com o máximo de informação útil e minimizando perdas de tempo e reagentes (MARINHO e CASTRO, 2005).

Dentre os diversos tipos de planejamento experimental, o delineamento fatorial se destaca por permitir avaliar o efeito das variáveis e das interações, etapa importante para o entendimento dos processos que estão sendo monitorados em um determinado sistema, sendo consideradas ferramentas poderosas e que podem ser úteis a fim de se alcançar objetivos específicos.

Além do delineamento fatorial, outro tipo de planejamento experimental é o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), constituído por três partes: cúbica (fatorial), axial (α) e central. Os pontos cúbicos são responsáveis por avaliar os efeitos das interações entre as variáveis. O ponto central, quando repetido, possibilita a estimativa do erro puro, além de ser responsável também pela estimativa dos efeitos quadráticos. O ponto axial possui distância $\pm\alpha$ do ponto central. Um delineamento composto central é considerado rotacional, quando as variâncias das predições da resposta dependem apenas da distância em relação ao ponto central. A vantagem do planejamento do tipo DCCR está na flexibilidade e na capacidade de poder realizar diferentes variações entre os fatores estudados, permitindo a sua utilização em diferentes regiões de interesse experimental e da região de operação (MENDONÇA, 2012).

O uso de planejamentos experimentais do tipo DCCR aplicado na fotocatalise de efluentes recalcitrantes vem sendo cada vez mais relatados por pesquisadores por permitir relacionar as variáveis interferentes aos experimentos fotocatalíticos e otimizar o processo.

Segundo Gogate e Pandit (2004), existem algumas variáveis que são responsáveis diretamente pela eficiência do processo fotocatalítico, dentre as quais pode-se mencionar o projeto do reator, o comprimento de onda da radiação, a quantidade de catalisador, a temperatura e o pH do meio reacional.

Lucena *et al.* (2018) utilizaram o planejamento experimental do tipo DCCR para otimizar o processo de foto-Fenton utilizando radiação solar na degradação de lixiviados de aterros sanitários e concluíram que, a partir dos planejamentos fatoriais DCCR, foi possível obter as condições ótimas do processo foto-Fenton na remoção da matéria orgânica presente no lixiviado, já que os resultados experimentais estavam de acordo com o modelo gerado a partir do planejamento estatístico.

Ansari *et al.* (2016) sintetizaram óxido de zinco impregnados em carvão ativada no intuito de se avaliar a adsorção deste material na remoção de dois corantes químicos utilizados como indicadores. Para otimizar o processo, utilizaram planejamento fatorial DCCR, obtendo uma remoção de 99,5% na melhor condição de cada um dos parâmetros estudados. O ponto ótimo estimado pelo modelo foi testado em escala experimental e a eficiência de remoção foi menor em aproximadamente 3%, comprovando que o modelo é significativo e que o planejamento fatorial foi uma ferramenta importante para se alcançar os resultados esperados.

3.7. Avaliação cinética da reação química

As leis de velocidade para reações catalíticas heterogêneas envolvem o estudo das reações elementares do processo cinético e a formação de pelo menos um composto intermediário ativo, que consiste em uma molécula com alta carga energética com velocidade de reação elevada (FOGLER, 2009). Um dos modelos propostos para avaliar a cinética das reações catalíticas heterogêneas é o modelo de Langmuir-Hinshelwood.

O modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) apresenta três etapas fundamentais: a adsorção do(s) reagente(s) na superfície do catalisador, a reação na superfície (que pode ser com um modelo de sítio único ou sítio duplo), e a dessorção do(s) produto(s). Normalmente, uma destas etapas, é a mais lenta de todo o processo, sendo neste caso, a responsável pela velocidade global da reação (FOGLER, 2009).

A Equação 1, proposta por L-H, é obtida supondo um mecanismo de reação de sítio único, com reação na superfície sendo a etapa lenta, e adsorção somente do reagente A. Nesse mecanismo, considera-se também que não há desativação do catalisador, realizando-se o balanço de sítios, os quais permanecem constantes ao longo de todo processo. A Tabela 3 detalha as etapas do modelo de Langmuir-Hinshelwood através das reações químicas.

Tabela 3 – Etapas do modelo Langmuir-Hinshelwood através das reações químicas.

Etapa	Reação	Lei de velocidade supondo reação elementar/equação derivada
Adsorção de A	$A + s \xrightleftharpoons{k_a} A \cdot s$ Reação (15)	$-rA _{ads} = k_a \cdot \left(C_a C_s - \frac{C_a \cdot S}{K_a} \right)$ Reação (16)
Equilíbrio de Adsorção de A	-	$-rA _{ads} = 0 ; C_a \cdot s = k_a c_a c_s$ Reação (17)
Reação na superfície	$A \cdot s \xrightarrow{k_r} produtos (B + s)$ Reação (18)	$-rA _{rs} = k_r \cdot C_a \cdot s$ (etapa lenta) Reação (19)
Balanço de sítios	$C_t = cte = C_s + C_a \cdot s$ $C_t = C_s(1 + K_a \cdot C_a)$ Reação (20)	-

Fonte: FOGLER, 2009.

A Equação 1 é a lei de velocidade global para um mecanismo de reação de sítio único.

$$-r_i = \frac{-dC_i}{dt} = \frac{k_s K_A C_A}{1 + K_A C_A} \quad \text{Equação (1)}$$

Sendo que:

$-r_i$ é a taxa de reação;

C_i é a concentração do reagente A;

K_A é a constante de equilíbrio de adsorção de A na superfície do catalisador;

k_s é a velocidade específica da reação superficial.

Gaya e Abdullar (2008) estudaram a degradação fotocatalítica de compostos orgânicos utilizando dióxido de titânio e através da aplicação do modelo L-H, concluíram que a reação obedecia a uma cinética de primeira ordem.

3.8. Radiação Ultravioleta - Visível

A radiação ultravioleta é fator importante para a obtenção de melhores eficiências na degradação dos compostos orgânicos. Quando a mesma não é utilizada, ocorre queda no desempenho do processo (ANDREOZZI *et al.*, 2003). Pesquisadores vêm estudando a potencialidade da radiação remediação de resíduos e como a magnitude da radiação pode influenciar na degradação dos poluentes (ALATON *et al.*, 2002; GOGATE e PANDIT, 2004; NOGUEIRA *et al.*, 2007).

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

Alaton *et al.* (2002) estudaram alguns processos oxidativos avançados (O_3/OH^- , H_2O_2/UVC , TiO_2/UVA) na degradação de uma mistura de corantes reativos do tipo monoclorotriazina utilizado em tinturaria e constataram que o peróxido de hidrogênio aplicado isoladamente não é eficaz na redução de cor de efluentes têxteis, pois apresenta uma taxa de reação baixa. Gogate e Pandit (2004) afirmam que, para se obter índices satisfatórios de conversão de radicais do tipo hidroxila, o peróxido de hidrogênio necessita de uma ativação como suporte, tornando inviável sua utilização de maneira isolada.

O Brasil, país tropical que possui altas temperaturas, possui radiação ultravioleta em abundância, o que torna seu uso bastante promissor, não apenas em função da redução de custos operacionais, mas principalmente por representar uma tecnologia sustentável que respeita as diretrizes ambientais vigentes (SOUZA *et al.*, 2008).

De acordo com o Atlas Solarimétrico do Brasil (TIBA *et al.*, 2000), o índice médio anual de irradiação solar no estado da Paraíba é de 18 MJ/m^2 por dia com uma insolação diária média de 7 horas. O aproveitamento dessa fonte de energia para uma conversão eficiente em outras formas úteis é de grande importância, já que a maior parte dos recursos energéticos atualmente empregados é finita (MALATO *et al.*, 2000).

3.9.Método Pechini

O mundo globalizado vem exigindo a criação de materiais cada vez mais complexos e que atendam as demandas humanas. Neste sentido, novos métodos sintéticos têm sido estudados e desenvolvidos pelos cientistas, já que muitos materiais inorgânicos (como óxidos metálicos e carbonetos) podem ser preparados de forma bastante simples e resultam em materiais cada vez mais otimizados para determinada finalidade devido a melhoria das suas propriedades físicas e químicas (DANKS *et al.*, 2016).

Dentre os métodos de síntese das nanopartículas encontrados na literatura, destacam-se os métodos sol-gel, hidrotermal, precipitação, a reação de combustão e o método Pechini.

O método Pechini ou método dos precursores poliméricos consiste na formação de um quelato de cátions, que podem ser cloretos, carbonatos, hidróxidos, isopropóxidos e nitratos. Estes, por sua vez, são misturados através de um ácido policarboxílico, que normalmente é o ácido cítrico. Posteriormente a mistura, é formada uma resina polimérica intermediária produzida pela poliesterificação entre o ácido policarboxílico e um álcool polihidróxido, que geralmente é o etilenoglicol (PECHINI, 1967).

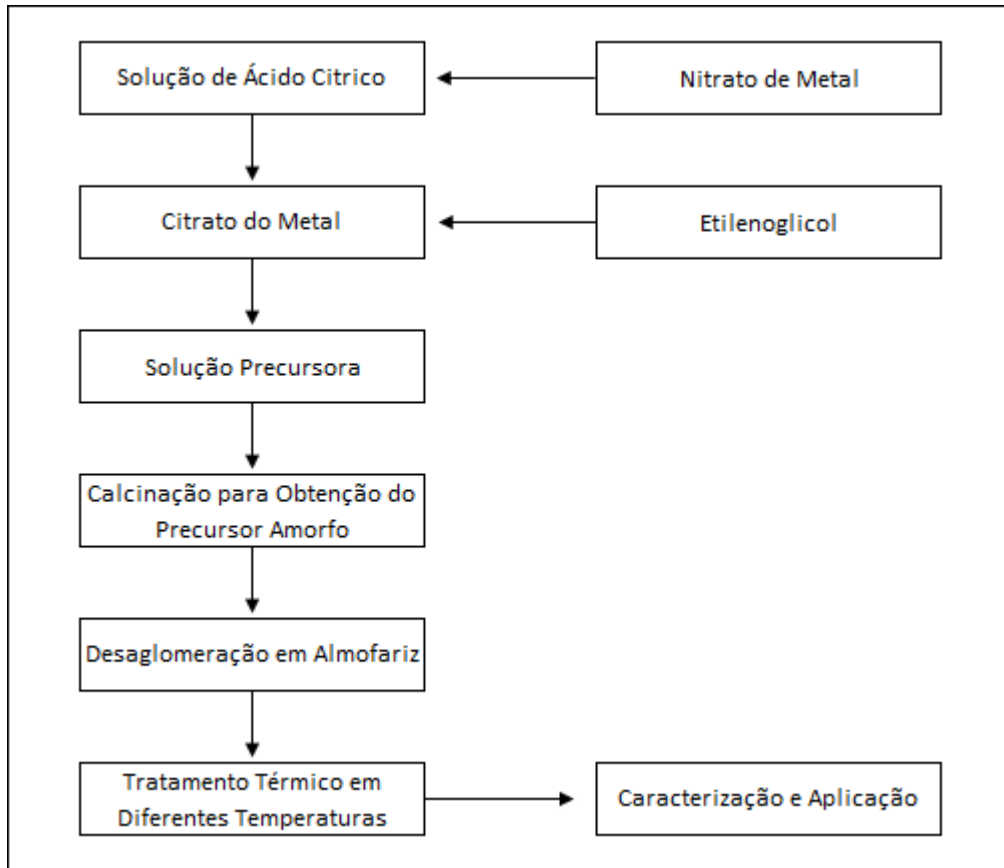
O método Pechini é considerado uma variação do método sol-gel, já que nos dois métodos de síntese são obtidos um gel ou resina polimérica a partir de precursores orgânicos (GONÇALVES JUNIOR *et al.*, 2006).

O método tem sido empregado na síntese química de óxidos metálicos combinando sais metálicos com um polialcool (geralmente o etilenoglicol) e um ácido carboxílico (normalmente se utiliza o ácido cítrico), que em condições controladas resultam no óxido metálico de interesse. O ácido carboxílico promove a complexação dos cátions metálicos, enquanto que o polialcool gera a reação de poliesterificação (ALVES, 2012).

Este método destaca-se dos demais porque permite o uso de diferentes temperaturas e proporções de ácido cítrico e cátions metálicos, sendo capaz de formar um precursor polimérico onde dois ou mais metais podem ser dispersos de forma homogênea em toda a rede, tendo a capacidade de formar pós nanométricos com baixa possibilidade de contaminação (DANKS *et al.*, 2016; RIBEIRO *et al.*, 2012).

Além disto, as soluções obtidas pelo método de Pechini são estáveis e transparentes, condições necessárias para a formação da resina e, através de um procedimento térmico, o material torna-se macio e de fácil desaglomeração. A Figura 5 apresenta um fluxograma do processo de síntese por Pechini (ALVES, 2012).

Figura 5 – Fluxograma do processo de síntese de materiais pelo método Pechini.



Fonte: Adaptado de GONÇALVES JUNIOR *et al.*, 2006.

Primeiramente, é feita uma solução do sal (fonte de cátion) no ácido. Em seguida, será adicionado o óxido que servirá como precursor metálico. No caso de uma síntese onde ocorre a mistura de óxidos, os dois precursores serão adicionados seguidamente. Aguarda-se a homogeneização da solução a uma temperatura entre 70 °C e 80 °C (BRITO, 2009).

Posteriormente, essa solução será misturada a um álcool polihidroxilado (o mais comum é o etilenoglicol) e submetida a aquecimento em temperaturas que podem variar entre 120 °C e 250 °C. Nesta etapa, o álcool esterifica as moléculas complexadas e não-complexadas do ácido carboxílico gerando água, que será removida através da evaporação. Sabendo-se que tanto o ácido como o álcool são polifuncionais, ocorre a formação de uma resina polimérica onde os cátions quelatos ficam distribuídos ao longo da sua estrutura molecular, sendo essa uma das grandes vantagens do método, pois, a distribuição atômica dos cátions garante grande homogeneidade ao pó que será obtido (RIBEIRO, 2011; BRITO, 2009).

Em seguida, a resina formada passa por um tratamento térmico conhecido por pirólise, que consiste no aquecimento da amostra a temperaturas na faixa de 200 400 °C (a depender do óxido estudado e tempo de aquecimento) no intuito de provar o colapso do polímero e o mesmo

ser carbonizado (BRITO, 2009). Após a pirólise, ocorre a desaglomeração do material em almofariz e peneiramento.

O aquecimento da resina provoca a ruptura do polímero (combustão de parte da matéria orgânica), resultando na formação do pó precursor, um material semi-carbonizado de cor escura. Em seguida, um tratamento térmico conhecido como calcinação é realizado para a eliminação do material orgânico e a obtenção da fase desejada (BRAGA *et al.*, 2014).

Por fim, o método do precursor polimérico foi o escolhido pois se destaca por permitir a obtenção de materiais com área específica elevada, tamanho de partícula reduzido, elevada homogeneidade química e distribuição de fases controladas, características que podem ser influenciadas pela temperatura de calcinação escolhida, taxa de aquecimento e tempo de permanência no forno (BRITO, 2009).

Muzakki *et al.* (2016) estudaram a síntese do ZnO/CuO e TiO₂/CuO pelo método sol-gel, obtendo materiais que se comportaram de maneira satisfatória quando foram testados na fotocatalise do azul de metileno. O catalisador ZnO/CuO na proporção molar 1:0,1 foi o que melhor se comportou dentre todos os avaliados com 100% de remoção do azul de metileno em 120 minutos, comprovando que catalisadores a base de óxido de zinco e óxido de cobre são eficientes na degradação de corantes têxteis.

Giahi *et al.* (2015) sintetizaram o óxido de zinco dopado com óxido de cobre pelo método Pechini, que foi considerado pelos autores uma rota promissora para a preparação da mistura dos óxidos, já que a utilização do catalisador na degradação de surfactantes resultou em uma remoção de 91% do composto após 5 horas de degradação.

Razavi *et al.* (2011) estudaram a influência da dosagem de ácido cítrico e etilenoglicol na síntese do ZnO pelo método Pechini e concluíram que a medida que se variava a proporção dos compostos supracitados, a morfologia dos semicondutores obtidos era modificada, o que impactou diretamente nas características do catalisador.

3.10. Degradação de Corantes Utilizando Fotocatálise Solar

A fotocatalise solar vem sendo empregada com sucesso na degradação do corante azul de metileno (BRASILEIRO *et al.*, 2018; RAMALHO *et al.*, 2017; DAS E SRIVASTAVA, 2016; SARAVANAN *et al.*, 2013).

Brasileiro *et al.* (2018) produziram um óxido misto de Fe₂O₃/Nb₂O₅ sintetizado pelo método Pechini na proporção mássica de 80:20 e 60:40 e nas temperaturas de calcinação de 500, 600, 700 e 800 °C para ser utilizado na degradação fotocatalítica do corante azul de metileno. Os autores concluíram que altas temperaturas de calcinação causaram aumento do

tamanho das partículas e do estado aglomerativo do material. Porém, concluíram que os catalisadores produzidos têm potencial aplicação para o tratamento de efluentes sob radiação solar, na presença ou não de H_2O_2 .

Ramalho *et al.* (2017) sintetizaram a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e a heterojunção ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) pelo método de Pechini e aplicou os nanomateriais na remoção do corante azul de metileno em solução aquosa, comparando os resultados com o TiO_2 comercial. Observou-se que a hematita não apresentou atividade fotocatalítica satisfatória, mesmo em altas concentrações de H_2O_2 , elevados pHs e altas taxas de irradiação. A heterojunção produzida, porém, atingiu resultados satisfatórios, chegando a 100% de remoção do corante após alguns minutos da reação, com velocidade e eficiência de reação muito superiores aquelas encontradas quando empregado o TiO_2 comercial.

Saravanan *et al.* (2013) estudaram a degradação fotocatalítica de corantes orgânicos, como o azul de metileno e o alaranjado de metila na concentração de 10 mg/L utilizando luz ultravioleta artificial combinado com 1,0 g/L dos nanomateriais ZnO e ZnO/CuO em diferentes proporções sintetizados através do método de deposição térmica. O nanomaterial ZnO/CuO sintetizado na proporção mássica 95:5 foi aquele que apresentou maior eficiência de remoção do corante azul de metileno (97,2% de eficiência após 120 minutos) e do corante alaranjado de metila (87,7% de eficiência após 120 minutos de reação). Devido atividade fotocatalítica comprovadamente superior no efluente sintético, o composto ZnO/CuO na proporção 95:5 foi escolhido para degradar a matéria orgânica presente em águas residuais, sendo seus resultados mensurados em termos de Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Carbono Orgânico Total (COT). A eficiência de remoção da DQO que avalia a quantidade de oxigênio dissolvido consumido em meio ácido necessária para degradar a matéria orgânica, e COT, que avalia a quantidade de carbono ligado a um composto orgânico, servindo como parâmetro de avaliação da qualidade da água, foi de 92% e 91%, respectivamente, comprovando a eficiência do catalisador na degradação de corantes orgânicos e efluentes industriais.

Diante do exposto, é possível afirmar que o catalisador ZnO/CuO, aliado a radiação ultravioleta, pode ser eficiente na degradação de corantes têxteis, que provocam sérios danos ao meio ambiente se não tratados de maneira adequada.

