



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



LUDMILA SILVA ARAGÃO DE ALMEIDA

**PROCESSO DE FOTOCATÁLISE SOLAR PARA REMOÇÃO DO AZUL DE
METILENO ASSISTIDO POR ZnO/CuO**

João Pessoa – PB

Janeiro de 2025

LUDMILA SILVA ARAGÃO DE ALMEIDA

**PROCESSO DE FOTOCATÁLISE SOLAR PARA REMOÇÃO DO AZUL DE
METILENO ASSISTIDO POR ZnO/CuO**

Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Federal da Paraíba, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis do Centro de Energias Alternativas e Renováveis, na área de concentração em Energias Renováveis, para a obtenção do título de Mestre.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Pollyana Caetano
Ribeiro Fernandes

Coorientadora: Prof^ª. Dr^ª. Sayonara Andrade
Elizario

João Pessoa – PB

Janeiro de 2025

**Catálogo na publicação Seção de
Catálogo e Classificação**

A447p Almeida, Ludmila Silva Aragão de.

Processo de fotocatalise solar para remoção do azul de metileno assistido por ZnO/CuO / Ludmila Silva Aragão de Almeida. - João Pessoa, 2025.

70 f. : il.

Orientação: Pollyana Caetano Ribeiro Fernandes.

Coorientação: Sayonara Andrade Elizario.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CEAR.

1. Fotocatálise solar. 2. Azul de metileno. 3. Óxido de cobre. 4. Óxido de zinco. 5. Hidrotermal. I. Fernandes, Pollyana Caetano Ribeiro. II. Elizario, Sayonara Andrade. III. Título.

UFPB/BC

CDU 544.526.5(043)

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIAS RENOVÁVEIS
FOLHA DE APROVAÇÃO

LUDMILA SILVA ARAGÃO DE ALMEIDA

**PROCESSO DE FOTOCATÁLISE SOLAR PARA REMOÇÃO DO AZUL DE
METILENO ASSISTIDO POR ZnO/CuO**

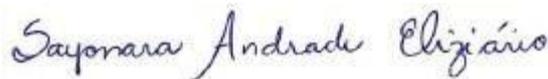
Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Federal da Paraíba, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis do Centro de Energias Alternativas e Renováveis, área de concentração em Energias Renováveis, para a obtenção do título de Mestre.

Aprovado em 31 / 01 / 2025

BANCA EXAMINADORA



Prof^a. Dr^a. Pollyana Caetano Ribeiro Fernandes
Orientadora (PPGER/CEAR/UFPB)



Prof^a. Dr^a. Sayonara Andrade Elizário
Coorientadora (CEAR/UFPB)

Taynara Geysa Silva do Lago

Prof^a. Dr^a. Taynara Geysa Silva do Lago
Examinadora Interna (PPGER/CEAR/UFPB)

Arthur Marinho Cahino

Dr. Arthur Marinho Cahino
Examinador Externo (UFPB)

Marta Célia Dantas

Prof^a. Dr^a. Marta Célia Dantas
Examinadora Interna (CEAR/UFPB)

Dedico este trabalho aos meus pais, amigos e orientadoras, que nunca desistiram de mim e que sempre acreditaram no meu potencial.

“Quanto mais um indivíduo é compreendido e aceito, maior tendência tem para abandonar as falsas defesas que empregou para enfrentar a vida e para progredir num caminho construtivo.” **Carl Ransom Rogers**

AGRADECIMENTOS

À Deus, por ter me cedido a graça de viver e estar neste plano permitindo realizar meus objetivos. À minha família, que apoiou quando decidi seguir a carreira acadêmica na área da Engenharia.

À minha Professora e Orientadora, Prof^a. Dr^a. Pollyana Caetano Ribeiro Fernandes que sempre esteve comigo desde a graduação, que nunca desistiu de mim e que criamos uma relação que vai além da Universidade, obrigada por toda compreensão, empatia, paciência, calma, confiança e conhecimento transmitido.

À minha Coorientadora Prof^a. Dr^a. Sayonara Andrade Eliziário, que me acolheu e foi fundamental e de suma importância ao decorrer do mestrado, cedendo sua disponibilidade e o laboratório (LACOM-UFPB) para realizar as sínteses e experimentos, gratidão.

Meu agradecimento em especial ao técnico do laboratório Jhonatas, a colega Mestre Fabiana Costa que sempre esteve disposta a me ajudar ao decorrer do fim da minha graduação e do mestrado, sua ajuda foi de suma importância no processo e a Rebecca Jemima e Arthur Cahino por me auxiliarem na escrita da dissertação

Ao curso de Psicologia que decidi fazer ainda na graduação em Engenharia e conseqüentemente ao meu processo terapêutico que me deu forças para acreditar em mim e nas minhas potencialidades e seguir rumo aos meus objetivos de vida na área da Engenharia concomitantemente na área da Psicologia.