4. METODOLOGIA

4.1.Síntese do Catalisador pelo Método Pechini

A síntese química a partir do método Pechini foi utilizada para obter a mistura dos óxidos metálicos inorgânicos ZnO/CuO a partir da adição dos precursores metálicos nitrato de zinco hexahidratado (Synth) e nitrato de cobre trihidratado (VETEC) na solução de ácido cítrico (Synth) na proporção em mol de 3:1 (ácido cítrico/cátion metálico), seguindo metodologia descrita por Ribeiro (2011). Buscou-se produzir o catalisador na razão mássica de 80% do ZnO para 20% de CuO.

Inicialmente, foram adicionadas 49,84 gramas de ácido cítrico em 200 mL de água destilada previamente aquecida a temperatura que variava entre 70 e 80 °C. Posteriormente, adicionou-se os precursores metálicos nitrato de zinco (5,40 gramas) e nitrato de cobre (1,32 gramas). Por fim, foi adicionado 29 mL de etilenoglicol (Synth) a solução que foi aquecida a uma temperatura superior a 110 °C e aguardou-se a formação da resina polimérica. Por fim, foi realizada a pirólise da amostra a 400 °C por 1 hora. O material foi desaglomerado em peneira com malha Mesh 200 TY e abertura de 75 µm e calcinado a 500, 600 e 700°C por 1 hora em forno mufla da EDG modelo 3000.

Posteriormente, foram sintetizados os óxidos puros ZnO, utilizando nitrato de zinco hexahidratado (Synth), e CuO, utilizando nitrato de cobre trihidratado (VETEC), utilizando proporção molar de 3:1 (ácido cítrico/cátion metálico) (RIBEIRO, 2011). O etilenoglicol (Synth) foi adicionado à solução que foi aquecida a uma temperatura superior a 110 °C para favorecer a liberação de gases e formação da resina polimérica.

4.2.Caracterização do Material

4.2.1. Termogravimetria (TG)

Na termogravimetria, o catalisador ZnO/CuO sintetizado foi submetido a temperaturas que variaram de 30 a 900 °C, com taxa de aquecimento programada em 10 °C/min, fluxo de oxigênio de 20 mL/min em equipamento da Perkin Elmer STA 6000 com o intuito de avaliar a perda de massa em relação ao aumento da temperatura e ser possível definir a temperatura de estabilidade do catalisador. A análise foi realizada no LATECLIM (Laboratório de Tecnologias Limpas) da UFPE (Universidade Federal de Pernambuco).

4.2.2. Difração de Raios-X (DRX)

Para a identificação das fases cristalinas presentes nos óxidos mistos sintetizados foi realizada a difratometria de raios X no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da Universidade Federal de Campina Grande. O equipamento utilizado foi o SHIMADZU (modelo XRD 6000) com fonte de radiação monocromática Cu K α de $\lambda = 1,54^\circ$, tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. As medidas varreram a faixa entre 10° e 85° (2θ) com fendas 1 (fendas de divergência: DS): 1 (fendas de espalhamento: SS): 0,3 (fendas de recepção: RS); com passo de $0,02^\circ$ (2θ). Para identificação das fases utilizou-se o programa HighScore Plus da PANanalytical e acessou o banco de dados ICDD. O tamanho médio de cristalito foi calculado a partir da linha de alargamento de raios-X (d_{311}) através da deconvolução da linha de difração secundária do silício policristalino (utilizado como padrão) fazendo-se uso da Equação de Scherrer (Equação 2) (SEKAR e HALLIYAL, 1998).

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Equação (2)}$$

Sendo k o coeficiente de forma do ponto da rede recíproca (0,9), λ o comprimento de onda da radiação a ser utilizada ($1,54\text{\AA}$), β a largura a meia altura do pico (FWHM) e θ o ângulo de difração.

4.2.3. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho é importante porque, através desta análise, é possível verificar se existem compostos adsorvidos na superfície do catalisador, além de ser importante para compreender a estrutura e composição destes materiais (FERNANDES *et al.*, 2009).

Os espectros de absorção dos catalisadores foram obtidos na região do infravermelho médio na faixa de $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ com resolução de 4 cm^{-1} . As amostras foram diluídas em KBr numa concentração de aproximadamente 1% em peso. O material obtido foi homogeneizado, prensado hidraulicamente e as pastilhas foram analisadas no espectrômetro SHIMADZU IRPrestige-21 do Laboratório de Combustíveis (UFPB).

4.2.4. Espectrofotometria Eletrônica na Região do UV-Visível

A espectrofotometria de absorção na região UV-Vis é utilizada para determinar as propriedades óticas de nanoestruturas não suportadas ou em pó (MORALES *et al.*, 2007).

O espectro de absorção na região do UV-Visível do ZnO/CuO foi obtido utilizando um espectrofotômetro SHIMADZU (modelo UV-2600) com esfera integradora do Laboratório de

Filmes Finos (LABFILM) da UFPB, que realizou varredura no intervalo de 200 a 1400 nm, obtendo espectros da percentagem de absorvância em função do comprimento de onda.

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

A energia de *band gap* dos catalisadores estudados foi calculada a partir da espectroscopia de reflectância difusa em temperatura ambiente utilizando a análise de Kubelka-Munk (K-M) pelo método direto (MUZAKKI *et al.*, 2016). A equação de Kubelka-Munk está descrita abaixo (Equação 3) (MORALES *et al.*, 2007).

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = F(R_\infty) \quad \text{Equação (3)}$$

Sendo que:

S é o coeficiente de espalhamento da função K-M;

K é o coeficiente de absorção da função K-M;

$F(R_\infty)$ é a função K-M;

$R_\infty = R_{\text{amostra}}/R_{\text{padrão}}$.

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

A medida de área superficial e as isotermas de adsorção e dessorção pelo método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por BET foi realizada no Laboratório de Carvão Ativado (UFPB). Foi utilizado um equipamento modelo ASAP 2020. Esta técnica também foi usada para determinar o tamanho médio de aglomerados de partículas (diâmetro esférico equivalente) por meio da Equação de Reed (Equação 4) (REED, 1996).

$$D_{BET} = \frac{6}{S_{BET} * \rho} \quad \text{Equação (4)}$$

Em que o D_{BET} é diâmetro médio equivalente (nm), S_{BET} é área superficial determinada pelo método BET (m^2/g), ρ é densidade teórica (g/cm^3) e 6 é um fator calculado experimentalmente e adotado para partículas de formato consideradas esféricas e sem rugosidade. O diâmetro médio superficial é importante para caracterizar materiais como os materiais adsorventes e catalisadores sólidos.

A densidade teórica (ρ) utilizada foi de $5,61 \text{ g}/\text{cm}^3$ que corresponde a densidade do ZnO , que é o óxido predominante no catalisador, a qual foi obtida de acordo com a ficha

cristalográfica ICDD 89-0511. O volume de poro e o diâmetro de poro foram determinados pela teoria desenvolvida por BJH.

Para obtenção das isotermas de adsorção e dessorção, foram construídos gráficos relacionando a pressão relativa (P/P_0) e a quantidade de gás adsorvido. Anteriormente, a obtenção das isotermas, as amostras calcinadas foram submetidas a um pré-tratamento sob vácuo à temperatura de 300 °C com tempo 6 horas com massa de aproximadamente 0,25 gramas.

4.2.6. Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)

A análise por FRX foi realizada em equipamento da SHIMADZU (modelo XRF-1800) pertencente ao Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) da UFPB e permitiu identificar os elementos presentes nas amostras assim como estabelecer a proporção de cada um destes elementos.

Para a realização do FRX, foi preparada uma pastilha compacta e homogênea com o catalisador suportado em ácido bórico com o auxílio de prensa manual. Posteriormente, o material foi secado a 90 °C por 24 horas para, posteriormente, a análise ser realizada.

4.2.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise morfológica dos catalisadores estudados através da microscopia eletrônica de varredura foi obtida em um equipamento Zeiss, modelo Auriga, equipado com um campo de emissão (FEG-SEM), do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. A tensão utilizada nas micrografias foi de 7 kV, a distância de trabalho foi de 5 nm e a abertura do canhão de 30 nm. Foram tomadas ampliações de até 50 mil vezes.

Os catalisadores passaram, inicialmente, por um processo de secagem e, após este período, foram metalizadas por um filme de ouro através de uma técnica de deposição de íons (Sputter Coater) utilizando um metalizador da BAL-TEC, modelo SCD 005.

4.3. Procedimento Experimental Fotocatalítico

4.3.1. Etapa I: Ensaios preliminares

Os ensaios preliminares foram realizados com o intuito de se avaliar a melhor temperatura de calcinação, a ser utilizada na síntese dos catalisadores, e a influência de alguns parâmetros no processo fotocatalítico. Para tanto, foram realizados três planejamentos fatoriais 2^4 , do tipo Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) com ponto central, sendo um para cada temperatura de calcinação estudada. As variáveis independentes avaliadas nestes

ensaios foram a concentração de azul de metileno (AM) e de peróxido de hidrogênio (H₂O₂), pH e tempo de exposição à irradiação, conforme detalhado na Tabela 4.

Tabela 4 – Variáveis e níveis do planejamento fatorial.

VARIÁVEIS	NÍVEIS				
	-2	-1	0	+1	+2
Concentração de H ₂ O ₂ (mg/L)	10	30	50	70	90
Concentração de AM (mg/L)	10	20	30	40	50
Tempo de exposição (min)	30	60	90	120	150
pH	5	6	7	8	9

O ensaio de fotodegradação foi realizado em uma mesa agitadora com rotação orbital (marca TECNAL). Em cada erlenmeyer foram adicionados 100 mL da solução de AM, seguindo a combinação detalhada na matriz de ensaios (Tabela 5).

Tabela 5 – Matriz de ensaios do planejamento fatorial.

Experimentos	H ₂ O ₂	AM	Tempo	pH	H ₂ O ₂ (mg/L)	AM (mg/L)	Tempo (min)	pH
1	-1	-1	-1	-1	30	20	60	6
2	-1	-1	-1	+1	30	20	60	8
3	-1	-1	+1	-1	30	20	120	6
4	-1	-1	+1	+1	30	20	120	8
5	-1	+1	-1	-1	30	40	60	6
6	-1	+1	-1	+1	30	40	60	8
7	-1	+1	+1	-1	30	40	120	6
8	-1	+1	+1	+1	30	40	120	8
9	+1	-1	-1	-1	70	20	60	6
10	+1	-1	-1	+1	70	20	60	8
11	+1	-1	+1	-1	70	20	120	6
12	+1	-1	+1	+1	70	20	120	8
13	+1	+1	-1	-1	70	40	60	6
14	+1	+1	-1	+1	70	40	60	8
15	+1	+1	+1	-1	70	40	120	6
16	+1	+1	+1	+1	70	40	120	8
17	-2	0	0	0	10	30	90	7
18	+2	0	0	0	90	30	90	7
19	0	-2	0	0	50	10	90	7
20	0	+2	0	0	50	50	90	7
21	0	0	-2	0	50	30	30	7
22	0	0	+2	0	50	30	150	7
23	0	0	0	-2	50	30	90	5
24	0	0	0	+2	50	30	90	9
25	0	0	0	0	50	30	90	7
26	0	0	0	0	50	30	90	7
27	0	0	0	0	50	30	90	7
28	0	0	0	0	50	30	90	7

O catalisador foi adicionado no início do experimento, que foi realizado no horário de 11:00 horas, que corresponde ao início da maior incidência de radiação do dia. A concentração

de catalisador foi fixada em 0,5 g/L em todas as temperaturas de calcinação estudadas, com base na metodologia de MUZAKKI *et al.*, 2016.

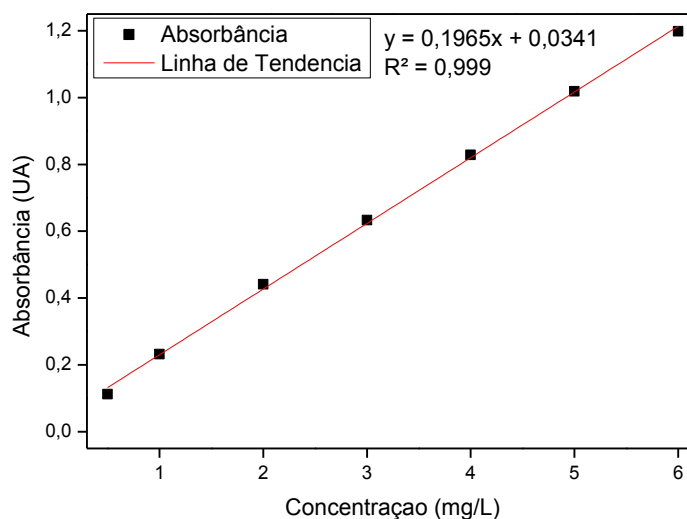
Na Tabela 6 são apresentados os dados de radiação obtidos por meio de radiômetro da Ammonit (modelo Si-V-10TC) fornecidos pela estação meteorológica do Centro de Energias Alternativas e Renováveis (CEAR) para cada um dos planejamentos experimentais realizados.

Tabela 6 – Radiação solar média para cada planejamento realizado.

	Catalisador testado	Radiação (W/m ²)
Experimento nº 1	ZnO/CuO 500 °C	856,25
Experimento nº 2	ZnO/CuO 600 °C	698,71
Experimento nº 3	ZnO/CuO 700 °C	871,44

Após a reação, as amostras coletadas foram centrifugadas sob rotação de 3.600 rpm em centrífuga da Centrilab para a separação entre o catalisador sólido e a solução aquosa. Posteriormente, procedeu-se com a avaliação da concentração remanescente de AM na solução através da leitura de absorvância no espectrofotômetro da SHIMADZU (modelo UV-1280) em comprimento de onda de máxima absorvância para o azul de metileno (665 nm). O cálculo das concentrações de azul de metileno foi realizado conforme curva de calibração (Figura 6).

Figura 6 – Curva de calibração do corante Azul de Metileno.



Com isso, foi verificado qual experimento estudado que apresentou a melhor remoção de cor, em termos percentuais, em relação a concentração inicial do corante. Este experimento foi escolhido para ser utilizado nos ensaios subseqüentes e os mesmos parâmetros de síntese foram utilizados para produzir os catalisadores puros de ZnO e CuO para efeito comparativo.

4.3.2. Etapa II: Estudo do mecanismo de reação

Para o estudo do mecanismo de reação, foram realizados ensaios cinéticos de degradação do corante AM para cada uma das variáveis com poder de influência sobre o

processo. Foram realizados ensaios variando-se as concentrações de AM e catalisador, taxa de radiação solar incidente e variação do pH.

Os ensaios cinéticos foram realizados em *jar-test*, com agitação constante de 130 rpm, submetidos a radiação solar. Em cada jarro, foram adicionados 250 mL da solução aquosa de azul de metileno, preparada a uma concentração inicial de 20 mg/L, 0,5 g/L de catalisador e o tempo de exposição a radiação solar foi de 2 horas, com base nos valores definidos na etapa preliminar. Aproveitou-se o horário de maior incidência de radiação do dia em dias preferencialmente ensolarados. Em intervalos de tempo predefinidos (5, 10, 30, 60, 90 e 120 minutos) foram retiradas alíquotas de cada uma das amostras, centrifugadas a uma rotação de 3600 rpm, e foi avaliada a concentração remanescente de AM na solução aquosa através da leitura da absorbância no espectrofotômetro.

Para otimizar o processo, foi adicionado oxigênio pois o mesmo funciona como aceptor de elétrons (PEREIRA e FREITAS, 2012), evitando a recombinação, além de aumentar a transferência de massa. Foi utilizado um compressor de ar a uma vazão de 0,5 L ar/min no decorrer de todo o experimento. Após cada ciclo, o catalisador foi filtrado e secado a 110 °C em estufa.

4.3.2.1. Variação da concentração de azul de metileno

A concentração de azul de metileno é fator importante para mensurar a eficiência do processo de fotocatalise, já que altas concentrações podem prejudicar a passagem da irradiação que otimiza o processo. Por isso, foram avaliadas concentrações de 5 a 30 mg/L. A faixa de avaliação foi escolhida após revisão de literatura (XU *et al.*, 2017; SARAVANAN *et al.*, 2013).

O experimento teve duração de 2 horas e as demais variáveis interferentes foram escolhidas a partir do melhor resultado nos experimentos preliminares (Etapa I), conforme descrito na Tabela 7.

Tabela 7 – Concentrações de azul de metileno utilizados nos estudos cinéticos para o mecanismo de reação.

Variável	Parâmetros					
Concentração de Azul de Metileno (mg/L)	5	10	15	20	25	30
Concentração do Catalisador ZnO/CuO (g/L)	0,5					
pH	6					

Além disto, foi realizado um ensaio de adsorção com o objetivo de avaliar se há interação entre a superfície do catalisador e a molécula do azul de metileno, bem como a influência da irradiação solar para o processo fotocatalítico.

Para este ensaio, optou-se por variar a concentração do AM e verificar a influência deste parâmetro no processo de adsorção. Foram realizados ensaios seguindo condições descritas na Tabela 7.

4.3.2.2. Variação da concentração de catalisador

A dosagem de catalisador precisa ser corretamente mensurada para se evitar perdas de material e da eficiência do processo ao se utilizar uma concentração elevada. A faixa de avaliação da concentração do catalisador foi definida após a revisão de literatura. A concentração foi avaliada entre 0,5 e 1,0 g/L de ZnO/CuO (XU *et al.*, 2017; SARAVANAN *et al.*, 2013).

O experimento também teve duração de 2 horas e as demais variáveis interferentes foram escolhidas a partir do melhor resultado nos experimentos preliminares (Etapa I), conforme descrito na Tabela 8.

Tabela 8 – Concentrações de catalisador utilizadas nos estudos cinéticos para o mecanismo de reação.

Variável	Parâmetros				
Concentração de Azul de Metileno (mg/L)	0,00	0,25	0,50	0,75	1,00
Concentração do Catalisador ZnO/CuO (g/L)	20				
pH	6				

4.3.2.3. Variação do pH

Foram realizados experimentos em diferentes faixas de pH, desde os mais ácidos até os mais básicos. O intuito deste experimento é avaliar a influência deste parâmetro na eficiência do processo, haja vista que existem materiais que funcionam de maneira mais satisfatória em pH ácido, como os processos Fenton, outros que funcionam em pH neutro e por fim, aqueles que funcionam em pH básico.

A concentração de azul de metileno e do catalisador foram fixadas seguindo o melhor resultado da etapa de experimentos preliminares. A Tabela 9 apresenta os valores de pH utilizados nos ensaios e os demais parâmetros fixados.

Tabela 9 – Valor de pH e demais parâmetros utilizados nos estudos cinéticos para o mecanismo de reação.

Variável	Parâmetros					
pH	2	3	5	6	8	9
Concentração de Azul de Metileno (mg/L)	20					
Concentração do Catalisador ZnO/CuO (g/L)	0,5					

4.3.2.4. Estabilidade do catalisador avaliada pelo seu reuso

A estabilidade do catalisador foi avaliada pelos resultados do reuso do mesmo, na degradação do corante, por quatro ciclos consecutivos. Nesta etapa, o catalisador misto ZnO/CuO foi testado por 4 ciclos distintos, seguindo as seguintes condições: concentração de 0,5 g/L de catalisador, em solução aquosa de azul de metileno com concentração inicial de 20 mg/L, pH 6,0, e tempo de exposição à radiação solar de até 5 horas. A dosagem de radiação (Tabela 10) entre os ensaios sofreu pequenas variações em virtude dos experimentos não terem sido realizados no mesmo dia. Os dados de irradiação foram mensurados pelo Instituto Nacional de Meteorologia (INMET).

Tabela 10 – Dosagem de irradiação em cada um dos ciclos dos catalisadores.

	ZnO/CuO 500 °C
Ciclo 1	2663,33 kJ/m ²
Ciclo 2	2323,03 kJ/m ²
Ciclo 3	2535,66 kJ/m ²
Ciclo 4	1969,25 kJ/m ²

Além disto, a eficiência do catalisador puro ZnO e CuO foi comparada com o catalisador misto ZnO/CuO nas mesmas condições citadas acima, porém com a mesma radiação (2375 kJ/m²) para verificar qual deles apresenta o melhor comportamento.

4.3.2.5. Utilização dos sequestrantes de radicais hidroxila e vacância

A fim de elucidar o mecanismo da reação fotocatalítica, foram realizados ensaios de degradação de corante azul de metileno com a adição de sequestrantes de radicais hidroxila e sequestrantes da lacuna fotogerada. Estes ensaios foram realizados partindo-se de uma solução aquosa com concentração inicial de 20 mg/L de azul de metileno, 0,5 g/L de catalisador (ZnO/CuO) e pH 6.

Foram utilizados o EDTA (sequestra h⁺) e o isopropanol (sequestra ·OH), seguindo uma base de cálculo descrita na literatura (ALROBAYI *et al.*, 2015; FEI *et al.*, 2017), além de uma prova em branco contendo apenas o catalisador e o corante submetidos a mesma radiação solar incidente

4.3.3. Etapa III: Mecanismo proposto

Após a verificação das variáveis interferentes ao processo fotocatalítico e sua avaliação por meio de estudos cinéticos (lei da velocidade), foi proposto um mecanismo que explicasse a reação que ocorre na superfície do catalisador em detalhes e de maneira sequenciada a partir dos dados experimentais desse processo.

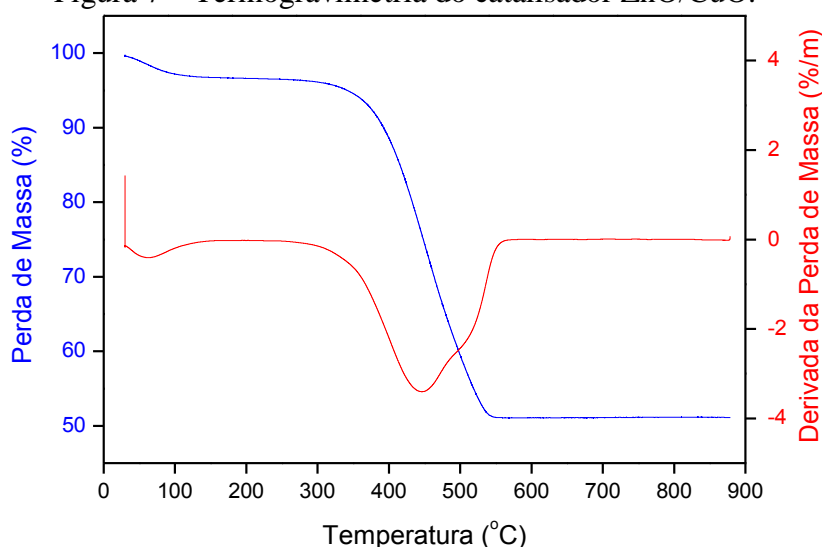
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização do Material

5.1.1. Termogravimetria (TG)

Os resultados da termogravimetria (TG/DTG) estão ilustrados na Figura 7. De maneira geral, isso indica que a temperatura para a decomposição completa dos óxidos em estudo não excedeu 550 °C. O resultado foi importante na definição das temperaturas de calcinação a serem trabalhadas na pesquisa.

Figura 7 – Termogravimetria do catalisador ZnO/CuO.



Observa-se que ocorreu uma perda inicial de 5% entre as temperaturas de 30 e 100 °C, que pode ser atribuída à perda da água que se encontra química ou fisicamente adsorvida. El-Nahhal *et al.* (2018) quando analisaram termicamente os óxidos individuais de ZnO e CuO, componentes no material de estudo, encontraram resultados ocorridos em temperaturas abaixo de 100 °C, com picos de perdas de 5,5 e 5,0%, respectivamente, e também atribuíram à perda de água adsorvida na superfície destes óxidos.

A estabilidade térmica foi obtida após uma perda de massa de, aproximadamente, 45% entre as temperaturas de 400 e 525 °C. Estes picos de perdas podem ser atribuídos, provavelmente, à decomposição das fases Cu_2O e Zn_2O_3 para formar ZnO e CuO (MA *et al.*, 1998; SUN *et al.*, 1997). Fernandes *et al.* (2009) sintetizaram o ZnO-CuO pelo método sol-gel utilizando sais de nitrato como precursores metálicos e encontraram perdas de massa de 25% até a temperatura de 430 °C que foram atribuídas a perda de umidade e de outros voláteis, seguida pela decomposição térmica de materiais orgânicos.

Os resultados encontrados assemelham-se com aqueles observados por Saravanan *et al.* (2013), que realizaram a análise termogravimétrica do catalisador ZnO/CuO na proporção 95:5, formados através da mistura acetato de zinco dihidratado com acetato de cobre. Segundo os autores, houve uma perda de massa aproximada de 51,5%, na faixa de 160 a 320 °C, com temperatura estabilizada após a perda de massa, indicando a decomposição de acetatos e a formação de óxidos. Essa diferença da temperatura de estabilidade pode ser explicada pela diferença no método de síntese, já que utilizaram o método de decomposição térmica na síntese de seu catalisador. Além do exposto, outras variáveis podem interferir diretamente na análise, tais como: temperatura máxima do equipamento, taxa de aquecimento e proporções dos reagentes envolvidos na síntese.

A DTG, que expressa a derivada de primeira ordem da massa (dm/dt) ao longo da temperatura de aquecimento, foi importante para avaliar a perda de massa, uma vez que na curva são obtidos picos cujas áreas são proporcionais à variação de massa da amostra (PEREIRA, 2013). Fernandes *et al.* (2009) encontraram o pico da derivada de primeira ordem da massa por volta de 400 °C, valor abaixo daquele encontrado na presente pesquisa, que foi de 450 °C.

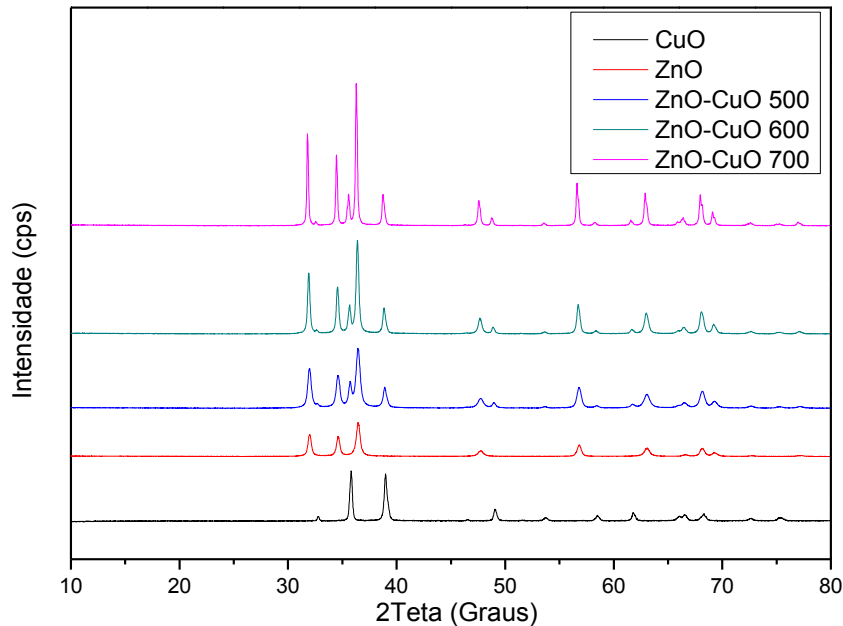
5.1.2. Difração de Raios X (DRX)

Com base nos dados obtidos, foi possível concluir que a decomposição completa dos óxidos ocorreu a 550 °C. Portanto, adotou-se as temperaturas de 500, 600 e 700 °C para a calcinação das amostras do catalisador sintetizado (ZnO/CuO), pois uma calcinação em temperaturas mais altas poderia resultar num aumento do tamanho dos cristalitos e na redução da área de superficial, o que não é favorável a processos fotocatalíticos (COSTA *et al.*, 2007).

Em termos estruturais das nanopartículas das três amostras de ZnO/CuO, nas proporções estudadas de 80:20, pode-se observar mediante a Figura 8, a formação da fase hexagonal do ZnO (ICDD 89-0511) e traços do CuO do tipo tenorita na fase monoclinica (ICDD 48-1548). Todos os difratogramas evidenciaram picos com alta intensidade e elevada largura basal para todas as reflexões, indicando que os materiais calcinados são cristalinos.

Foi possível verificar que o DRX dos catalisadores puros apresentou picos de difração semelhantes aos relatados na literatura. Silva *et al.* (2015) encontraram picos de óxido de zinco entre 32° e 37°, que segundo os autores, correspondem a fase da wurtzita. Koshy *et al.* (2011) encontraram picos de difração de CuO na faixa de 36 e 39°, semelhante ao relatado na presente pesquisa, e atribuiu estes valores a estrutura monoclinica do óxido de cobre.

Figura 8 – Difratomogramas dos catalisadores puros e da mistura dos óxidos em diferentes temperaturas de calcinação.



Saravanan *et al.* (2013) utilizaram ZnO/CuO em diferentes proporções sintetizadas pelo método de decomposição térmica e encontraram picos de maior intensidade na faixa entre 30 e 40 graus, indicando a formação de compostos derivados do ZnO e CuO. Não foram detectadas fases decorrentes de outros compostos no difratograma, corroborando com os resultados encontrados na presente pesquisa.

Xu *et al.* (2017) estudaram diferentes proporções para o zinco e cobre, sempre aumentando a concentração de cobre nas diferentes amostras e, portanto, os picos de CuO aumentaram gradativamente enquanto que os picos de ZnO diminuíram gradualmente. Segundo Chang *et al.* (2013), a existência de picos de difração de CuO no catalisador confirma a formação do óxido ZnO/CuO.

A partir das curvas de difração reproduzidas, fica comprovada a eficácia do método Pechini na síntese desses óxidos, formadores do catalisador ZnO/CuO, visto que foram evidenciadas a presença da fase majoritária esperada com intensidade e largura basal dos picos de difração semelhantes, indicando boa cristalinidade e tamanho de cristalito muito próximos. Conforme Dantas *et al.* (2019), óxidos metálicos componentes da estrutura de catalisadores, podem possivelmente atuar de forma benéfica nas reações catalíticas de muitas aplicações, enquanto metais ativos e promotores.

Os dados estruturais de cristalinidade e o tamanho de cristalito, os quais foram obtidos a partir dos resultados de DRX das amostras calcinadas do catalisador ZnO/CuO, e dos catalisadores ZnO e CuO puros estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Cristalinidade e tamanho de cristalito calculada a partir dos difratogramas de raios X.

Amostras	Cristalinidade (%)	Tamanho de Cristalito (nm)
ZnO/CuO 500 °C	84,4	24,51
ZnO/CuO 600 °C	85,3	34,28
ZnO/CuO 700 °C	87,9	47,69
ZnO	81,8	23,72
CuO	82,3	33,75

De modo geral, observa-se os tamanhos de cristalitos das amostras avaliadas variaram de 24,51 a 47,69 nm, indicando que as reflexões basais identificadas difratam com boa uniformidade, sugerindo que as nanopartículas de ZnO/CuO apresentaram característica de baixa anisotropia na difração. Assim, notoriamente, foi possível a obtenção de cristalitos em escala nanométrica, o que é fundamental para ter boas propriedades de superfície e de reação na degradação fotocatalítica. Os tamanhos de cristalitos obtidos estão próximos ao valor reportado por Xu *et al.* (2017), onde para o ZnO puro, sintetizado pelo método hidrotermal, alcançou 27 nm.

Apesar dos tamanhos de cristalitos das três amostras serem próximos, o valor encontrado para a amostra na menor temperatura de calcinação (500 °C), foi inferior àquele encontrado para a amostra calcinada à 700 °C. Isto está relacionado justamente às temperaturas de calcinação impostas. Estas atribuições encontram respaldo na literatura (SRINIVAS *et al.*, 2016), onde reporta-se que a temperatura (modo de tratamento de calor), formação de fases secundárias, método de preparação, natureza de aditivos, entre outros, influenciam nos tamanhos dos cristalitos.

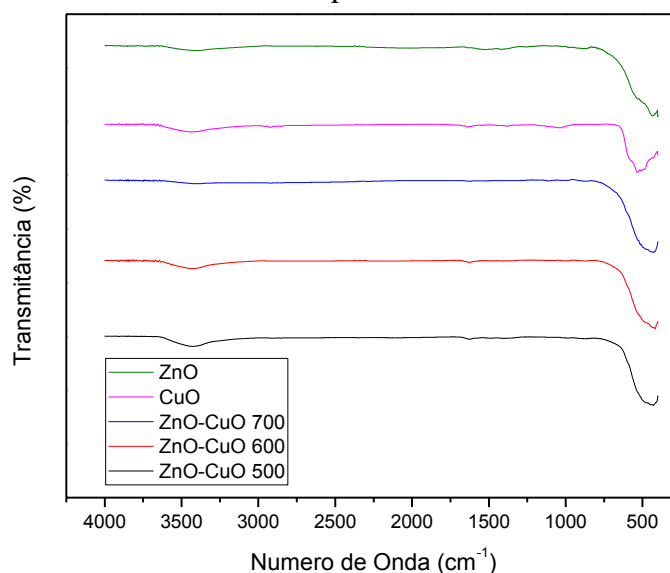
Com relação a cristalinidade das amostras, observa-se também que apresentaram valores próximos, que variaram de 81,8 a 87,9%. A baixa variação na cristalinidade, segundo Dantas *et al.* (2017), pode ser atribuída à organização estrutural e a periodicidade dos cristais dentro da rede. Em todo caso, o método de síntese por Pechini se mostrou uma técnica promissora para obtenção de catalisadores cristalinos a base de óxidos metálicos, em nanoescala.

5.1.3. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho do catalisador ZnO/CuO estão ilustrados na Figura 9. Foram observados pequenos picos de transmitância na faixa de 3500 cm^{-1} que são características dos grupos O-H do material (FERNANDES *et al.*, 2009). O pico se mostrou mais intenso para a amostra calcinada a 500 °C. Tal constatação também foi verificada por Saravaran *et al.* (2013), que estudaram a síntese do óxido ZnO/CuO via decomposição térmica em diferentes proporções, sempre encontrando picos de transmitância

na faixa de 3500 cm^{-1} . A transmitância na faixa de 3500 cm^{-1} ficou em 93%, um pico bem abaixo daquele encontrado por Ashok *et al.* (2016), quando caracterizaram o ZnO/CuO e obtiveram valores de 20% de transmitância, onde essa discrepância pode ser atribuída possivelmente ao método de síntese utilizado.

Figura 9 – Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) do catalisador ZnO/CuO e dos catalisadores puros ZnO e CuO.



Os picos de absorção próximos a 1500 cm^{-1} podem ser associados aos grupos carbonila dos íons carboxilato que podem permanecer adsorvidos na superfície de ZnO e CuO (QIN *et al.*, 2019). Por fim, os picos amplos observados na faixa de 460 cm^{-1} são decorrentes da presença de bandas de ligações de Cu – O e Zn – O e da combinação de suas vibrações (FERNANDES *et al.*, 2009; HARISH *et al.*, 2017; SARAVANAN *et al.*, 2013).

Foi possível verificar, a partir da Figura 9, que o ZnO possui pico de transmitância abaixo de 500 cm^{-1} enquanto que o CuO possui pico de transmitância superior a 500 cm^{-1} . Para os óxidos combinados calcinados a 500, 600 e 700 °C foi possível observar que o pico de transmitância está em um ponto médio entre os encontrados nos óxidos puros.

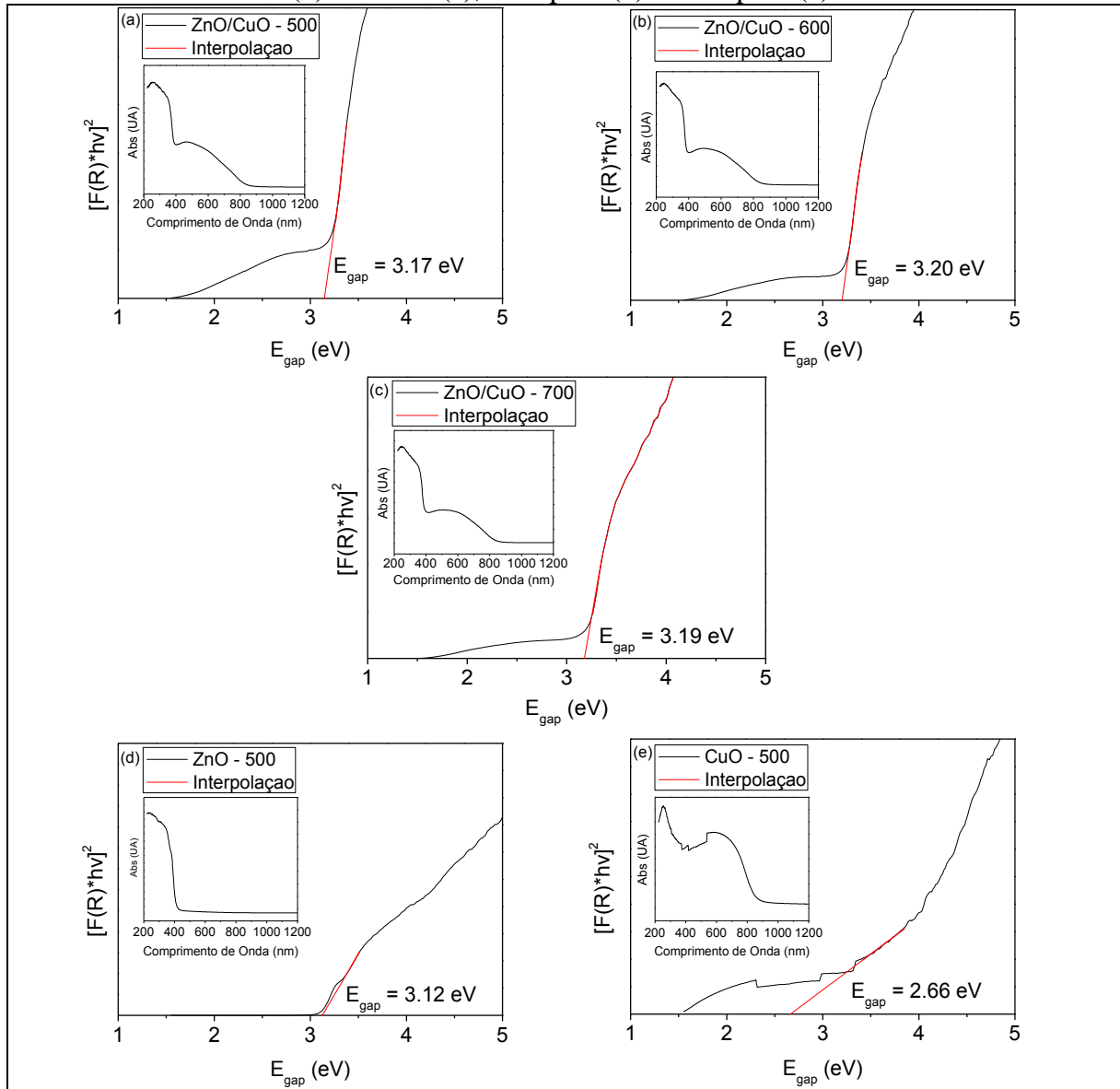
O comportamento verificado no espectro de infravermelho do ZnO puro foi semelhante ao verificado por Fernandes *et al.* (2009), que ao sintetizar o óxido de zinco e óxido de cobres puros pelo método sol-gel, obtiveram picos de transmitância na mesma faixa encontrada na presente pesquisa. A diferença, entretanto, está na maior intensidade dos picos encontrados na pesquisa do autor supracitado, que pode estar relacionado ao método de síntese estudado.