Aos amigos que estão sempre ao meu lado nesta jornada, me motivando e nutrindo um sentimento de admiração recíproca, cada qual a sua maneira, e que sem eles certamente eu não teria conseguido tornar-me quem sou. Sou eternamente grata!

Aos funcionários do CEAR, em especial para Lia e Eliane, por estarem sempre dispostas a ajudar e a nos atenderem tão bem, foi um prazer tê-las conhecido.

Agradeço também à todas as instituições de fomento, em especial à CNPq, CAPES e aos professores que aceitaram estar na defesa da dissertação.

RESUMO

É de suma relevância a preocupação ambiental no que tange a poluição das águas, o setor têxtil, desde a revolução industrial, vem degradando a biota aquática com os seus despejos de elementos tóxicos em efluentes de forma indevida. Nos dias de hoje, existem processos convencionais de remediação de corantes, porém de forma não eficiente, uma vez que eles apenas tendem a minimizar a toxicidade dos corantes, mudam o elemento de fase e não o desmineralizam por completo, além de possuírem alto custo. Com isso, uma das alternativas para a resolução desta problemática é utilizar os processos oxidativos avançados, com destaque ao processo de descoloração via fotocatalise solar, assistida por semicondutores, como os óxidos de zinco e de cobre, que utilizam a energia do sol para degradar os corantes despejados inadequadamente. O objetivo deste trabalho foi utilizar os óxidos de cobre e de zinco e suas heterojunções na degradação fotocatalítica do corante azul de metileno, utilizando a energia solar. Na presente pesquisa, os fotocatalisadores foram obtidos pelo método hidrotermal e foram testados em sua forma pura e nas proporções 80%ZnO/20%CuO e 20%ZnO80%CuO. Os óxidos foram caracterizados por difratograma de raio X, espectro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier, microscopia eletrônica de varredura, espectro de absorção na região do ultravioleta e do visível e ensaio de área superficial Branauer Emmett e Teller. De acordo com os *bandgaps* apresentados, os materiais possuem propriedades fotocatalíticas na região do ultravioleta e visível. As melhores eficiências encontradas foram para os 80%ZnO/20%CuO e o ZnO puro, em todas as faixas de pH, resultando em 100% de descontaminação utilizando radiação ultravioleta. Em ambiente aberto utilizando radiação solar as melhores eficiências encontradas foram para o 80%ZnO/20%CuO com pH 5,7 e sem alteração, juntamente com o ZnO puro com o pH 9, resultando em 100% de descoloração. Os resultados demonstram que os materiais são promissores para remediação do corante azul de metileno, além da pesquisa contribuir para os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) no que tange a garantir a sustentabilidade ambiental, aperfeiçoando o tratamento de água (ODS 6), desenvolvendo tecnologias avançadas (ODS 9), aproveitando a energia solar (ODS 13) e preservando a biodiversidade (ODS 15).

Palavras-chave: Azul de Metileno, Fotocatálise Solar, Hidrotermal, Óxido de Cobre, Óxido de Zinco

ABSTRACT

Environmental concern regarding water pollution is of utmost relevance. The textile sector, since the Industrial Revolution, has been degrading aquatic biota with its improper discharge of toxic elements in effluents. Nowadays, conventional processes for dye remediation exist; however, they are not efficient, as they tend to only minimize the toxicity of the dyes, changing the phase of the element without fully demineralizing it, in addition to having high costs. Therefore, one of the alternatives for solving this problem is to use advanced oxidative processes, particularly the discoloration process via solar photocatalysis, assisted by semiconductors such as zinc and copper oxides, which utilize solar energy to degrade improperly discharged dyes. The objective of this work was to use copper and zinc oxides and their heterojunctions in the photocatalytic degradation of methylene blue dye, using solar energy. In this research, the photocatalysts were obtained by the hydrothermal method and were tested in their pure form and in the proportions of 80%ZnO/20%CuO and 20%ZnO/80%CuO. The oxides were characterized by X-ray diffraction, infrared absorption spectrum with Fourier transform, scanning electron microscopy, ultraviolet and visible absorption spectrum, and Brunauer-Emmett-Teller surface area analysis. According to the presented bandgaps, the materials possess photocatalytic properties in the ultraviolet and visible regions. The best efficiencies found were for the 80%ZnO/20%CuO and pure ZnO, across all pH ranges, resulting in 100% decontamination using ultraviolet radiation. In an open environment using solar radiation, the best efficiencies were found for the 80%ZnO/20%CuO at pH 5.7 and unchanged, along with pure ZnO at pH 9, resulting in 100% discoloration. The results demonstrate that the materials are promising for the remediation of methylene blue dye, and this research contributes to the Sustainable Development Goals (SDGs) in terms of ensuring environmental sustainability, improving water treatment (SDG 6), developing advanced technologies (SDG 9), harnessing solar energy (SDG 13), and preserving biodiversity (SDG 15).