Os picos de emissão que ocorrem nessa faixa são devido a transição de elétrons por causa do espaço entre as bandas de energia, o que tende a diminuir o intervalo de energia e consequentemente tornando esse material num bom fotocatalisador (YULIZAR *et al.*, 2018; BORDBAR *et al.*, 2018).

5.1.4. Espectrofotometria Eletrônica na Região do UV-Visível

Os resultados da análise de espectrofotometria do UV-Visível para o catalisador ZnO/CuO calcinado a 500, 600 e 700 °C e para os catalisadores puros ZnO e CuO sintetizados pelo método Pechini estão na Figura 10. A análise permite propor que o catalisador ZnO/CuO absorve na região do ultravioleta (até 400 nm) e na região do visível (400-700 nm), esta, porém em menor intensidade.

Figura 10 – Espectrofotometria no UV-Visível do ZnO/CuO calcinado a 500 °C (a), 600 °C (b) e 700 °C (c), ZnO puro (d) e CuO puro (e).



Ao avaliar a absorvância das amostras puras, é possível verificar que o catalisador ZnO absorve somente no ultravioleta e o CuO absorve na região do visível, com pico de absorvância em 422 nm, segundo Koshy *et al.*, 2011. Segundo Xu *et al.* (2017), a absorção de luz em duas

regiões diferentes, ultravioleta e Visível, favorece a transferência de elétrons e, conseqüentemente, a geração de radicais hidroxila.

A partir da realização do espectro do UV-Visível, foi possível mensurar uma característica importante dos catalisadores: o espaço de energia (*band gap*), que é o intervalo de energia entre a banda de condução e banda de valência que favorece a ativação de elétrons (PARMON *et al.*, 2012).

A energia de *band gap* do catalisador ZnO/CuO foi de 3,17, 3,20 e 3,19 eV para as amostras calcinadas a 500, 600 e 700 °C, respectivamente. Apesar do *band gap* do catalisador ZnO/CuO situar-se na faixa do ultravioleta, é possível perceber, através do gráfico da absorvância, que ocorre a ativação do catalisador na faixa do visível em todas as temperaturas de calcinação estudadas. Muzakki *et al.* (2016) estudaram o *band gap* do catalisador ZnO/CuO em diferentes proporções e concluíram que o intervalo de energia é menor à medida que é aumentada a concentração de CuO na proporção.

O catalisador ZnO calcinado a 500 °C apresentou energia de *band gap* de 3,12 eV, o que corrobora com os resultados relatados por outros pesquisadores (DAS e SRIVASTAVA, 2017; ÖZGÜR *et al.*, 2005; UDAYABHASKAR e KARTHIKEYAN, 2014).

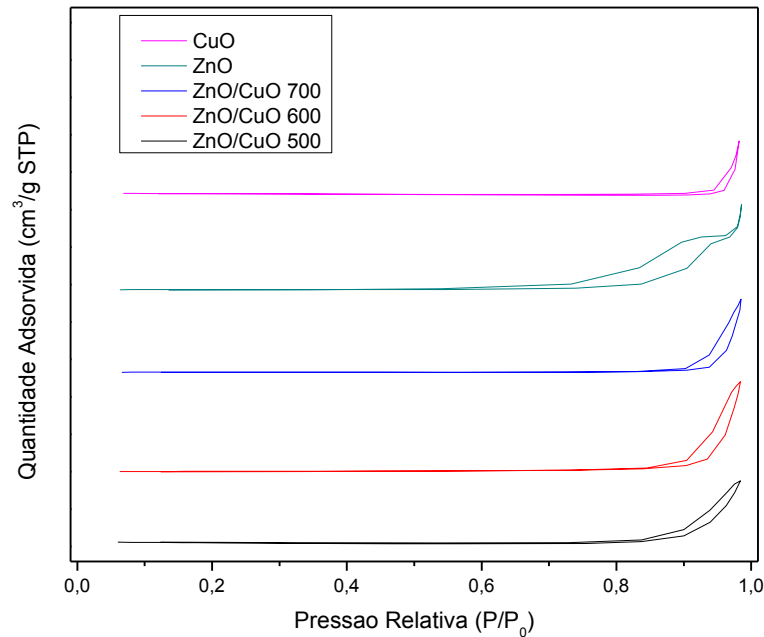
Das e Srivastava (2017) estudaram o ZnO sintetizado pelo método eletroquímico e encontraram um *band gap* calculado pelo método direto de 3,00 eV. Özgür *et al.* (2005) fizeram uma revisão acerca dos materiais e dispositivos a base de óxido de zinco e concluíram que o *band gap* direto do ZnO está em torno de 3,30 eV, o que favorece a processos fotocatalíticos. Udayabhaskar e Karthikeyan (2014), ao estudar o semicondutor ZnO, relataram um *band gap* direto em torno de 3,36 eV, mostrando que o mesmo apresenta boa capacidade eletrônica.

Já o catalisador CuO calcinado a 500 °C apresentou energia de *band gap* de 2,66 eV. Koshy *et al.* (2011) investigaram as propriedades óticas de partículas de óxido de cobre preparadas por método químico utilizando acetato de zinco ultrapuro como precursor metálico e concluíram que o *band gap* do semicondutor, calculado pelo método de Tauc, foi de 2,40 eV, resultado semelhante ao encontrado na presente pesquisa.

5.1.5. Área Específica e Isotermas de Adsorção e Dessorção

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ do catalisador ZnO/CuO sintetizado método Pechini e calcinado a 500, 600 700 °C estão ilustradas na Figura 11. A partir destas curvas, foi possível classificar o tamanho dos poros baseado em estudos de adsorção de nitrogênio na sua temperatura de ebulição e na largura estatística das camadas de moléculas de N₂ adsorvidas nas paredes destes poros através da classificação da IUPAC.

Figura 11 – Isotermas de adsorção e dessorção do catalisador ZnO/CuO e dos catalisadores puros ZnO e CuO.



De acordo com a IUPAC, foi possível observar que os catalisadores apresentaram perfil de isoterma do tipo V, que em faixas de pressão relativa (P/P_0) baixas, as interações entre a adsorção e dessorção são relativamente fracas. Para a faixa de pressão relativa mais elevada, o agrupamento molecular é seguido por preenchimento de poros. Os catalisadores apresentaram loop de histerese do tipo H3. Rotações deste tipo são caracterizadas por apresentar rede de poros com macroporos (apresentam diâmetros maiores que 50 nm) que não estão completamente preenchidos por um aglomerado de poros (THOMMES *et al.*, 2015).

Na Tabela 12 estão os valores obtidos de área superficial e tamanhos de partículas. De forma geral, observa-se que o ZnO puro obteve o maior valor de área superficial ($8,0247 \text{ m}^2/\text{g}$) e o CuO puro obteve o menor ($0,0031 \text{ m}^2/\text{g}$). Existe uma relação direta entre a área superficial e a geração de radicais hidroxila, que favorece processos fotocatalíticos.

Tabela 12 – Valores de área superficial, tamanho de partícula (TP), tamanho de cristalito (TC) e razão TP/TC para os catalisadores estudados.

Amostras	Área Superficial (m^2/g)	Tamanho de Partícula (TP) (nm)	Tamanho de Cristalito (TC) (nm)	TP/TC
ZnO/CuO 500	7,5488	141,8	24,5	5,8
ZnO/CuO 600	7,1968	148,6	34,3	4,3
ZnO/CuO 700	3,9290	272,2	47,7	5,7
ZnO	8,0247	128,1	23,7	5,4
CuO	0,0031	-	33,7	-

Dentre a mistura dos óxidos, a maior área superficial ($7,5488 \text{ m}^2/\text{g}$) foi encontrada no catalisador calcinado na menor temperatura estudada ($500 \text{ }^\circ\text{C}$) e a menor área ($3,9290 \text{ m}^2/\text{g}$) foi

para o catalisador calcinado na maior temperatura (700 °C), e devido a isto, obtiveram respectivamente, o menor (141,8 nm) e o maior (272,2 nm) tamanho de partículas. Tal comportamento obtido foi o esperado, uma vez que quanto maior for o fornecimento de energia, que nesse caso foi por meio de processo de calcinação, isto favorece o crescimento de tamanho de cristalito e, conseqüentemente, uma diminuição da área superficial.

A área superficial obtida para o catalisador calcinado a 500 °C foi de 7,5488 m²/g, para o catalisador calcinado a 600 °C foi de 7,1968 m²/g e para o catalisador calcinado a 700 °C foi de 3,9290 m²/g, valores abaixo dos encontrados em outros estudos (SARAVANAN *et al.*, 2013; MUZAKKI *et al.*, 2016), o que possivelmente pode estar relacionado ao método de síntese e a forma de processamento, bem como as temperaturas de calcinação utilizadas.

No que diz respeito aos óxidos puros, a área específica do ZnO (8,0247 m²/g) estava em conformidade com os resultados encontrados na literatura. De acordo com Saravanan *et al.* (2013), o ZnO apresentou uma área superficial de 8,6 m²/g quando sintetizado pelo método hidrotermal. Wang *et al.* (2007) estudaram a síntese do ZnO em diferentes tamanhos de cristalito e encontraram área superficial de 9,35 m²/g para um tamanho de cristalito de 50 nm.

No entanto, a área específica do CuO (0,0031 m²/g) ficou abaixo do valor relatado por Reddy *et al.* (2014), que encontraram área superficial de 3,6 m²/g. Segundo Mourão e Mendonça (2009), elevadas áreas superficiais favorecem a fotocatalise devido ao aumento no número de hidroxilas superficiais, assim, é esperado que a amostra que alcançou uma maior área superficial seja também aquela mais efetiva no processo fotocatalítico.

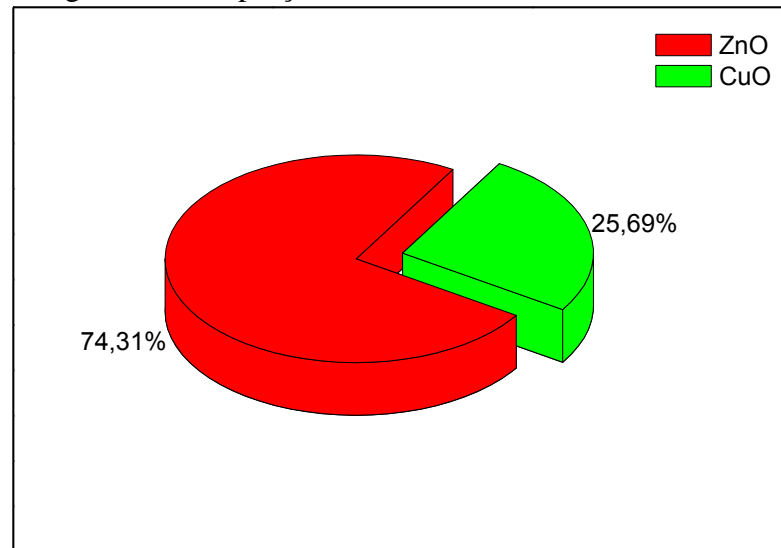
5.1.6. Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX)

A proporção mássica do catalisador ZnO/CuO, definida após o FRX foi de 74,31% de ZnO para 25,69% de CuO, conforme Figura 12.

Os valores encontrados ficaram próximos ao que foi calculado para síntese do material, mostrando que não houve mudanças significativas na composição química do material. Este fato pode ser considerado positivo, já que em outras substâncias, tais como a matéria orgânica, durante a reação de oxidação, alguns compostos inorgânicos podem reagir, gerando compostos voláteis que interferem na composição da amostra.

Os resultados encontrados estão de acordo com aqueles observados por Muzakki *et al.* (2016), que não encontraram mudanças significativas na composição química do ZnO/CuO sintetizado pelo método sol-gel em diferentes proporções.

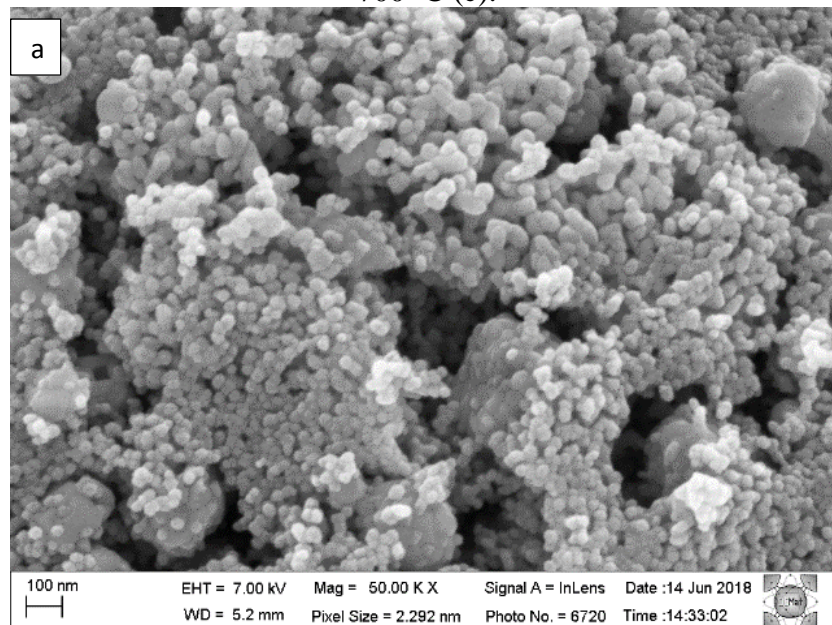
Figura 12 – Proporção mássica do catalisador ZnO/CuO.

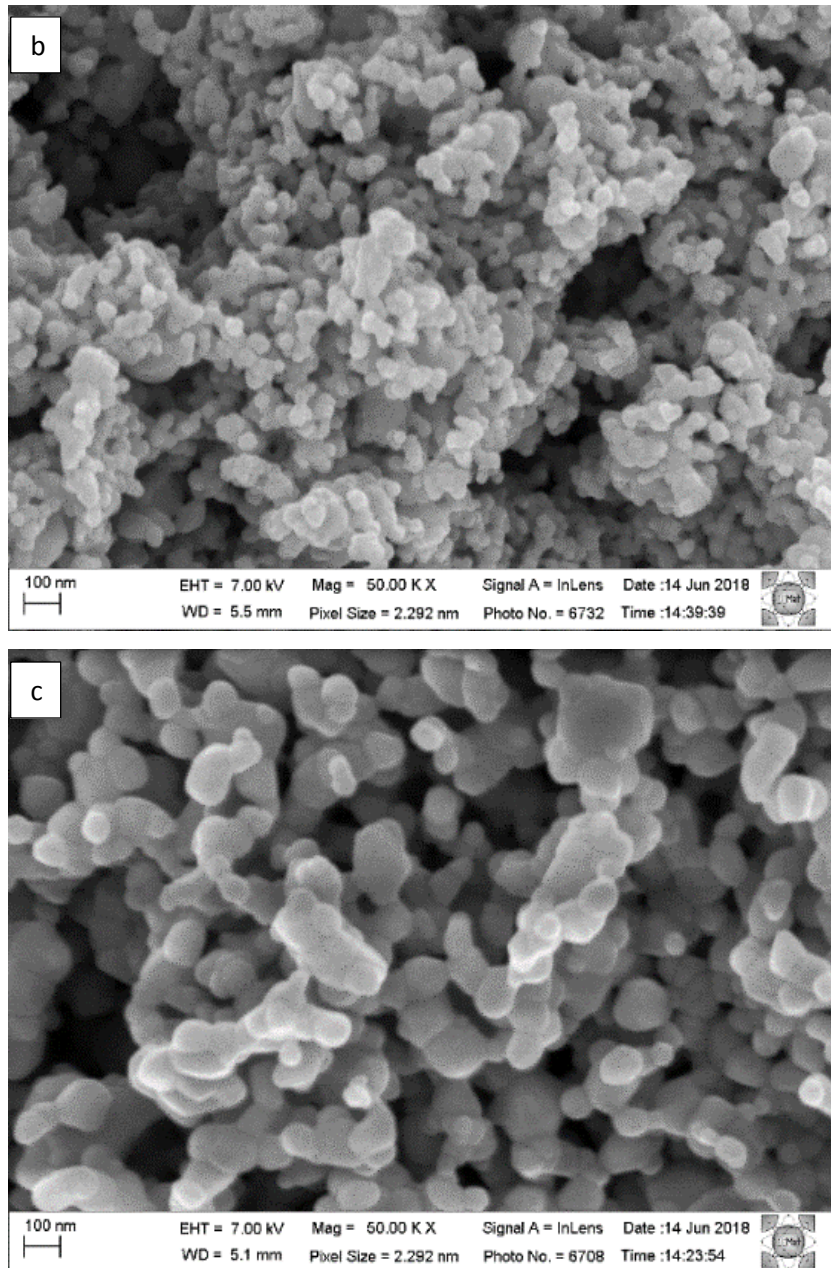


5.1.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 13 encontram-se ilustradas as micrografias das amostras calcinadas do catalisador ZnO/CuO. De maneira geral, verificou-se a formação de aglomerados agregados com estreita distribuição de tamanhos na superfície, de formato regular e floculado, arredondado e com a presença de poros, os quais foram provenientes da reação de síntese que ocorreu em elevadas temperaturas. Segundo Reed (1996), o processo de aglomeração refere-se a adesão destas por meio de ligações fracas, que ocorrem de maneira considerável em nanopartículas. A agregação refere-se a partículas que na fase inicial passam pelo processo de sinterização, dificultando a quebra do aglomerado.

Figura 13 – Morfologias obtidas por MEV do ZnO/CuO calcinado a 500 °C (a), 600 °C (b) e 700 °C (c).





Entretanto, apesar da morfologia uniforme obtida, nas Figura 13(a), 12(b) e 12(c), verificou-se que a medida em que foi aumentada a temperatura de calcinação, isto favoreceu respectivamente o crescimento dos flóculos dos aglomerados, ou seja, ocorreu uma maior agregação de nanopartículas levando a uma redução de porosidade, o que sugere que a amostra calcinada a 500 °C, poderá apresentar um melhor desempenho fotocatalítico, devido ao aspecto morfológico mais poroso, quando comparada as amostras calcinadas a 600 e 700 °C, as quais tiveram suas texturas superficiais mais agregadas, logo, possivelmente menos porosas, sugerindo que aconteceu um aumento no tamanho das partículas que compõem os aglomerados. Isto se deve ao fato de que quanto mais porosas, provavelmente mais sítios ativos para

ocorrência de atividade reacional. Goudarzi e Salavati-Niasari (2018) semelhantemente sugeriram que suas amostras com morfologia mais porosa seriam ótimas para fotocatalise.