Keywords: Methylene Blue, Solar Photocatalysis, Hydrothermal, Copper Oxide, Zinc Oxide

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ilustração do processo fotocatalítico	10
Figura 2: Análise DRX das amostras.	20
Figura 3: Análise FTIR das amostras.	22
Figura 4: Espectros de refletância difusa e <i>bandgap</i> das amostras.....	23
Figura 5:MEV das amostras.	25
Figura 6: Análise EDS.....	27
Figura 7: Análise BET das amostras.	28
Figura 8: Espectros das amostras sem alterar o pH, no reator ultravioleta.....	31
Figura 9: Espectros das amostras com o pH 5	33
Figura 10: Espectros das amostras com o pH 7, no reator ultravioleta.....	34
Figura 11: Espectros das amostras com o pH 9, no reator ultravioleta	36
Figura 12: Espectros das amostras sem alterar o pH, na energia visível.....	38
Figura 13: Espectros das amostras com o pH 5, na energia visível.....	40
Figura 14: Espectros das amostras com o pH 7, na energia visível.....	41
Figura 15: Espectros das amostras com o pH 9, na energia visível.....	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Cristalinidade e tamanho de cristalito das amostras.....	21
Tabela 2: Valores de área superficial, tamanho de partícula (TP), tamanho de cristalito (TC) e razão TP/TC para os catalisadores estudados.	29
Tabela 3: Absorbância do material ao decorrer do tempo de teste sem alterar.	30
Tabela 4: Porcentagem de descontaminação de cada fotocatalisador sem alterar.	31
Tabela 5: Absorbância do material ao decorrer do tempo de teste com pH 5	32
Tabela 6: Porcentagem de descontaminação de cada fotocatalisador com pH 5.....	33
Tabela 7: Absorbância do material ao decorrer do tempo de teste com pH 7	33
Tabela 8: Porcentagem de descontaminação de cada fotocatalisador com pH 7.....	34
Tabela 9: Absorbância do material ao decorrer do tempo de teste com pH 9.....	35
Tabela 10: Porcentagem de descontaminação de cada fotocatalisador com pH 9.....	35
Tabela 11: Absorbância do material ao decorrer do tempo de teste sem alterar.	37
Tabela 12: Porcentagem de descontaminação de cada fotocatalisador sem alterar. ...	37
Tabela 13: Absorbância do material ao decorrer do tempo de teste com pH 5	38
Tabela 14: Porcentagem de descontaminação de cada fotocatalisador com pH 5.....	39
Tabela 15: Absorbância do material ao decorrer do tempo de teste com pH 7	40
Tabela 16: Porcentagem de descontaminação de cada fotocatalisador com pH 7.....	41
Tabela 17: Absorbância do material ao decorrer do tempo de teste com pH 9.....	41
Tabela 18: Porcentagem de descontaminação de cada fotocatalisador com pH 9.....	42

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

OH – Hidroxila

POA – Processo Oxidativo Avançado

UVVIS – Ultravioleta visível

DRX – Difração de Raios X

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

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

pH – Potencial Hidrogeniônico

COD – Carbono Orgânico Dissolvido

DQO – Demanda Química de Oxigênio

BV – Banda de Valência

BC – Banda de Condução

FH – Fotocatálise Heterogênea

NPs – Nanopartículas

LACOM – Laboratório de Combustíveis e Materiais

UFPB – Universidade Federal da Paraíba

PPM – Partes por milhão

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

ZnO – Óxido de Zinco

CuO – Óxido de Cobre

80%ZnO/20%CuO – compósito contendo 80% de óxido de zinco e 20% de óxido de cobre

20%ZnO/80%CuO – compósito contendo 20% de óxido de zinco e 80% de óxido de cobre

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVO GERAL	2
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
2 REFERENCIAL TEÓRICO	4
2.1 PROBLEMÁTICA AMBIENTAL DO DESCARTE DE POLUENTES TÊXTEIS	4
2.2 AZUL DE METILENO	7
2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	7
2.4 FOTOCATÁLISE SOLAR	9
2.5 MÉTODO HIDROTERMAL	11
2.6 ÓXIDO DE ZINCO	12
2.7 ÓXIDO DE COBRE	12
2.8 COMPÓSITO ZnO/CuO	13
3 METODOLOGIA	15
3.1 SÍNTESE DOS MATERIAIS	15
3.2 CARACTERIZAÇÕES	15
3.2.1 Difração de raio-X (DRX)	16
3.2.2 Tamanho de cristalito	16
3.2.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)	17
3.2.4 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e do visível (UV-Visível)	17
3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão em energia de raios X (EDS)	17
3.2.6 BET	18
3.3 TESTES FOTOCATALÍTICOS	18
3.3.1 Testes em bancada laboratorial	18
3.3.2 Testes com energia solar	19
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	20
4.1 CARACTERIZAÇÕES:	20
4.1.1 Difratoogramas de raios X	20
4.1.2 Espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	22
4.1.3 Espectros de absorção na região do ultravioleta e do visível (UV-Vis)	23
4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura	25