Ademais, estes resultados morfológicos, que expressam que a porosidade diminui com o aumento da temperatura de calcinação das amostras do catalisador ZnO/CuO, estão em conformidade os resultados reportados nas análises difratométricas, onde a medida em que se aumenta a temperatura, ocorre também o crescimento de cristalito e consequentemente o aumento de cristalinidade, respaldando assim a diminuição de porosidade devido ao aumento de cristalinidade a uma temperatura relativamente alta.

5.2.Procedimento Experimental Fotocatalítico

5.2.1. Etapa I: Ensaios preliminares

A Tabela 13 descreve os resultados, em termos de percentual de remoção de cor, dos planejamentos experimentais realizados com os catalisadores calcinados a 500, 600 e 700 °C.

Tabela 13 – Resultados dos planejamentos experimentais realizados para os catalisadores calcinados em diferentes temperaturas (500, 600 e 700 °C).

Experimentos	H ₂ O ₂ (mg/L)	AM (mg/L)	Tempo (min)	pH	500 (%)	600 (%)	700 (%)
1	30	20	60	6	60,3	49,6	34,9
2	30	20	60	8	54,3	51,3	44,9
3	30	20	120	6	92,7	80,4	38,5
4	30	20	120	8	88,8	83,6	39,7
5	30	40	60	6	29,0	30,6	82,7
6	30	40	60	8	31,8	33,3	87,4
7	30	40	120	6	64,1	43,9	30,9
8	30	40	120	8	60,9	41,8	42,0
9	70	20	60	6	49,2	59,6	36,0
10	70	20	60	8	55,0	53,2	45,6
11	70	20	120	6	90,2	77,7	36,2
12	70	20	120	8	81,5	79,5	37,8
13	70	40	60	6	26,1	34,9	81,7
14	70	40	60	8	29,4	36,8	87,7
15	70	40	120	6	58,2	49,8	34,1
16	70	40	120	8	37,9	50,2	42,3
17	10	30	90	7	65,1	41,1	29,2
18	90	30	90	7	65,1	61,9	45,6
19	50	10	90	7	78,0	79,0	71,9
20	50	50	90	7	26,0	38,9	23,1
21	50	30	30	7	23,9	23,7	16,0
22	50	30	150	7	77,4	62,8	62,3
23	50	30	90	5	58,8	53,7	42,8
24	50	30	90	9	65,5	50,2	19,0
25	50	30	90	7	54,7	54,9	38,4
26	50	30	90	7	60,2	52,6	37,9
27	50	30	90	7	52,7	52,6	33,5
28	50	30	90	7	57,4	50,4	36,1

Foi observado que as maiores eficiências fotocatalíticas, para remoção do azul de metileno, foram de 93, 84 e 88% para cada uma das temperaturas de calcinação avaliadas. O melhor resultado obtido foi encontrado quando se utiliza 30 mg/L de H₂O₂, 20 mg/L de AM, pH 6 e tempo de exposição à irradiação de 120 minutos. Neste caso, a amostra que apresentou a melhor eficiência fotocatalítica foi aquela calcinada a 500°C, na qual se obteve aproximadamente 93% de remoção de cor (experimento nº 3). A maior eficiência encontrada para a amostra calcinada a 500 °C, pode estar relacionada aos resultados da caracterização dessa amostra. A área BET das amostras reduziu de 7,55 para 3,93 quando a temperatura de calcinação aumentou de 500 para 700 °C. Ao mesmo tempo, o tamanho do cristalito (calculado pelo DRX) aumentou de 24,5 nm para 47,7 nm. Já o tamanho médio das partículas (avaliado pelo MEV) aumentou de 40 nm para aproximadamente um valor maior que 100 nm, com o aumento da temperatura de calcinação de 500 para 700 °C.

Os resultados comprovam que o catalisador não depende significativamente da concentração de peróxido de hidrogênio e que a faixa ótima de pH fica próximo da neutralidade. Além disto, fica comprovada a eficiência da irradiação solar aliada a utilização do catalisador na degradação de efluentes. Por fim, outro fato a ser mencionado diz respeito a baixa concentração de catalisador utilizada neste ensaio (0,5 g/L) quando comparado a outros experimentos de fotocatalise, já que, para este tipo de ensaio é indicada uma concentração média de 1,0 g/L (SARAVANAN *et al.*, 2013; XU *et al.*, 2017).

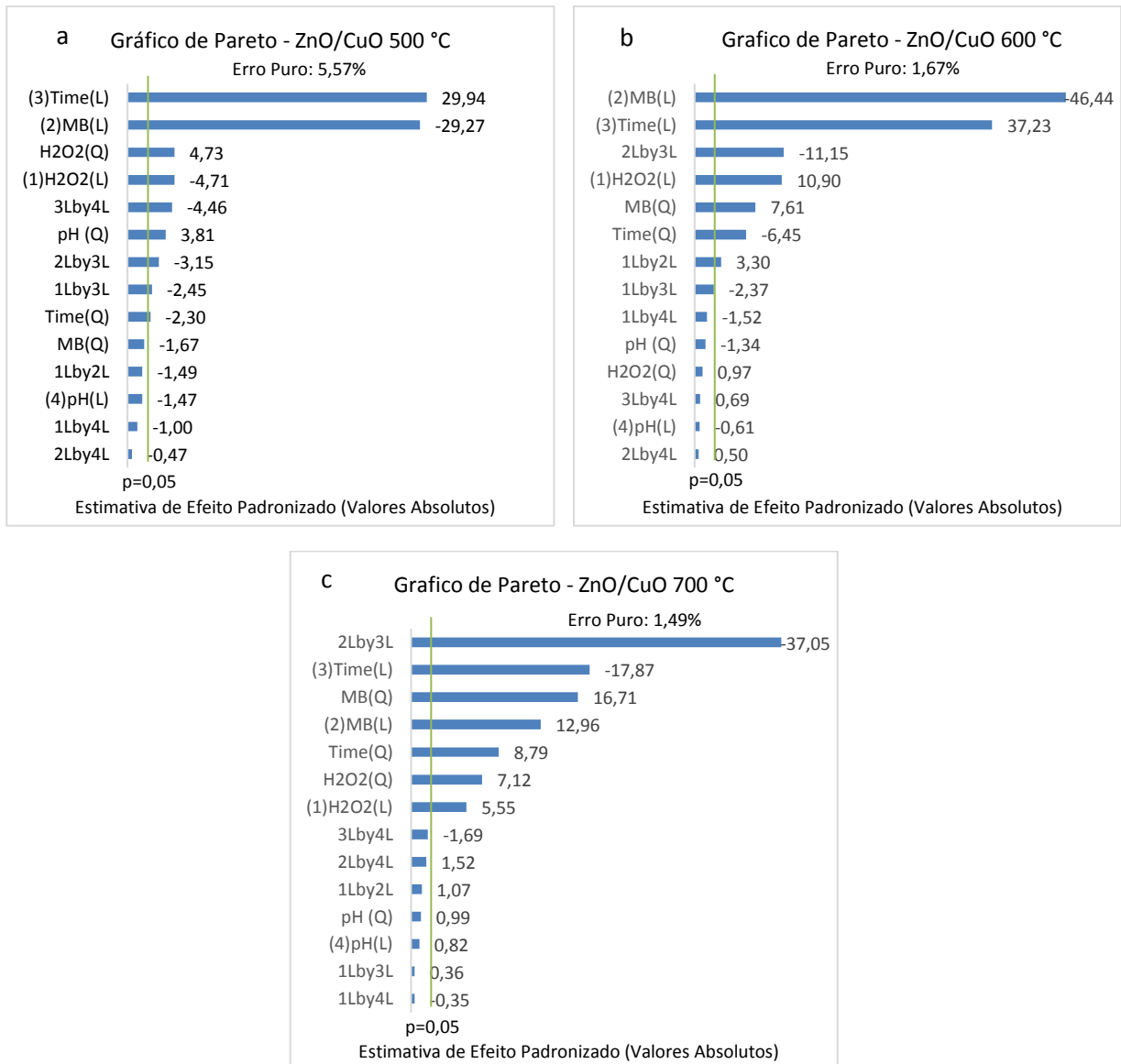
Giahi *et al.* (2015) sintetizaram partículas de óxido de zinco dopadas com óxido de cobre pelo método sol-gel Pechini e optaram por realizar a calcinação do material a 500 °C. O material formado foi testado na degradação do surfactante nonilfenol polietoxilato, obtendo uma eficiência máxima de 91% ao final do processo, comprovando que a temperatura de calcinação escolhida estava adequada.

Saravanan *et al.* (2013) utilizaram ZnO/CuO no tratamento dos efluentes sintéticos contendo azul de metileno e alaranjado de metila, obtendo 97,2% de remoção de cor após 120 minutos. Porém, é importante ressaltar que concentração elevada do catalisador (1,0 g/L) e o fato de ter sido utilizada radiação artificial proveniente de lâmpada UV de 250 W, o que potencializa o processo, uma vez que o *band gap* da amostra produzida encontra-se na faixa de 3,2 eV, sendo ativado no UV.

Devido aos resultados encontrados serem, em sua maioria, superiores a 50% em todas as temperaturas de calcinação, fez-se uma análise entre as variáveis independentes estudadas a partir do diagrama de Pareto (

Figura 14), que permite determinar as variáveis significativas, classificar seus efeitos como positivos ou negativos e avaliar o efeito das variáveis e das interações entre as variáveis na resposta do estudo.

Figura 14 – Gráfico de Pareto do planejamento experimental ZnO/CuO calcinado a 500 °C (a), 600 °C (b) e 700 °C (c).



Em todos os experimentos, as principais variáveis estatisticamente significativas foram o tempo de exposição, a radiação solar incidente e a concentração de AM. De maneira geral, foi possível concluir que o efeito positivo do tempo de irradiação significa que a remoção de AM aumenta quando se passa do nível inferior para o superior do planejamento experimental. O efeito negativo da concentração de AM significa que a eficiência de degradação do corante aumenta em termos percentuais quando se passa do nível superior para o nível inferior dessa variável. Este resultado deve estar associado a maior absorção e espalhamento da luz solar, por

parte do AM, quando presente em maiores concentrações, o que reduz a fotoativação do catalisador pela luz solar, mostrando a influência da luz na eficiência da degradação.

Ao comparar os experimentos nº 3 e 11 (Tabela 13), que foram realizados sob mesma condição de pH, tempo de irradiação e concentração de azul de metileno, variando apenas a concentração de H₂O₂, foi possível concluir que este fator não influencia diretamente no processo, ou seja, não são necessárias dosagens de peróxido de hidrogênio para tornar o processo eficiente. Tal constatação também pode ser confirmada pelo gráfico de Pareto (

Figura 14). Esse resultado é um indicativo de que o oxigênio dissolvido presente no meio pode estar atuando como o acceptor do elétron fotoativado a partir da superfície do catalisador.

Outro fato a ser destacado diz respeito a baixa influência do pH no processo, fato que pode ser observado através dos experimentos nº 3 e 4 (Tabela 13). Além disto, o pH de todos os experimentos ao final do processo sempre ficou próximos a neutralidade (entre 6,5 e 7,5). Tais constatações também puderam ser verificadas ao analisar o gráfico de Pareto (

Figura 14).

De fato, os resultados de pH obtidos foram semelhantes aqueles encontrados por Giahi *et al.* (2015) estudaram a fotocatalise aplicada a remoção de compostos surfactantes com a utilização do ZnO/CuO sintetizado pelo método Pechini e concluíram que os melhores resultados foram encontrados em pH igual a 6.

A partir da quadruplicata do ponto central foi possível mensurar o erro puro de cada planejamento, que ficou em 5,57, 1,49 e 1,56% para os catalisadores calcinados a 500, 600 e 700 °C, respectivamente, valores considerados baixos, principalmente porque foram realizadas quatro repetições do ponto central estudado em cada planejamento.

Pode-se afirmar que a utilização do ZnO/CuO na fotocatalise solar resultou em degradações satisfatórias para todas as temperaturas de calcinação estudadas, ou seja, de maneira geral, resultou em eficiências superiores a 50%. Adicionalmente, foi possível perceber que a amostra calcinada a 500 °C apresentou melhores resultados, o que deve estar associado a maior área superficial e menor tamanho de partícula desta amostra, características que favorecem a fotocatalise.

Ademais, os planejamentos experimentais foram importantes para se obter a condição ótima de estudo, que ocorre com 20 mg/L de azul de metileno, a não necessidade do uso de H₂O₂ e pH inicial igual a 6, condições que foram utilizadas nos testes subsequentes a fim de avaliar o mecanismo de reação, estabilidade do catalisador e comparação com os óxidos puros.

5.2.2. Etapa II: Estudo do mecanismo de reação e obtenção da lei de velocidade

Para estudar o mecanismo através do qual ocorre a degradação do corante e obter uma lei de velocidade experimental para a reação fotoquímica, avaliou-se a influência da concentração de AM, da concentração do catalisador e do pH inicial da solução aquosa.

O método utilizado na avaliação de todos os parâmetros é o método da velocidade inicial, que consiste em plotar, a velocidade inicial da reação versus a concentração inicial do parâmetro em estudo e avaliar o comportamento desta curva em função do respectivo parâmetro. Feito isso, foi proposto um modelo de equação algébrica (lei de velocidade experimental) que se adequa aos dados obtidos e foram obtidos os valores das constantes inseridas no modelo.

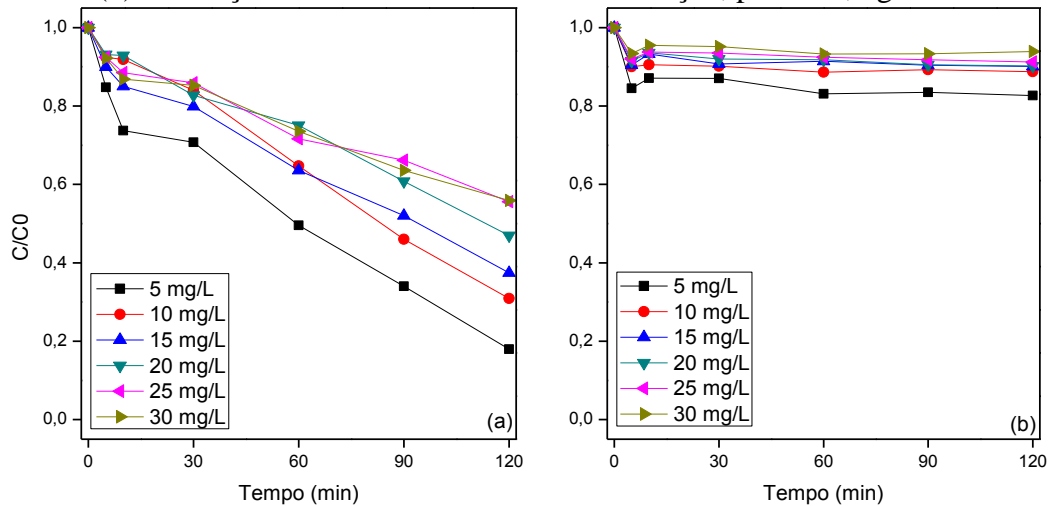
5.2.2.1. Variação da concentração do azul de metileno

A influência da concentração inicial de azul de metileno na cinética de degradação do corante por fotocatalise solar é apresentada na Figura 15(a). A faixa de variação da concentração do corante foi de 5 até 30 mg/L. Observa-se que a remoção máxima, de 82,1%, ocorre quando se utiliza o azul de metileno a uma concentração inicial de 5 mg/L (concentração final de 0,7 mg/L). Ao mesmo tempo, a menor taxa de remoção, 44,4%, foi alcançada para 30 mg/L do corante (concentração final de 18,1 mg/L). Tal fato deve estar relacionado com a dificuldade de penetração da luz e a consequente fotoativação do catalisador (SILVA, 2016), o que já havia sido verificado nos resultados do planejamento experimental.

A Figura 15(a) apresenta a degradação fotocatalítica do azul de metileno em diferentes concentrações iniciais e sob as seguintes condições: pH 6, taxa de irradiação solar de 1912 kJ/m² e 0,5 g/L de catalisador. Foi possível observar que maiores taxas de remoção de cor poderiam ter sido obtidas, se a reação fosse perdurada por mais tempo, como é possível constatar ao se observar o formato das curvas cinéticas obtidas.

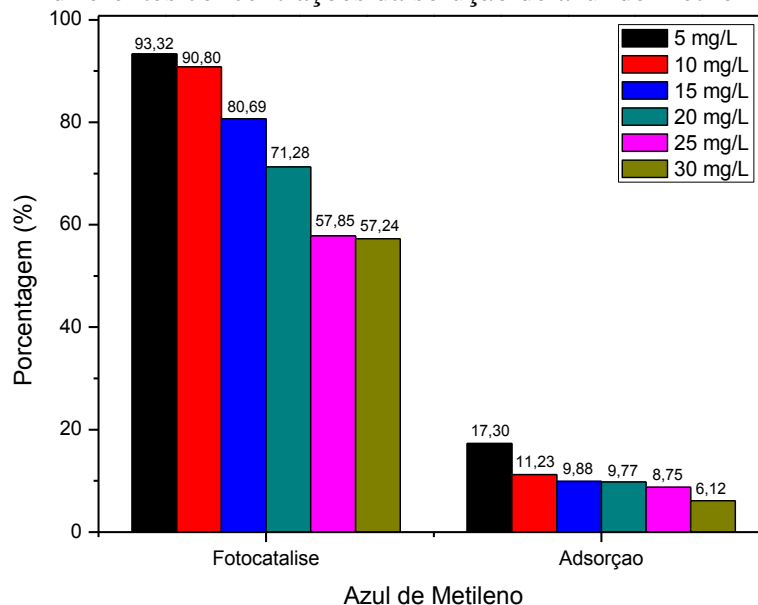
A Figura 15(b) apresenta o resultado do ensaio de adsorção no escuro realizado com o corante azul de metileno em diferentes concentrações iniciais e sob as seguintes condições: pH 6 e 0,5 g/L de catalisador. Os resultados apresentados na Figura 15(b) permitem concluir que existe uma rápida adsorção do corante nos primeiros cinco minutos da reação que é potencializada à medida que se diminui a concentração inicial do corante. Assim, o maior percentual de adsorção foi verificado para o azul de metileno a 5 mg/L (17,3% de adsorção) e o menor percentual (6,1% de adsorção) foi observado quando se utiliza uma concentração de corante de 30 mg/L. Após os primeiros minutos, ocorre uma leve dessorção que é seguida por uma estabilidade até o final da reação.

Figura 15 – Comparativo da cinética de degradação fotocatalítica (a) e da adsorção do azul de metileno (b). Condições: 1912 kJ/m² de taxa de irradiação, pH 6 e 0,5 g/L de catalisador.



A Figura 16 apresenta a eficiência de remoção ao fim de 120 minutos de reação fotocatalítica e de adsorção. O ensaio de adsorção do corante na superfície do catalisador comprova uma baixa capacidade de adsorção, o que deve estar relacionado a pequena área superficial específica do catalisador (7,5488 m²/g).