4.1.5 BET	28
4.2 Testes Fotocatalíticos	29
4.2.1 Teste de bancada	30
4.2.2 Teste em ambiente aberto	37
5 CONCLUSÃO	45
5.1 SUGESTÕES FUTURAS	46
REFERÊNCIAS	47

1 INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos, pesquisas são dedicadas em difundir técnicas para identificar a contaminação de águas subterrâneas e métodos físico-químicos para remediar a contaminação (FITTS, 2024). Nos setores industriais, por exemplo, a principal preocupação quanto à questão de sustentabilidade ambiental, centra-se no descarte e tratamento de efluentes. Os componentes envolvidos nos processos de tingimento são complexos, fazendo-se requerer alta demanda energética para atender às exigências da legislação ambiental (DIAS *et al.*, 2018).

De acordo com os autores Ma *et al.* (2024), é particularmente importante avaliar de forma abrangente a toxicidade das águas residuais industriais para garantir a segurança do ambiente aquático. No entanto, métodos eficazes de redução da toxicidade de águas residuais industriais ainda são limitados.

As substâncias de difícil degradação (chamadas de compostos recalcitrantes) resistem aos métodos biológicos de tratamento, com isso, são lançadas em corpos hídricos receptores. Quando há o acúmulo destas substâncias, pode-se atingir concentrações muito altas, ao ponto de serem letais para a biodiversidade aquática, além dos efeitos cancerígenos e mutagênicos observados em seres humanos, por conta da ingestão destes animais afetados (DIAS *et al.*, 2018).

Inúmeras pesquisas sobre os compostos recalcitrantes, como os corantes azo, são direcionadas para a sua remoção das águas, como as difundidas nos trabalhos de revisão de Krishnan *et al.* (2024) e Goswami *et al.* (2024). Conforme estes autores, os corantes orgânicos das indústrias têxteis, de fabricação de papel e celulose, produtos farmacêuticos, alimentos e cosméticos são os principais agentes que causam a poluição da água.

Em relação a indústria têxtil, de acordo com o Banco Mundial, as empresas de acabamento e tingimento têxtil são responsáveis por aproximadamente 17% a 20% da poluição da água do mundo. Cerca de 72 dos principais compostos perigosos identificados foram gerados principalmente pelo tingimento de tecidos, com aproximadamente 30 desses compostos sendo intratáveis (KRISHNAN *et al.*, 2024).

O azul de metileno é usado significativamente como corante nas indústrias têxteis, e a ameaça ao meio ambiente aumenta. Moléculas do corante azul de metileno

e outros corantes representam desafios para os processos de tratamento de efluentes, pois são difíceis de biodegradar ou fotodegradar (MUNONDE *et al.*, 2023).

Decompor corantes disseminados em efluentes, provenientes de águas residuais têxteis, requer um importante tratamento envolvendo processos físicos, químicos e biológicos. Avanços recentes no tratamento físico-químico de águas residuárias têm levado à consolidação das técnicas fotoquímicas de degradação oxidativa de compostos orgânicos referidos como processos oxidativos avançados (DIAS *et al.*, 2018).

Os POAs (Processos Oxidativos Avançados) baseiam-se na atuação de radicais com alto poder oxidante, geralmente a hidroxila (HO), com o intuito de degradar poluentes orgânicos, gerando produtos mais simples ou não poluentes, como água, sais inorgânicos ou dióxido de carbono (BRITO *et al.*, 2019).

Além de serem eficazes, os processos podem ser potencializados com o uso da energia solar, diminuindo o custo adicional com lâmpadas. Os POAs podem ser assistidos por nanopartículas de semicondutores, tais como: TiO₂, ZnO, CuO ou heterojunções destes materiais (CAHINO *et al.*, 2019).

Em virtude da abundância de radiação solar no Brasil, utilizar a fotocatalise como meio de degradação de corantes azo torna-se bastante interessante. O emprego de óxidos de baixo custo, como de zinco e de cobre, no processo de aceleração da reação, reduz custos operacionais, respeita as diretrizes ambientais vigentes e contribui para o desenvolvimento sustentável local.

Neste contexto, a pesquisa torna-se relevante devido à importância de tratar corpos hídricos contaminados por efluentes industriais utilizando uma alternativa eficiente e economicamente viável. Além disso, a utilização de um recurso energético de fonte inesgotável na região nordeste do Brasil, como a radiação solar, no processo de descoloração assistida por semicondutores, igualmente infere importante justificativa.