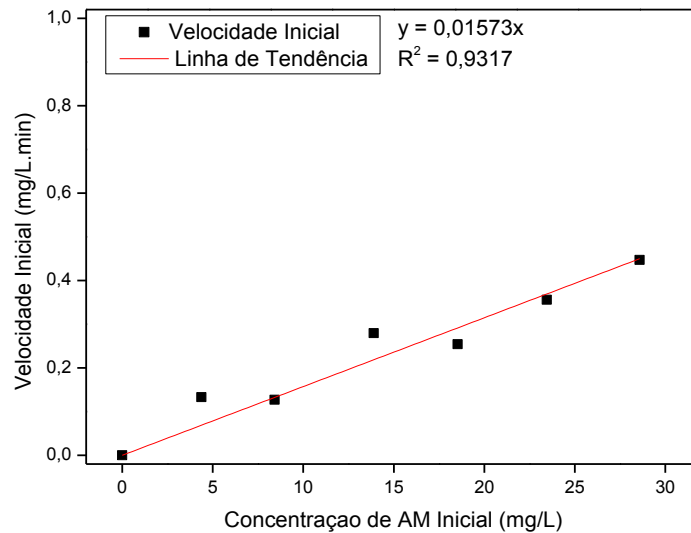
Figura 16 – Eficiência de remoção para os experimentos de fotocatalise e adsorção em diferentes concentrações da solução de azul de metileno.



Os resultados encontrados permitem concluir que ocorre uma degradação do corante AM, com o uso do catalisador ZnO/CuO, por reação fotocatalítica, sob luz solar, e não simplesmente a adsorção do corante na superfície do catalisador.

A Figura 17 apresenta a dependência da velocidade inicial da reação com a concentração inicial de azul de metileno.

Figura 17 – Velocidade inicial da reação ao variar a concentração de azul de metileno.



Observa-se que a velocidade inicial da reação é diretamente proporcional a concentração inicial de azul de metileno para a faixa de concentração de 5 até 30 mg/L, conforme Equação 5. Este comportamento está de acordo com uma baixa adsorção do corante azul de metileno na superfície do catalisador, conforme descrito no mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) (Equação 1).

$$-rAM_{inicial} = k_1 * CAM_{inicial} \quad \text{Equação (5)}$$

Sendo que:

$-rAM_{inicial}$ é a taxa de reação inicial do azul de metileno;

k_1 é a constante cinética de primeira ordem da reação;

$CAM_{inicial}$ é concentração inicial do azul de metileno;

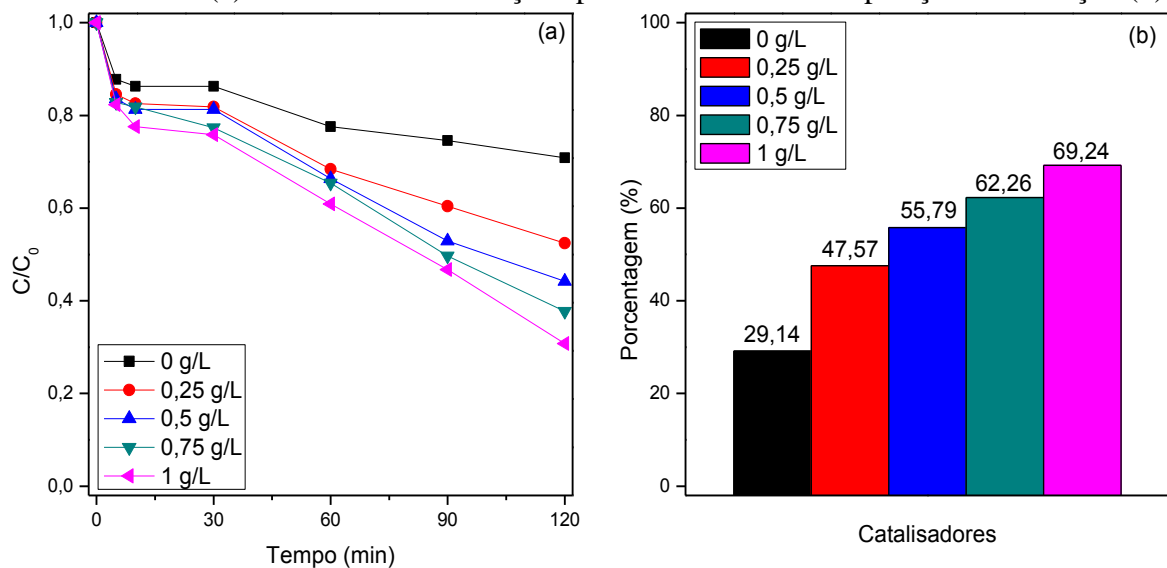
Ajustando a velocidade inicial da reação em função da concentração inicial de azul de metileno, determina-se o valor da constante cinética (k_1) igual a $0,01573 \text{ min}^{-1}$, específica para as seguintes condições: 1912 kJ/m^2 de taxa de irradiação, pH 6 e $0,5 \text{ g/L}$ de catalisador calcinado a $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

Mukwevho *et al.* (2019) estudaram a degradação do fenantreno a partir da utilização de catalisadores sintetizados a partir do gadolínio, zinco e cobre pelo método de co-precipitação, e encontraram, através do modelo L-H, a taxa de reação de cada um dos catalisadores estudados. Para o catalisador ZnO/CuO, foi obtida uma constante cinética de $0,011 \text{ min}^{-1}$ e para o CuO puro irradiado sob luz visível, a constante obtida foi de $0,003 \text{ min}^{-1}$, indicando que a atividade de degradação fotocatalítica das nanopartículas de CuO era extremamente baixa sob luz visível, devido a sua alta taxa de recombinação de carga fotogerada.

5.2.2.2. Variação da concentração do catalisador

A influência da concentração de catalisador na cinética de degradação do corante por fotocatalise solar é apresentada na Figura 18. A faixa de concentração utilizada foi de 0 até 1,0 g/L. Observa-se que a porcentagem de degradação do corante aumenta de, aproximadamente, 30%, somente fotólise do corante, para, aproximadamente, 70% de degradação, ao se utilizar 1,0 g/L de catalisador. É possível observar na Figura 18(a), que para todas as concentrações de catalisador utilizadas, a reação de fotodegradação do corante em si, só começa após um período inicial de contato do catalisador mais a solução aquosa, com o sol, de aproximadamente 30 minutos, sugerindo a necessidade de um tempo inicial de fotoativação do catalisador, para então dar-se início a reação.

Figura 18 – Estudo cinético da reação fotocatalítica em diferentes concentrações de catalisadores (a) e eficiência de remoção após 120 minutos de exposição a irradiação (b).



Condições experimentais: 1735 kJ/m² de taxa de irradiação, 20 mg/L de azul de metileno e pH 6.

A Figura 19 apresenta a dependência da velocidade inicial da reação com a concentração inicial de catalisador. Observa-se que a velocidade inicial da reação é diretamente proporcional a concentração inicial de catalisador, conforme Equação 6.

$$-r_{AM_{inicial}} = k_2 * CAM_{inicial} * C_{catalisador} + r_{fotólise} \quad \text{Equação (6)}$$

Sendo que:

- $r_{AM_{inicial}}$ é a taxa de reação inicial do azul de metileno;

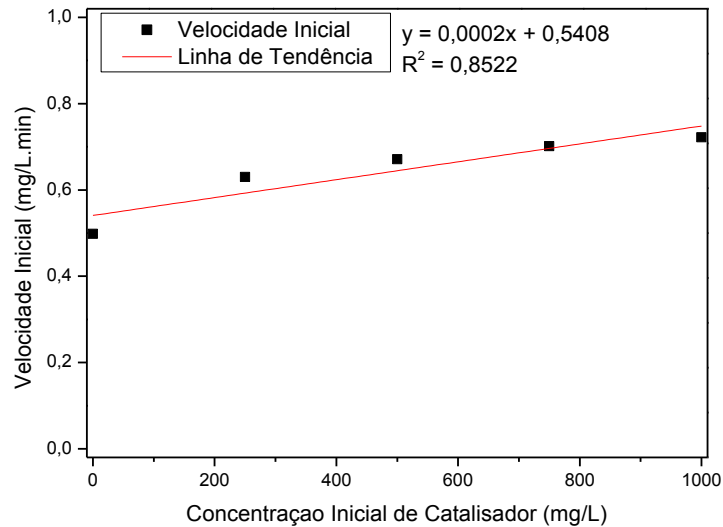
k_2 é a constante cinética da reação de segunda ordem;

$CAM_{inicial}$ é concentração inicial do azul de metileno;

$C_{\text{catalisador}}$ é a concentração do catalisador;

$r_{\text{fotólise}}$ é a velocidade da reação de fotólise do corante.

Figura 19 – Velocidade inicial da reação ao variar a concentração de catalisador.



Ajustando a velocidade inicial da reação em função da concentração inicial de catalisador, determinou-se o valor da constante cinética (k_2) igual a $0,00001 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$, para uma irradiação de 1735 kJ/m^2 e pH 6, conforme Equação 7 e Equação 8. A constante de velocidade da fotólise é $0,54 \text{ min}^{-1}$, como pode ser observado na Figura 8, com 0 mg/L de catalisador

$$k_2 \left(1735 \frac{\text{kJ}}{\text{m}^2}; \text{pH } 6,0 \right) * C_{AM \text{ inial}} = 0,0002 \left(\frac{1}{\text{min}} \right) \quad \text{Equação (7)}$$

$$k_2 \left(1735 \frac{\text{kJ}}{\text{m}^2}; \text{pH } 6,0 \right) = \frac{0,0002 \left(\frac{1}{\text{min}} \right)}{20 \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right)} = 0,00001 \frac{\text{L}}{\text{mg} \cdot \text{min}} \quad \text{Equação (8)}$$

Observa-se uma baixa dependência da velocidade da reação com a concentração de catalisador, embora essa dependência seja positiva. Portanto, à medida em que a concentração de catalisador aumenta, a velocidade da reação também aumenta, mas com uma baixa dependência. Este efeito está relacionado à maior disponibilidade de sítios ativos no meio, para a reação, bem como a menor fotoativação do catalisador em um meio com elevada turbidez, o que dificultaria a absorção da luz e fotoativação do catalisador (GIAHI *et al.*, 2015).

Os resultados encontrados foram similares aqueles obtidos por Giahi *et al.* (2015), que estudaram a dependência da concentração do catalisador ZnO/CuO sintetizado pelo método Pechini e calcinado a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ no processo fotocatalítico. Os autores estudaram a utilização em cinco concentrações diferentes de catalisador: 120, 200, 280, 360 e 440 mg/L. Concluíram que a eficiência fotocatalítica aumenta 10% até a concentração de 280 mg/L e posteriormente, ocorre decréscimo na eficiência de fotodegradação, justificado pela disponibilidade de locais ativos na superfície do catalisador e a penetração da luz UV na suspensão.

Calculando-se a constante cinética da reação de segunda ordem, (k_2 , em L/mg.min), para as diferentes taxas da radiação solar incidente, observou-se uma grande dependência da velocidade específica da reação com a taxa de radiação, conforme Tabela 14. Um aumento de 10% na radiação média do experimento (de 1735 para 1912 kJ/m²) aumentou a constante cinética de reação em três vezes, indicando que menor tempo de reação será necessário para a remoção do corante em maiores valores de radiação solar.

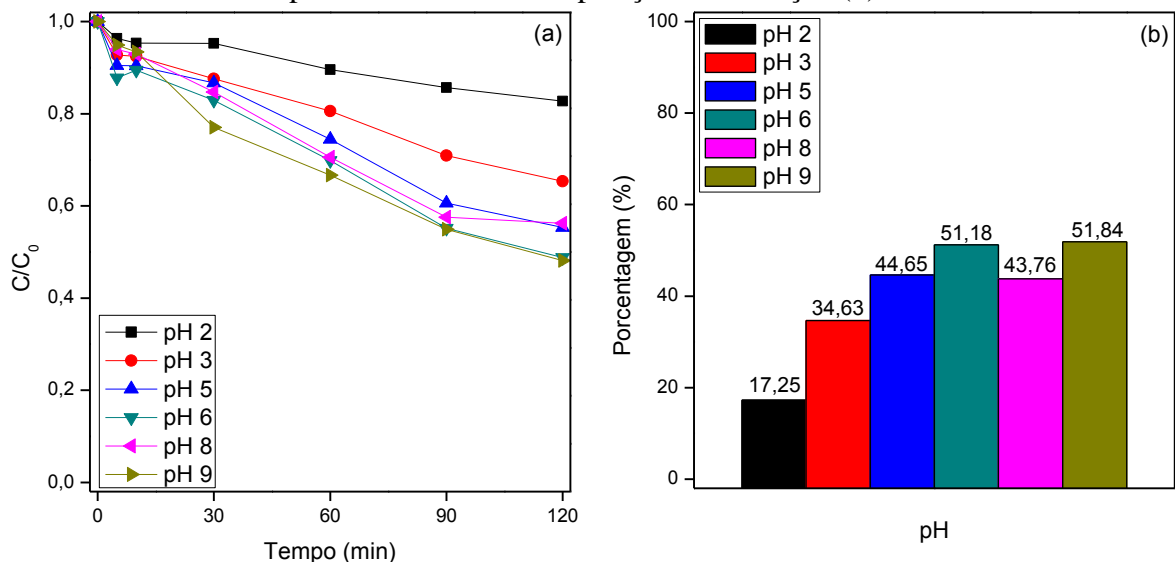
Tabela 14 – Radiação solar incidente e sua respectiva constante cinética.

Radiação solar (kJ/m ²)	Constante cinética da reação, k_2 (L/mg.min)
1735	0,00001
1912	0,00003

5.2.2.3. Variação do pH

A influência do pH na cinética de degradação do corante por fotocatalise solar é apresentada na Figura 20. É possível verificar que em pH ácido, há uma baixa atividade fotocatalítica, e na medida em que há um aumento no pH, a porcentagem de degradação do corante aumenta, atingindo-se uma certa estabilidade para valores de pH entre 6 e 9.

Figura 20 – Estudo cinético da reação fotocatalítica variando o pH (a) e eficiência de remoção após 120 minutos de exposição a irradiação (b).



Condições experimentais: 1017 kJ/m² de taxa de irradiação, 20 mg/L de azul de metileno e 0,5 g/L de catalisador.

De acordo com Al-Ghouti *et al.* (2003), com o aumento no pH da solução aquosa, a quantidade de sítios ativos na superfície do catalisador carregados positivamente, diminui, enquanto os sítios carregados negativamente aumentam, o que poderia favorecer um processo de adsorção de um cátion, como o azul de metileno. Isto ocorre, mesmo para um sólido com

baixa capacidade de adsorção, como o catalisador ZnO/CuO sintetizado neste trabalho. Além disto, outro fator que justificaria o aumento da atividade fotocatalítica para maiores valores de pH, deve estar relacionado a uma maior geração de radicais hidroxila, na superfície do catalisador, em pHs alcalinos, conforme Reação 03.



El-Kemary *et al.* (2010) investigaram a eficiência da fotocatalise artificial heterogênea no fármaco ciprofloxacino no pH 4, 7 e 10 utilizando o catalisador ZnO, que na presente pesquisa se apresenta em maior proporção mássica. Os autores concluíram também que o pH pode alterar a carga de superfície do fotocatalisador, já que os melhores resultados foram obtidos no pH 7 e 10 sob luz UV.

Em valores de pH baixos (pH 4) a fotodegradação do fármaco foi menos eficiente, pois há uma elevada concentração de prótons, que possuem afinidade para os ânions hidroxila, impedindo a formação dos radicais hidroxila. Como não existem íons hidroxilas livres, a formação dos radicais oxidantes não é possível. Outro fator que também explica a diminuição da eficiência de degradação do ciprofloxacino está relacionado a dissolução do ZnO em condições ácidas (EL-KEMARY *et al.*, 2010).

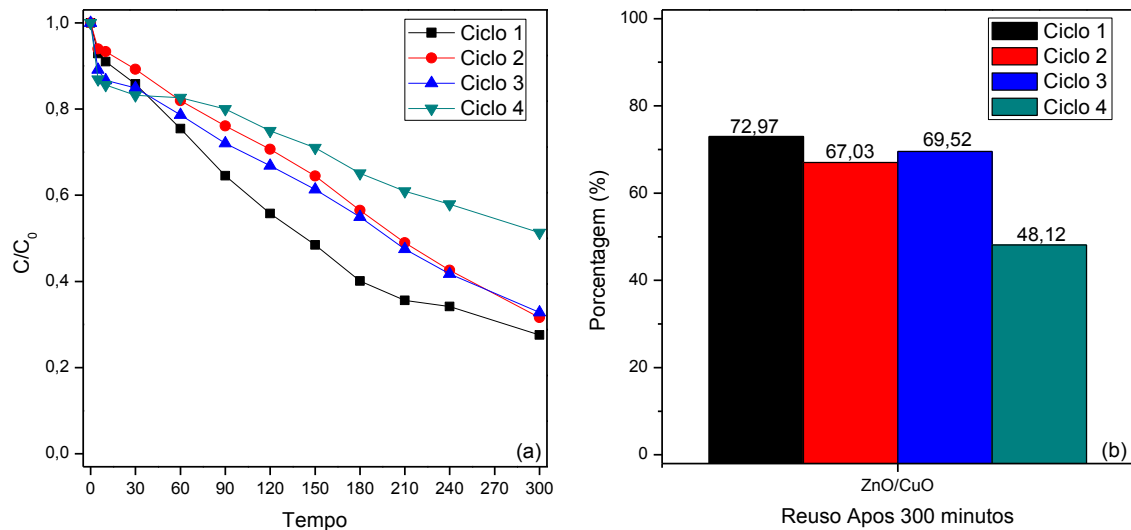
Giahi *et al.* (2015) estudaram a utilização do ZnO/CuO sintetizado pelo método Pechini na remoção de surfactantes e concluíram que os melhores resultados foram encontrados em pH 6, mas afirmaram que a interpretação dos efeitos do pH no processo fotocatalítico é uma tarefa difícil por causa da influência que o mesmo exerce em diferentes etapas do processo, tais como: interações eletrostáticas entre os semicondutores, a superfície do composto e a formação de radicais durante o processo de reação que podem interferir no pH.

5.2.2.4. Reuso do catalisador

A Figura 21 apresenta os resultados obtidos para a degradação do corante AM ao utilizar o óxido misto (ZnO/CuO) e os óxidos puros (ZnO e CuO) sintetizados neste trabalho e o reuso do catalisador ZnO/CuO por quatro ciclos.

O reuso do catalisador comprovou a estabilidade química da amostra sintetizada, característica importante para os fotocatalisadores. O óxido ZnO/CuO apresentou resultados na faixa de 70% de remoção de cor para os três primeiros ciclos. No quarto ciclo houve uma queda de rendimento que pode ser explicada pela baixa incidência de radiação solar no dia do experimento. Uma forma de solucionar problemas decorrentes da baixa incidência de radiação solar seria aumentar o tempo de exposição.

Figura 21 – Cinética da reação do ZnO/CuO por quatro ciclos distintos variando a radiação solar incidente (a) e eficiência de remoção após 300 minutos de exposição a irradiação (b).



Radiação em cada cinética: Ciclo 1: 2633 kJ/m²; Ciclo 2: 2323 kJ/m²; Ciclo 3: 2535 kJ/m²; Ciclo 4: 1969 kJ/m².

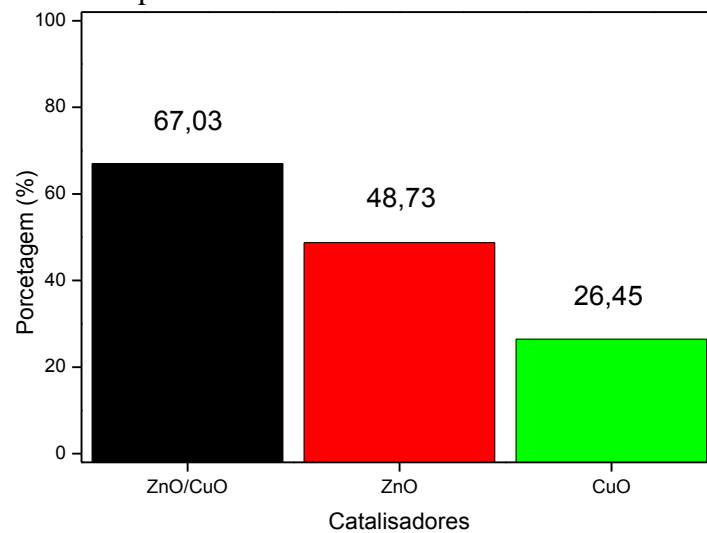
Xu *et al.* (2017) estudaram o reuso do catalisador ZnO/CuO por quatro ciclos consecutivos e observaram uma perda de eficiência máxima com o avanço dos ciclos de 3%. O catalisador estudado pelos autores supracitados que melhor se comportou nos ensaios de fotocatalise foi aquele sintetizado na proporção molar de 10:5, alcançando eficiência máxima de 81% após 120 minutos de exposição. É importante ressaltar que os autores utilizaram lâmpadas com potência fixa de 150 W, que podem ter otimizado o processo por serem direcionadas para os experimentos e não terem interferência de períodos nublados.

5.2.2.5. Comparação entre os óxidos puros e o óxido misto

A Figura 22 apresenta a eficiência do óxido misto e dos óxidos puros ZnO e CuO sob as mesmas condições de radiação (2375 kJ/m²), concentração de AM (20 mg/L) e catalisador (concentração de 0,5 g/L).

Foi possível constatar que a mistura dos óxidos foi importante para o processo. O óxido puro ZnO apresentou uma porcentagem de remoção de cor de 48,7%, ao passo que o oxido misto alcançou 67% de remoção de cor, que deve estar associado a ampliação da banda de ativação do catalisador, da faixa do UV (ZnO puro), para a faixa de UV/Visível (ZnO/CuO), além de uma maior separação das cargas fotogeradas, devido ao alinhamento das bandas de condução e valência dos óxidos.

Figura 22 – Comparativo da eficiência dos catalisadores mistos e puros.



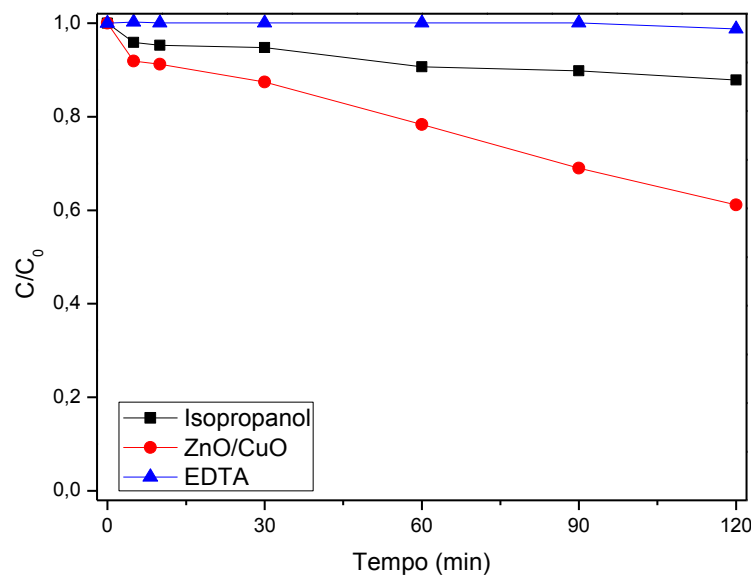
Condições: 2375 kJ/m² de taxa de irradiação, 0,5 g/L de catalisador, 20 mg/L de AM, 5 horas de exposição a radiação com início às 10:00 hs.

O catalisador puro CuO praticamente não apresentou atividade fotocatalítica (apenas 26,45% de remoção do corante). Por fim, a maior presença de radicais hidroxila no ZnO/CuO, constatado pelo espectro de infravermelho dos catalisadores, pode ter interferido de maneira significativa na eficiência do processo.

5.2.2.6. Utilização dos sequestrantes de radicais hidroxila e vacância

A Figura 23 apresenta os resultados do estudo cinético da degradação do corante AM utilizando os sequestrantes de radicais hidroxila e vacância.

Figura 23 – Estudo cinético da reação fotocatalítica variando os sequestrantes de radicais hidroxila e vacância.



Condições experimentais: 1949 kJ/m² de taxa de irradiação, 20 mg/L de azul de metileno e 0,5 g/L de catalisador.

A influência da adição de EDTA no meio reacional, o qual atua como um sequestrador da vacância fotogerada, é enorme na reação; reduzindo a porcentagem de remoção do corante de 40% (sem a adição de EDTA) para menos de 5% (com a adição de EDTA). Este resultado vem a confirmar a importância da fotoativação do catalisador na degradação do corante.

A introdução de isopropanol no meio reacional, que atua como sequestrador de radicais hidroxila, reduziu o percentual de degradação do corante de 40 para 17%, indicando que os radicais hidroxila também são partes importantes da reação.

5.2.3. Etapa III: Mecanismo proposto

Com base nos resultados experimentais apresentados acima, as seguintes observações sobre o mecanismo da reação fotoquímica podem ser elencadas:

- Há uma baixa adsorção do corante na superfície do catalisador;
- A taxa da radiação solar incidente exerce uma grande influência na velocidade da reação;
- O catalisador é estável quimicamente e reutilizável por vários ciclos consecutivos;
- A união dos dois semicondutores, ZnO/CuO, é mais eficiente para a reação fotocatalítica do que o uso dos óxidos isolados;
- A vacância fotogerada exerce uma grande importância na degradação do corante.

Baseando-se nisso, o mecanismo proposto se inicia com a fotoativação do ZnO na faixa do UV, que é a faixa de absorção do ZnO comprovada pela espectrofotometria no UV-Vis. Após a fotoativação do catalisador, ocorre a separação das cargas fotogeradas (Reação 21). Simultaneamente, tem-se a fotoativação no visível do CuO, seguida também da separação das cargas fotogeradas (Reação 22).

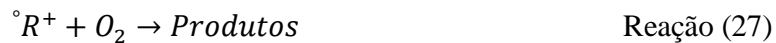
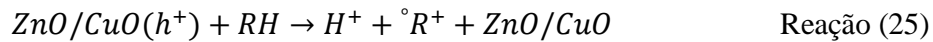
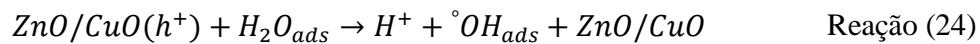
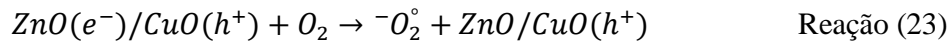
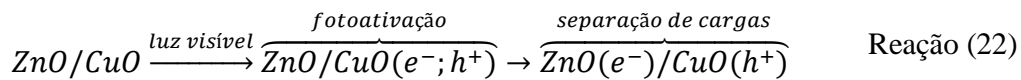
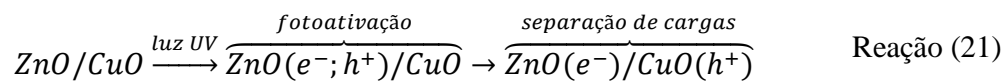
Após a separação de cargas, há o sequestro do elétron fotoativado da banda de condução do ZnO (Reação 23) por meio do oxigênio, que funciona como aceptor de elétrons.

A vacância, que é muito importante para a reação, gerando radicais hidroxila, pode reagir com a água adsorvida (Reação 24), formando radicais hidroxila, ou com o composto orgânico (Reação 25), gerando a espécie intermediária que reage com o oxigênio ou com o peróxido de hidrogênio, produzido no meio, gerando produtos, seguido da regeneração do catalisador.

Posteriormente, o radical hidroxila adsorvido reage com o composto orgânico formado (Reação 26), formando um composto orgânico intermediário, que pode ser facilmente degradado e água.

O composto orgânico intermediário $^{\circ}R^+$ formado anteriormente pode reagir com o oxigênio (Reação 27) ou com o peróxido de hidrogênio (Reação 28) em uma sequência de reações, gerando os produtos da reação (CO_2 e H_2O).

Posteriormente, o processo fotocatalítico gera espécies reduzidas pela captura do elétron, a partir da banda de condução, gerando o radical hidroxila e o radical superóxido (Reação 29), que se decompõe em peróxido de hidrogênio adsorvido na superfície do catalisador ZnO/CuO (Reação 30).



6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos nos ensaios realizados para a mistura dos óxidos ZnO/CuO e para os óxidos puros ZnO e CuO na fotocatalise solar do corante azul de metileno, as seguintes conclusões puderam ser feitas:

A síntese pelo método Pechini dos catalisadores ZnO/CuO e do ZnO e CuO comprovou as características fotocatalíticas, definidas após estudo prévio da melhor temperatura de calcinação do material.

Os picos cristalográficos das amostras coincidiram com o verificado na literatura, sem a verificação da presença de compostos intermediários.

A amostra ZnO/CuO calcinada a 500 °C apresentou a maior área superficial, característica importante para compostos fotocatalíticos. A que apresentou menor área superficial foi a amostra pura CuO, o que acarretou nas baixas eficiências fotocatalíticas deste material.

Do ponto de vista ótico, a avaliação do *band gap* permitiu concluir que o catalisador também é ativado na faixa do visível.

A Fluorescência de Raios X comprovou que a proporção mássica seguiu aquela previamente calculada e sintetizada.

A utilização de planejamentos experimentais foi importante para definir as melhores condições de cada parâmetro interferente ao processo fotocatalítico (20 mg/L de AM, 0,5 g/L de catalisador, pH 6).

A atividade catalítica da mistura dos óxidos ocorreu através de uma reação de fotocatalise, sem a necessidade de adição de peróxido, apresentando elevada eficiência (até 73%) de remoção do corante azul de metileno. A lei de velocidade encontrada experimentalmente seguiu um modelo do tipo Langmuir-Hinshelwood de primeira ordem.

Através dos estudos cinéticos, foi possível verificar que a concentração de azul de metileno e de catalisador e a dosagem de radiação interferem na eficiência de remoção do azul de metileno.

O pH da solução não interferiu de maneira significativa no processo fotocatalítico. Assim, os resultados foram semelhantes para diferentes faixas de pH. Com isso, optou-se por adotar o pH 6 já que o mesmo foi o que apresentou um dos melhores resultados e, além disto, é o pH da solução.

Por fim, o reuso do catalisador serviu para comprovar que a mistura dos óxidos ZnO/CuO apresentou propriedades fotocatalíticas melhores do que os óxidos puros, justificando sua mistura.

Sugere-se, para trabalhos futuros, o estudo dos catalisadores ZnO/CuO e ZnO sintetizados pelo método Pechini e suportados em materiais inertes com o objetivo de se propor uma alternativa mais eficiente de reaproveitamento do catalisador para mais de um procedimento fotocatalítico.

7. REFERENCIAS

ABIT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO. **Agenda de Competitividade da Indústria Têxtil de Confecção Brasileira 2015-2018**. São Paulo, 2015.

ADELEKE, J. T.; THEIVASANTHI, T.; THIRUPPATHI, M.; SWAMINATHAN, M.; AKOMOLAFE, T.; ALABI, A. B. Photocatalytic degradation of methylene blue by ZnO/NiFe²O⁴ nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 455, p. 195-200, 2018.

ALATON, I. A.; BALCIOGLU, I. A.; BAHNEMANN, D. W. Advanced oxidation of reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes. **Water Research**, v. 36, p. 1143-1154, 2003.

AL-GHOUTI, M. A., KHRAISHEH, M. A. M., ALLEN, S. J., AHMAD, M. N. The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. **Journal of Environmental Management**, v. 69 (3), p. 229–238, 2003.

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Quim. Nova**, v. 27, n. 5, p. 818-824, 2004.

ALROBAYI, E. M.; ALGUBILI, A. M.; ALJEBOREE, A. M.; ALKAIM, A. F.; HUSSEIN, F. H. Investigation of photocatalytic removal and photonic efficiency of maxilon blue dye GRL in the presence of TiO₂ nanoparticles. **Particulate Science and Technology**, v. 35, n. 1, p. 14–20, 2015.

ALVES, M. F. S. **Cerâmicas nanoestruturadas de BaTiO₃: Síntese e propriedades estruturais e ferróicas**. 106 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2012.

AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. F. P. M. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para a degradação de corante azo. **Eng Sanit Ambient**, v. 14, n. 4, p. 543-550, 2009.

ANANTH, A.; DHARANEEDHARAN, S.; HEO, M. S.; MOK, Y. S. Copper oxide nanomaterials: Synthesis, characterization and structure-specific antibacterial performance. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, p. 179-188, 2014.

ANDREOZZI, R.; RAFFAELE, M.; NICKLAS, P. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. **Chemosphere**, v. 50, p. 1319–1330, 2003.

ANSARI, F.; GHAEDI, M.; TAGHDIRI, M.; ASFARAM, A. Application of ZnO nanorods loaded on activated carbon for ultrasonic assisted dyes removal: Experimental design and derivative spectrophotometry method. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 33, p. 197–209, 2016.

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

ASGHAR, A.; RAMAN, A. A. A.; DAUD, W. M. A. W. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. **Journal of Cleaner Production**, v. 87, p. 826-838, 2015.

ASHOK, C. H.; RAO, K. V.; CHAKRA, C. H. S. Facile Synthesis and Characterization of ZnO/CuO Nanocomposite for Humidity Sensor Application. **Journal of Advanced Chemical Sciences**, p. xx-xx, 2016.

BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 275, p.121-135, 2014.

BORDBAR, M.; NEGAHDAR, N.; NASROLLAHZADEH, M. *Melissa Officinalis* L. leaf extract assisted green synthesis of CuO/ZnO nanocomposite for the reduction of 4-nitrophenol and Rhodamine B. **Sep. Purif. Technol**, v. 191, p. 295-300, 2018.

BRAGA, A. N. S.; DUARTE-NETO, J. F.; MENEZES, R. R.; LIRA, H. L.; NEVES, G. A. Síntese de mulita pelo processo sol-gel: Uma revisão da literatura. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 2, p. 60-73, 2014.

BRASILEIRO, I. L. O.; MADEIRA, V. S.; DE SOUZA, C. P.; LOPES MORIYAMA, A. L.; RAMALHO, M. L. R. A.; ARAÚJO, A. A. D. Development of α -Fe₂O₃/Nb₂O₅ photocatalysts by a Pechini sol-gel route: structural, morphological and optical influence. **Materials Research Express**, v. 6, p. 1, 2018.

BRITO, S. L. M. **Síntese, caracterização e modificação superficial de nanopartículas de titanato de bário produzidas pelo método Pechini**. 135 p. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

BYRNE, C.; SUBRAMANIAN, G.; PILLAI, S. C. Recent advances in photocatalysis for environmental applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, p. 3531-3555, 2018.

CARVALHO, F. R. **Redução fotocatalítica de Cr(VI) e Adsorção do Cr (III) pelo compósito magnético Fe-TiO₂-Ag**. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. Universidade Federal de Viçosa, 2016.

CERVANTES, T. N.; M.; ZAIA, D. A. M.; SANTANA, H. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 32, n. 9, p. 2423-2428, 2009.

CHANG, T.; LI, Z.; YUN, G.; JIA, Y.; YANG, H. Enhanced Photocatalytic Activity of ZnO/CuO Nanocomposites Synthesized by Hydrothermal Method. **Nano-Micro Lett.** v. 5, n. 3, p. 163-168, 2013.

CHAUHAN, P. S.; KANT, R.; RAI, A.; GUPTA, A.; BHATTACHARYA, S. Facile synthesis of ZnO/GO nanoflowers over Si substrate for improved photocatalytic decolorization of MB dye and industrial wastewater under solar irradiation. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 89, p. 6-17, 2019.

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

CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. **Water Research**, v 44, p. 2997-3027, 2010.

COLPANI, G. L. **Dopagem de nanopartículas de TiO₂ com terras raras via ultrassom e funcionalização com Carboximetil-β-Ciclodextrina para fotocatalise heterogênea**. 215 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

COSTA, A. C. F. M.; RAMALHO, M. A. F.; NEIVA, L. S.; ALVES JR, S.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 2, n. 3, 14-19, 2007.

COSTA, M. P. D.; PANCOTTO, J. V. S.; ALCÂNTARA, M. A. K.; CAVALCANTI, A. S.; GUIMARÃES, O. L. C.; IZÁRIO FILHO, H. J. Combinação de processos oxidativos fotoirradiados por luz solar para tratamento de percolado de aterro sanitário: catálise heterogênea (TiO₂) versus catálise homogênea (H₂O₂). **Revista Ambiente & Água**, v. 8, n.1, 2013.

COSTA, N. M.; SILVA, G. D.; MARSON, E. O.; RICHTER, E. M.; MACHADO, A. E. H.; TROVÓ, A. G. Enhanced treatment of a biodiesel effluent using ferrioxalate in a photo-Fenton process based on the use of solar radiation. *Fuel*, v. 221, p. 110-115, 2018.

DANKS, A. E; HALL, S. R.; SCHNEPP, Z. The evolution of ‘sol–gel’ chemistry as a technique for materials synthesis. **Materials Horizons**. v. 3, p. 91-112, 2016.

DANTAS, J.; LEAL, E.; CORNEJO, D. R.; KIMINAMI, R.H.G.A.; COSTA, A.C.F.M. Biodiesel production evaluating the use and reuse of magnetic nanocatalysts Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ synthesized in pilot-scale. In Press. **Arabian Journal of Chemistry**, xxx, xxx–xxx, 2019.

DANTAS, J.; LEAL, E.; MAPOSSA, A. B.; CORNEJO, D. R.; COSTA, A.C.F.M. Magnetic nanocatalysts of Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ doped with Cu and performance evaluation in transesterification reaction for biodiesel production. **Fuel**, v. 191, p. 463-471, 2017.

DAS, S.; SRIVASTAVA, V. C. Hierarchical nanostructured ZnO-CuO nanocomposite and its photocatalytic activity. **Journal of Nano Research**, v. 35, p. 21-26, 2016.

DAS, S.; SRIVASTAVA, V. C. Synthesis and characterization of ZnO/CuO nanocomposite by electrochemical method. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 57, p. 173–177, 2017.

DI PAOLA, A.; GARCÍA-LÓPEZ, E.; MARCÌ, G.; PALMISANO, L. A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 211-212, p. 3-29, 2012.

DIAS. G. F. **Educação Ambiental: Princípios e Práticas**. 9 ed. São Paulo: Gaia, 2004.

EL-KEMARY, M.; EL-SHAMY, H.; EL-MEHASSEB, I. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin drug in water using ZnO nanoparticles. **Journal of Luminescence**, v. 130, n. 12, p. 2327-2331, 2010.

EL-NAHHAL, I. M.; SALEM, J. K.; TABASI, N. S.; HEMPELMANN, R.; KODEH F. S. Synthesis and structural characterization of ZnO-and CuO-NPs supported mesoporous silica materials (hexagonal SBA-15 and lamellar-SiO₂). **Chemical Physics Letters**, v 691, p; 211-218, 2018.