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi utilizar os óxidos de cobre (CuO) e de zinco (ZnO) e suas heterojunções na degradação fotocatalítica do corante azul de metileno, utilizando a energia solar.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar as caracterizações estruturais e morfológicas através da difração de raios X, espectroscopia na região do infravermelho e UV-visível, microscopia eletrônica de varredura e análise de área superficial.
- Analisar testes fotocatalíticos em bancada laboratorial, com variações de pH.
- Analisar testes fotocatalíticos em ambiente aberto, utilizando energia solar.
- Comparar as atividades fotocatalíticas dos semicondutores puros ZnO, CuO e em diferentes proporções de ZnO/CuO.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 PROBLEMÁTICA AMBIENTAL DO DESCARTE DE POLUENTES TÊXTEIS

Assegurar a qualidade das fontes de água é crucial para a sobrevivência humana e para o equilíbrio dos ecossistemas do planeta. No entanto, as mudanças nos hábitos humanos e o crescimento industrial têm causado poluição tanto da água quanto do ar, criando diversos desafios para a saúde. De acordo com pesquisas recentes, estima-se que cerca de 65% da população mundial será afetada negativamente pela falta de água potável limpa até 2050 (JEEVARATHINAM; ASHARANI, 2024).

A água é um recurso indispensável não apenas para a vida de animais e plantas, mas também para a própria manutenção do planeta. Diante da preocupação com a degradação e a escassez dos recursos hídricos em diversas áreas, há um crescente investimento em pesquisas para encontrar fontes alternativas de água, visando proteger os recursos hídricos e os setores que dependem da água para seu desenvolvimento (DA SILVA NETO *et al.*, 2020).

O crescimento populacional vem acompanhado da expansão industrial, que gera grandes volumes de efluentes líquidos, sólidos e gasosos. Esses resíduos frequentemente são descartados de forma inadequada no meio ambiente, resultando na poluição de rios, solos e do ar. Esse cenário tem levado ao estabelecimento de normas e legislações ambientais mais severas para controlar ações que possam prejudicar o meio ambiente e a saúde humana (SILVA *et al.*, 2021).

Indústrias como as de pesticidas, petroquímicas, farmacêuticas, plásticos, papel e celulose, e corantes têxteis têm impulsionado rapidamente o desenvolvimento da sociedade humana. No entanto, esse progresso veio acompanhado de descarregamentos excessivos de efluentes industriais em corpos d'água e até mesmo em águas subterrâneas (JIANG *et al.*, 2018).

Nas últimas décadas, a comunidade científica tem se empenhado em desenvolver novas tecnologias e métodos para tratar águas contaminadas, visando maior segurança e eficiência na remoção e/ou degradação de poluentes. Além disso,

buscam-se estratégias que convertam substâncias nocivas e perigosas para o ecossistema e para a saúde humana em compostos menos prejudiciais e sem causar poluição secundária (DE SOUZA *et al.*, 2024).

O setor industrial é o segundo maior consumidor de recursos hídricos no mundo, sendo que a indústria têxtil se destaca pelo alto consumo de água por quilo de tecido processado. Esse processo inclui lavagens e tingimentos que geram grandes volumes de águas residuais com elevados níveis de sólidos suspensos, carbono orgânico dissolvido (COD), surfactantes, corantes orgânicos e outros contaminantes (TIZAOUI e GRIMA, 2011; DONKADOKULA *et al.*, 2020).

A indústria têxtil é uma das que mais impactam o meio ambiente, principalmente devido ao descarte inadequado de resíduos industriais. Os impactos variam conforme os processos utilizados e as características da matéria-prima, envolvendo o consumo de água, a geração de efluentes líquidos, emissão de CO₂, uso de produtos químicos, produção de resíduos sólidos, além de efeitos adversos à saúde e segurança dos trabalhadores. Devido à sua alta produção, este setor está frequentemente associado a problemas ambientais relacionados ao descarte impróprio de efluentes e resíduos sólidos perigosos (DOS SANTOS RIBEIRO *et al.*, 2020).

A maior parte das indústrias têxteis está situada em países como China, Estados Unidos, Índia, Paquistão, Brasil, Indonésia, Taiwan, Turquia, Bangladesh e Coreia do Sul (RAJA *et al.*, 2019).

Resíduos contendo corantes AZO são frequentemente despejados em lagos, rios e águas subterrâneas durante os processos de tingimento, apresentando riscos à saúde, como propriedades cancerígenas. A estabilidade desses corantes em ambientes aquáticos contribui para sua persistência e potencial poluição, aumentando os níveis de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO), além de serem cancerígenos e mutagênicos (SHEN *et al.*, 2021; SAEED *et al.*, 2022 *apud* LANJWANI *et al.*, 2024). Esses corantes possuem estruturas aromáticas derivadas de hidrocarbonetos, como benzeno e tolueno, e cerca de 100.000 corantes comercializáveis são produzidos anualmente, com cerca de 7×10^5 toneladas fabricadas. A indústria têxtil consome aproximadamente 10.000 toneladas

de corantes por ano, e cerca de 100 toneladas desses corantes são despejadas nos efluentes (LANJWANI *et al.*, 2024).

Os corantes representam aproximadamente um milhão de toneladas produzidas anualmente, dos quais 15% são descartados como poluentes em efluentes industriais. Esse descarte pode causar danos aos ecossistemas, pois a cor conferida à água reduz a penetração da luz solar necessária para a manutenção dos ecossistemas aquáticos, além de impedir o consumo de água devido à toxicidade dos compostos presentes. Entre os principais responsáveis pela poluição por corantes estão a indústria têxtil (54%), de tingimento (21%), papel e celulose (10%), curtumes e tintas (8%) e tinturaria e manufatura (7%). Esses resíduos são altamente tóxicos e aumentam a turbidez da água, formando uma camada na superfície que reduz a penetração da luz solar (DENTI *et al.*, 2022).

A descarga de corantes AZO tem levantado preocupações significativas devido ao impacto ecológico que causam quando não são tratados adequadamente, resultando em desequilíbrios ecológicos e possíveis liberação de aminas aromáticas prejudiciais à saúde. O consumo de água contaminada pode causar doenças, como erupções cutâneas e problemas gastrointestinais, e a exposição prolongada a corantes AZO pode estar associada a um risco maior de câncer (WANG *et al.*, 2023).

Tradicionalmente, métodos físico-químicos como floculação, oxidação química, filtração, troca iônica, irradiação e adsorção com carvão ativado têm sido utilizados para tratar efluentes contaminados com corantes. No entanto, esses métodos têm limitações, incluindo altos custos, remoção incompleta dos contaminantes e geração de lodo e subprodutos tóxicos (CUARÁN *et al.*, 2024).

Atualmente, técnicas químicas são usadas para tratar esses contaminantes, mas enfrentam desafios como alto consumo de produtos químicos, sensibilidade ao pH e geração de subprodutos perigosos, incluindo aminas aromáticas cancerígenas (ALLAWI *et al.*, 2024).

Diversas técnicas físico-químicas, como fotocatalise e adsorção, têm sido exploradas para tratar corantes. A adsorção é considerada uma abordagem eficiente devido à sua simplicidade e eficácia. O uso de nanopartículas de óxidos metálicos para a remoção de corantes surge como uma alternativa promissora devido à sua capacidade de degradar poluentes de forma eficaz (BAQAIS *et al.*, 2023).

2.2 AZUL DE METILENO

Os pigmentos e corantes podem ser inorgânicos ou orgânicos, sendo estes últimos divididos em naturais e sintéticos. O grupo predominante de corantes são os orgânicos sintéticos, amplamente utilizados em indústrias têxteis, de curtimento, impressão, papel, farmacêutica, cosmética e alimentícia. Eles também podem ser empregados como substâncias farmacologicamente ativas (EFSA *et al.*, 2017). Esses corantes podem ser classificados de acordo com suas propriedades físicas, como estrutura cromogênica, solubilidade e estabilidade. A classificação principal dos corantes é feita com base em seus cromógenos (como acridina, antraquinona, azina, azo, difenilmetano, ftalocianina, indigoide, metina, nitro, nitroso, oxazina, tiazina, trifenilmetano e xanteno) ou pela aplicação (ácido, básico, cuba, direto, disperso, fibra, mordente e reativo) (GÜRSES *et al.*, 2016). Além disso, os corantes podem ser categorizados como catiônicos, aniônicos ou não iônicos. Os catiônicos, como os corantes básicos, possuem carga positiva e são solúveis em água, formando cátions coloridos em solução. Já os aniônicos, como os corantes diretos, ácidos e reativos, possuem íons negativos em sua estrutura (SALLEH *et al.*, 2011). Por exemplo, o azul de metileno é um corante catiônico classificado como C.I. Azul Básico 9 e C.I. 52015, com número CAS 61-73-4 (DENTI *et al.*, 2022).

O corante azul de metileno, presente em grandes quantidades nos efluentes das indústrias têxteis, quando despejado diretamente nos corpos d'água sem tratamento adequado, altera a coloração da água, prejudicando a fotossíntese e afetando negativamente o ecossistema aquático (BONETTO *et al.*, 2021).

O azul de metileno, também conhecido como cloreto de metiltionina, foi inicialmente utilizado como droga sintética em terapia clínica. É amplamente empregado na indústria têxtil para tingimento de couro, madeira e algodão, além de ser usado em produções farmacêuticas. No entanto, o azul de metileno pode causar efeitos adversos à saúde, como aumento da frequência cardíaca, náusea, irritação nos olhos e na pele, e vômito (DENTI *et al.*, 2022).