FEI, B.-L.; DENG, N.-P.; WANG, J.-H.; LIU, Q.-B.; LONG, J.-Y.; LI, Y.-G.; MEI, X. A heteropoly blue as environmental friendly material: An excellent heterogeneous Fenton-like catalyst and flocculent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 340, p. 326–335, 2017.

FERNANDES, D. M.; SILVA, R.; WINKLER HECHENLEITNER, A. A.; RADOVANOVIC, E.; CUSTÓDIO MELO, M. A.; GÓMEZ PINEDA, E. A. Synthesis and characterization of ZnO, CuO and a mixed Zn and Cu oxide. **Materials Chemistry and Physics**, v. 115, p. 110–115, 2009.

FERREIRA, I. V. L. **Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário**. 187 f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento). Universidade de São Paulo. São Carlos, 2005.

FIGLIAREZZA, M.; DOS SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, n. 1, p. 79-91, 2014.

FOGLER, H. S. **Elementos da Engenharia das Reações Químicas**. 4 ed. São Paulo: LTC, 2009

FRANÇA, M.D. **Degradação de paracetamol empregando Tecnologia Oxidativa Avançada baseada em fotocatalise heterogênea usando irradiação artificial e solar**. 122 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 9, p. 1-12, 2008.

GERISCHER, H.; HELLER, A. Photocatalytic Oxidation of Organic Molecules at TiO₂ Particles by Sunlight in Aerated Water. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 139, n. 1, 1992.

GIAHI, M.; TAGHAVI, H.; SAADAT, S.; ZIBIARI, A. A. Synthesis of CuO-ZnO and its application in photocatalytic degradation of nonylphenol polyethoxylate. **Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications**, v. 9, n. 11-12, p. 1514 – 1519, 2015.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 3-4, p. 501–551, 2004.

GONÇALVES JUNIOR, P. R. G.; RANGEL, J. H. G.; OLIVEIRA, M. M.; AZEVEDO, E.; SANTOS, L. P. S.; LONGO, E. Síntese de pigmentos pretos à base de Fe, Co e Cr pela rota dos precursores poliméricos. **Cerâmica**, v. 52, n. 324, p. 293-297, 2006.

GOUDARZI, M.; SALAVATI-NIASARI, M. Using pomegranate peel powders as a new capping agent for synthesis of CuO/ZnO/Al₂O₃ nanostructures; enhancement of visible light photocatalytic activity. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 31, p. 14406-14416, 2018.

GUARATININI, C. C. I.; ZANONI, M. V. Corantes têxteis. **Quim. Nova**, v. 23, n. 1, 2000.

HARISH, S.; ARCHANA, J.; SABARINATHAN, M.; NAVANEETHAN, M.; NISHA, K. D.; PONNUSAMY, S.; MUTHMIZHCHELVAN, C.; IKEDA, H.; ASWAL, D. K.; HAYAKAWA, Y. Controlled structural and compositional characteristic of visible light active ZnO/CuO photocatalyst for the degradation of organic pollutant. **Applied Surface Science**, v. 418, p. 103-112, 2017.

HERRMANN, J. M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, v. 53, p. 115-129, 1999.

HONG, R.; PAN, T.; QIAN, J.; LI, H. Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 119, n. 71, 2006.

KOJIMA, T.; NISHIJIMA, K.; MATSUKATA, M.; Removal and recovery of phenol from FCC effluent. **Journal of Membrane Science**, v. 102, p. 43-47, 1995.

KOSERA, V. S. Estudo da degradação de triclosan via fotocatalise heterogênea utilizando semicondutor livre e imobilizado. 91 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2017.

KOSHY, J.; SOOSEN SAMUEL, M.; CHANDRAN, A.; GEORGE, K. C. Optical Properties of CuO Nanoparticles. **AIP Conf. Proc.**, v. 1391, n. 576, 2011.

KUO, W. S.; CHEN, W. Y. Solar Photocatalytic Degradation of Azo Dye in Aqueous TiO₂ Suspension Assisted by Fresnel Lens. **International Journal of Photoenergy**, v. 12, p. 1-7, 2012.

LEAL, P. V. B.; GREGÓRIO, A. M.; OTONI, E.; SILVA, P. R.; KRAUSER, M. O.; HOLZBACH, J. C. Estudo da adsorção do corante azul de metileno em resíduos de babaçu. **Journal of Biotechnology and Biodiversity**, v. 3, n. 4, p. 166-171, 2012.

LI, X. Z.; ZHAO, Y. G. Advanced treatment of dyeing wastewater for reuse. **Water Science and Technology**, v. 39, n. 10-11, p. 249-255, 1999.

LIBERATTI, V. R.; LUCILHA, A. C.; SILVA, P. R. C.; DALL'ANTONIA, L. H. Fotocatalise do azul de metileno na presença de óxido de bismuto sob irradiação de luz UV e solar. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v. 35, n. 1, p. 55-62, jan./jun. 2014.

LIMA, D. R. S.; TONUCCI, M. C.; LIBÂNIO, M.; AQUINO, S. F. Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras: ocorrência e técnicas de remoção. **Eng Sanit Ambient**, v.22, n.6, p. 1043-1054, 2017.

LIU, Y.; LI, S.; WU, J.; FANG, T.; CAI, R.; WEI, A. Preparation and photocatalytic activity of ZnO/Fe₂O₃ nanotube composites. **Materials Science and Engineering B**, v. 194, p. 9–13, 2015.

LONGHINOTTI, E.; FURLAN, L.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T.; GONÇALVES, N. S. Adsorção de azul de metileno e croconato amarelo pelo biopolímero quitina. **Química Nova**, v. 19, n. 3. 1996.

LUCENA, L. G.; ROCHA, E. M. R.; SILVA, F. L. H.; CAHINO, A. M. Otimização multivariada do processo foto-Fenton solar na remoção da demanda química de oxigênio em lixiviados de aterros sanitários. **Eng Sanit Ambient**, v.23, n.3, p. 499-507, 2018.

LUCENA, L. G.; ROCHA, E. M. R. Processo foto-Fenton solar no tratamento de lixiviados. **Revista DAE**, n. 200, p. 49-63. São Paulo: SABESP, 2015.

MA, Y.; SUN, Q.; WU, D.; FAN, W. H.; ZHANG, Y. L.; DENG, J. F. A practical approach for the preparation of high activity Cu/ZnO/ZrO₂ catalyst for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation. **Appl. Catal. A**, v. 171, p. 45-55, 1998.

MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. **Quim Nova**, vol. 30, n. 1, p. 198-205. 2007.

MALATO, S.; BLANCI, J.; FERNÁNDEZ ALBA, A. L.; AGUERA, A.; Solar photocatalytic mineralization of comercial pesticides. **Acrinathrin. Chemosphere**, v. 40, p. 403-409, 2000.

MENDONÇA, L. A. **Desempenho do delineamento composto central em experimentos com alto coeficiente de variação**. 2012. 80 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Estatística Aplicada e Biometria. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2012.

MOHAMED, R. M.; MKHALID, I. A. Characterization and catalytic properties of nano-sized Ag metal catalyst on TiO₂-SiO₂ synthesized by photo-assisted deposition and impregnation methods. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 501, n. 2, p. 301–306, 2010.

MORAES, L. A. R. **Aplicação da fotocatalise heterogênea para a degradação de corantes de uma indústria de cosméticos**. 2010. 62 p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil, 2010.

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

MORI, M.; CASSELLA, R. J. Estudo da sorção do corante catiônico violeta cristal por espuma de poliuretano em meio aquoso contendo dodecilsulfato de sódio. **Quim. Nova**, v. 32, n. 8, p. 2039-2045, 2009.

MOURÃO, H. A. J. L.; MENDONÇA, V. R.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C. Nanoestruturas em Fotocatálise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Quím. Nova**, v. 32, p. 2181-2190, 2009.

MUKWEVHO, N.; FOSSO-KANKEU, E.; WAANDERS, F.; KUMAR, N.; RAY, S. S.; MBIANDA, X. Y. Photocatalytic activity of $Gd_2O_2CO_3 \cdot ZnO \cdot CuO$ nanocomposite used for the degradation of phenanthrene, **SN Applied Sciences**, p. 1:10, 2019.

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

NASSAR, M. Y.; AHMED, I. S.; MOHAMED, T. Y.; KHATAB, M. A controlled, template-free, and hydrothermal synthesis route to sphere-like $\alpha-Fe_2O_3$ nanostructures for textile dye removal. **RSC Adv**, v. 6, p. 20001-20013, 2016.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F.; A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Quím Nova**. v. 21, p. 69-72, 1998.

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

OGUGBUE C. J.; SAWIDIS, T. Bioremediation and Detoxification of Synthetic Wastewater Containing Triarylmethane Dyes by *Aeromonas hydrophila* Isolated from Industrial Effluent. **Biotechnology Research International**, v. 2011, 2011.

OLIVEIRA, F. M. **Resíduos agroindustriais como adsorventes para remoção de azul de metileno em meio aquoso**. 2016. 163 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Goiás, Catalão, Brasil, 2016.

OPPENLANDER, T. **Photochemical purification of water and air: Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, reaction mechanisms, reactor concepts**. Weinheim: Wiley-VCH, 2007.

ÖZGÜR, Ü.; ALIVOV, Y. I.; LIU, C.; TEKE, A.; RESHCHIKOV, M. A.; DOĞAN, S.; AVRUTIN, V.; CHO, S. J.; MORKOÇ, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, v. 98, 2005.

PARMON, V.; EMILINE, A. V.; SERPONE, N. Glossary of terms in photocatalytic and rasiocatalysis. **International Journal Photoenergy**, v. 4, p. 91-131, 2002.

PECHINI, M. P. **Metedology of preparing lead and alkaline: earth, litanates and niobates and coating**. Method using the same to for a capacitor. Us Patent 3.330.697, 1967.

PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M.; GIMÉNEZA, J. M.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 47, p. 219-256, 2004.

PEREIRA, A. R. B. P.; FREITAS, D. A. F. Uso de Microorganismos para a Biorremediação de Ambientes Impactados. **Rev. Elet. em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**. v. 6, n. 6, p. 975–1006, 2012.

PEREIRA, T. M. M. **Caracterização térmica (TG/DTG, DTA, DSC, DSC-fotovisual) de hormônios bioidênticos (Estríol e Estradiol)**. 104 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

PHILIPPI JUNIOR, A. ROMÉRO, M. A., BRUNNA, G. C. **Curso de Gestão Ambiental**. Barueri, SP: Manole, 2004.

PHIWDANG, K.; SUPHANKIJ, S.; MEKPRASART, W.; PECHARAPAA, W. Synthesis of CuO Nanoparticles by Precipitation Method Using Different Precursors. **Energy Procedia**, v. 34, p. 740-745, 2013.

POTT, C. M.; ESTRELA, C. C. Histórico ambiental: desastres ambientais e o despertar de um novo pensamento. **Estud. av.**, São Paulo, v. 31, n. 89, p. 271-283, 2017.

QIN, C.; WANG, Y.; GONG, Y.; ZHANG, Z.; CAO, J. CuO-ZnO hetero-junctions decorated graphitic carbon nitride hybrid nanocomposite: Hydrothermal synthesis and ethanol gas sensing application. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 770, p. 972-980, 2019.

RAMALHO, M. L. R. A.; MADEIRA, V. S.; SILVA, J. A.; BRASILEIRO, I. L. O.; SILVA NETO, J. S. Heterojunction Fe₂O₃/TiO₂ production and its use in solar photocatalysis. In: **The 14th IWA Leading Edge Conference on Water and Wastewater Technologies**, 2017, Florianópolis. The International Water Association Publishing, 2017.

RAZAVI, R. S.; LOGHMAN-ESTARKI, M. R.; FARHADI-KHOUZANI, M.; BAREKAT, M.; JAMALI, H. Large Scale Synthesis of Zinc Oxide Nano- and Submicro-Structures by Pechini's Method: Effect of Ethylene glycol/Citric Acid Mole Ratio on Structural and Optical Properties. **Current Nanoscience**, v. 7, p. 807-812, 2011.

REDDY, E. L.; KIM, S. Y.; KISHORE, M. J. L.; LEE, H. C.; KIM, D. H. Comparison of CuO-MO_x (M=Ce, Zn, Cr and Zr) catalysts in various water-gas shift reactions. **Korean J. Chem. Eng.**, 2014.

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

RIBEIRO, P. C. **Avaliação da relação ácido cítrico/cátions metálicos na estrutura e morfologia de nanopós de TiO₂ sintetizado pelo método Pechini para uso como fotocatalisador**. 105 p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2011.

RIBEIRO, P. C.; LIRA, H. L.; SASAKI, J. M.; COSTA, A. C. F. M. Fotocatálise do corante vermelho de metila com TiO₂ obtido pelo método Pechini. **Revista Matéria**. v. 7, n. 2, p. 988-996, 2012.

ROCHA, E. M. R.; SANTOS, A. B.; MOTA, S.; RIBEIRO, J. P.; SOUZA, N. C.; NASCIMENTO, R. F. Avaliação do processo oxidativo avançado do tipo UV/H₂O₂ como opção de pós-tratamento de lixiviado. **Revista DAE**, n. 182, p. 3-11. São Paulo: SABESP, 2010.

RODRIGUES, J. S.; CORDEIRO, J.; CALAZANS, G. M.; CORDEIRO, J. L.; GUIMARÃES, J. C. S. Presença de fármacos e hormônios na água: uma análise cienciométrica. **Research, Society and Development**, v. 7, n. 6, p. 01-22, 2018.

ROY, S. C.; VARGHESE, O. K.; PAULOSE, M.; GRIMES, C. A. Toward solar fuels: photocatalytic conversion of carbon dioxide to hydrocarbons. **ACS Nano**, v. 4, n. 3, p. 1259-1278, 2010.

SALEH, R.; TAUFIK, A. Degradation of methylene blue and congo-red dyes using Fenton, photo-Fenton, sono-Fenton, and sonophoto-Fenton methods in the presence of iron (II,III) oxide/zinc oxide/graphene (Fe₃O₄/ZnO/graphene) composites. *Separation and Purification Technology*, v. 210, p. 563-573, 2019.

SARAVANAN, R.; KARTHIKEYAN, S.; GUPTA, V. K.; SEKARAN, G.; NARAYANAN, V.; STEPHEN, A. Enhanced photocatalytic activity of ZnO/CuO nanocomposite for the degradation of textile dye on visible light illumination. **Materials Science and Engineering C**, v. 33, p. 91-98, 2013.

SAUER, T. **Tratamento de efluentes de curtume através do processo combinado de degradação fotocatalítica seguida por adsorção em carvão ativado**. 279 f. Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Santa Catarina, 2006.

SAUER, T.; CESCONE NETO, G.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 149, p. 147-154, 2002.

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

SHARMA, P.; KAUR, H.; SHARMA, M.; SAHORE, V. A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste. **Environ Monit Assess**, v. 183, n. 1-4, p. 151-195, 2011.

SHEN, S.; KRONAWITTER, C.; KIRIAKIDIS, G. An overview of photocatalytic materials. *Journal of Materiomics*, v. 3, p. 1-2, 2017.

SHOKRI, A.; GHAZI, M. M. Preparation and characterizations of CuO doped ZnO nano-structure for the photocatalytic degradation of 4-chlorophenol under visible light. **Advances in Environmental Technology**, v. 1, p. 11-24, 2016.

SILVA, E. S. **Utilização da fotocatalise solar heterogênea no tratamento de efluentes industriais**. 2016. 91f. Dissertação (Mestrado em Energias Renováveis) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016.

SILVA, J. A.; SANTOS, G. B.; MADEIRA, V. S.; RAMALHO, M. L. A.; BRASILEIRO, I. L. O.; CAHINO, A. M. Use of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ in solar photo-Fenton process for the phenol degradation. **Engevista**, v. 20, n.5, p.757-771, 2018.

SILVA, L. A. **Avaliação catalítica de ferro sobre carvão ativado oriundo da casca de amendoim na degradação do azul de metileno**. 127 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.

SILVA, M. C. **Diagnósticos da Política Nacional do Meio Ambiente Lei 6.938/81. Rio de Janeiro**, 2007. 79 f. Dissertação (Mestrado em Planejamento e Educação Ambiental) - Universidade Candido Mendes. Rio de Janeiro, 2007.

SILVA, W. J. C.; SILVA, M. R.; TAKASHIMA, K. preparation and characterization of ZnO/CuO semiconductor and photocatalytic activity on the decolorization of direct red 80 azo dye. **J. Chil. Chem. Soc.**, v. 60, n. 4, 2015.

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

SRINIVAS, C. H.; TIRUPANYAM, B.V.; MEENA,S.S.; YUSUF,S.M.; BABU,C.H.S.; RAMAKRISHNA,K.S.; POTUKUCHI,D.M.; SASTRY, D.L. Structural and magnetic characterization of co-precipitated $\text{NixZn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 407, p. 135-141, 2016.

SUDHA, D.; SIVAKUMAR, P. Review on the photocatalytic activity of various composite catalysts. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 97, p. 112–133, 2015.

SUN, Q.; ZHANG, Y. L.; CHEN, H. Y.; DENG, J. F.; WU, D.; CHEN, S. Y. A novel process for the preparation of Cu/ZnO and Cu/ZnO/ Al_2O_3 ultrafine catalyst: structure, surface properties, and activity for methanol synthesis from $\text{CO}_2 + \text{H}_2$. **J. Catal.**, v. 167, p. 92-105, 1997.

TEIXEIRA, C. P. A. B., JARDIM, W. F. **Processos Oxidativos Avançados: Conceitos teóricos**. Apostila do Laboratório de Química Ambiental. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2004 (Apostila).

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

TIBA, C.; FRAIDENRAICH, N.; MOSZKOWICZ, M.; CAVALCANTE, E. S. C.; LYRA, F. J. M.; NOGUEIRA, A. M. B.; GALLEGOS, H. G. **Atlas Solarimétrico do Brasil: Banco de dados Terrestres**. 111 p. Recife: Ed. Universitária da UFPE, 2000.

UDAYABHASKAR, R.; KARTHIKEYAN, B. Optical and phonon properties of ZnO:CuO mixed nanocomposite. **Journal of Applied Physics**, v. 115, 2014.

WANG, Y.; HERRON, N. Chemical effects on the optical properties of semiconductor particles. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 91, 1987.

WANG, H.; XIE, C.; ZHANG, W.; CAI, S.; ZHIHOUNG, Y.; GUI, Y. Comparison of dye degradation efficiency using ZnO powders with various size scales. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, p. 645–652, 2007.

XU, L.; ZHOU, Y.; WUA, Z.; ZHENGGA, G.; HEA, J.; ZHOUA, Y. Improved photocatalytic activity of nanocrystalline ZnO by coupling with CuO. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 106, p. 29-36, 2017.

YULIZAR, Y.; BAKRI, R.; OKY, D.; APRIANDANU, B.; HIDAYAT, H. ZnO/CuO nanocomposite prepared in one-pot green synthesis using seed bark extract of Theobroma cacao. **Nano-Structures & Nano-Objects**, v. 16, p. 300-305, 2018.

ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. (orgs.). **Caracterização Química, Toxicológica: Métodos de Detecção e Tratamento**. Editora Cultura Acadêmica: São Paulo, 2016.