2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

O tratamento de efluentes contaminados por corantes pode utilizar metodologias biológicas e físico-químicas. Os métodos biológicos são frequentemente escolhidos devido ao seu baixo custo e simplicidade, mas apresentam limitações como o tempo prolongado de operação e alta sensibilidade às condições experimentais, o que os torna menos eficientes para altas concentrações de corantes (LIN e MEHRVAR, 2018). Por outro lado, os métodos físico-químicos, que incluem adsorção, osmose reversa, precipitação, oxidação, coagulação e floculação, também têm suas desvantagens, como a geração de poluição secundária devido aos produtos utilizados e a necessidade de infraestrutura adequada para a aplicação (JAIN *et al.*, 2021).

Nesse cenário, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm ganhado destaque desde a década de 90. Esses processos são cada vez mais estudados e aplicados para a degradação de substâncias pouco biodegradáveis presentes em efluentes líquidos ou gasosos. Os POAs são considerados uma tecnologia eficaz para o tratamento de efluentes, pois permitem a mineralização das moléculas orgânicas, em vez de simplesmente transferi-las para outra fase, como ocorre com a adsorção, filtração por membranas e coagulação/floculação (LUCENA e ROCHA, 2015; MARTINS, 2017). Assim, os POAs são uma solução viável para o tratamento de efluentes, ajudando a minimizar a contaminação ambiental (SALES *et al.*, 2020).

Entre os POAs, a fotocatalise heterogênea tem atraído atenção significativa devido ao seu potencial para a remediação ambiental. Este método utiliza materiais semicondutores e fontes de luz para eliminar contaminantes persistentes e produzir produtos finais seguros. No processo fotocatalítico, um elétron (e^-) é excitado da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) de um semicondutor na presença de luz adequada, gerando um buraco positivo (h^+) na banda de valência. Esses portadores de carga fotogerados iniciam a degradação fotocatalítica. Radicais hidroxila ($\bullet OH$) são formados quando o buraco da banda de valência oxida moléculas de água absorvidas na superfície ou OH^- . Radicais hidroperóxilo ($HO_2\bullet$) e radicais superóxido ($\bullet O_2^-$) são gerados quando moléculas de oxigênio são reduzidas pelos elétrons fotoexcitados. Essas espécies reativas de oxigênio (ROS) e e^-/h^+ livres interagem com as partículas adsorvidas na superfície, transformando os contaminantes em subprodutos inofensivos (BANO *et al.*, 2023).

O uso de óxidos metálicos em métodos fotocatalíticos para a degradação de corantes depende da geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e radicais superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$) durante o processo. Isso resulta na produção de subprodutos não tóxicos, como água e dióxido de carbono, garantindo o sucesso do processo de remediação (ALLAWI, 2024).

2.4 FOTOCATÁLISE SOLAR

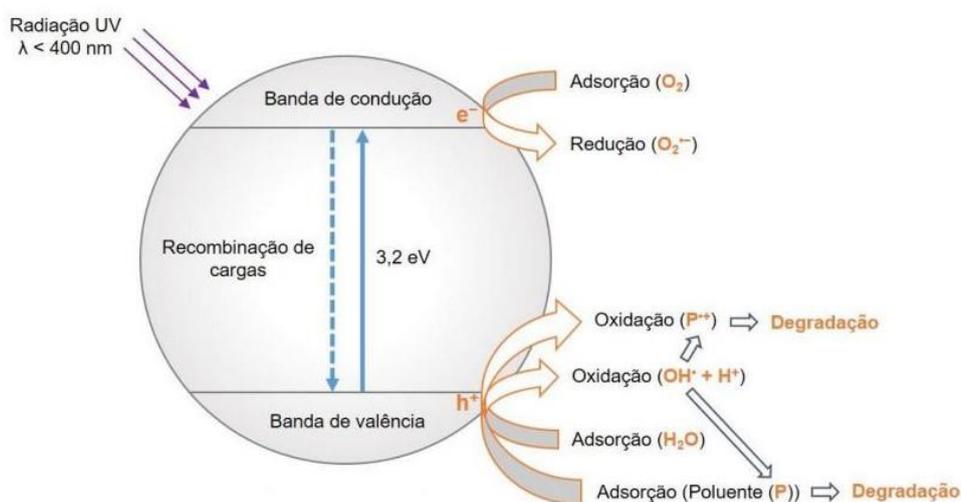
Uma das variações dos Processos Oxidativos Avançados (POAs), conhecida como fotocatalise heterogênea (FH), tem despertado grande interesse nas últimas décadas devido ao seu caráter ecológico, viabilidade econômica em comparação com outras variantes como sistemas contendo ozônio, e boa repetibilidade do processo (NAJAFIAN *et al.*, 2019). Este método baseia-se na geração de radicais oxidantes através da irradiação de luz sobre um material catalisador, geralmente um semicondutor (DE SOUZA *et al.*, 2024).

A fotocatalise refere-se a uma reação química que é iniciada pela absorção de fótons por um material sólido, sendo dividida em cinco etapas: i) transferência dos contaminantes para a superfície do fotocatalisador; ii) adsorção dos contaminantes na superfície; iii) ativação fotônica e degradação dos componentes adsorvidos; iv) dessorção dos produtos da reação; v) remoção dos produtos da reação da superfície do fotocatalisador (RUEDA-MARQUEZ *et al.*, 2020).

A degradação de corantes fotocatalíticos depende da adsorção dos corantes na superfície do fotocatalisador e da separação das cargas geradas por luz. Quando exposto à luz, ocorrem a geração de elétrons e buracos fotoquimicamente na superfície do fotocatalisador. Esses elétrons são transferidos da banda de valência (VB) para a banda de condução (CB) do fotocatalisador, criando um buraco com carga positiva (h^+) na VB. O fotocatalisador auxilia na redução da recombinação de buracos (h^+) e elétrons (e^-) ao estimular os elétrons para níveis de energia mais altos. As reações de oxidação e redução ocorrem na superfície do fotocatalisador, onde o oxigênio molecular é reduzido a radical superóxido (O^-) pela excitação dos elétrons. O íon hidroxila é oxidado a radical livre OH por um buraco gerado após a excitação do elétron. Buracos e elétrons, espécies ativas primárias, passam por reações redox,

convertendo O_2 e água/OH em espécies ativas secundárias (OH/O_2^-) e radicais livres, que se decompõem em radicais não tóxicos. À medida que os elétrons foto-gerados são transferidos entre as bandas de valência e condução, os elétrons reagem com oxigênio molecular para produzir um radical ânion superóxido menos tóxico (O_2^-) por processos redutivos. O buraco na banda de valência pode atrair elétrons de íons hidroxila ou água para formar um radical hidroxila altamente reativo (OH) por meio de um processo oxidativo. Os ânions superóxido reagem com pares elétron-buraco, produzindo H_2O_2 , OH e O_2) (LANJWANI *et al.*, 2024).

Figura 1: Ilustração do processo fotocatalítico



Fonte: Herrmann 2010 adaptado por Wolff et al 2022

Existem várias metodologias que podem ser utilizadas para a remoção de corantes em soluções aquosas, incluindo estratégias como adsorção, redução química, filtração por membrana, coagulação e floculação, foto-oxidação, tratamentos biológicos aeróbicos e anaeróbicos, troca iônica, ozonização e degradação fotocatalítica. Embora os tratamentos baseados em adsorção e degradação catalítica se destaquem no tratamento de efluentes industriais contendo corantes, a degradação fotocatalítica oferece diversas vantagens, como a possibilidade de utilizar recursos renováveis, como a luz solar, simplicidade operacional, altas taxas de remoção e mineralização completa dos corantes (DIN *et al.*, 2021).

Esse processo é vantajoso por sua versatilidade e baixo custo, além de ser uma técnica ambientalmente amigável para a degradação de poluentes. O efluente

tratado pode ser gasoso ou líquido, uma vez que o processo ocorre na superfície de um catalisador ativado por luz com comprimento de onda específico. Torna-se viável usar energia solar como fonte de radiação para a ativação do catalisador, devido ao seu caráter renovável, limpo, ilimitado e sem custo. Nesse contexto, há um grande potencial a ser explorado na região do semiárido brasileiro, onde, por sua proximidade com a linha do Equador, há uma alta incidência de sol durante todo o dia, com pouca variação ao longo do ano. O uso da luz solar como fonte de fótons para a ativação do catalisador é a principal vantagem desse processo de fotodegradação (DA SILVA, 2022).

2.5 MÉTODO HIDROTHERMAL

Uma alternativa para cristalização sem o uso de tratamento térmico em temperaturas elevadas é o uso de condições hidrotermais. O tratamento hidrotermal já foi muito utilizado na síntese de nanoestruturas de semicondutores. Pequenas variações nos principais parâmetros de síntese (pH, concentração do precursor, entre outros) podem causar substanciais mudanças na morfologia, tamanho, constituição química, entre outras propriedades das nanoestruturas sintetizadas (MOURÃO, 2009).

O método hidrotermal para síntese de materiais, possui diversas vantagens, tais como aumento da velocidade cinética da reação, estabilidade do material, alta cristalinidade e melhor formação de nanocristais (KEERTHANA *et al.*, 2024).

De acordo com Shivanna *et al.* (2023), a síntese hidrotermal é o procedimento mais flexível, econômico e requer menos temperatura, melhorando assim as características morfológicas, físicas e estruturais do material.

Troque *et al.* (2018), utilizaram o método hidrotermal *in situ* na síntese de titanato ferritas para a aplicação em fotocatalise e obtiveram sucesso em seus sistemas heteroestruturados sem presença de fases secundárias, distribuição altamente homogênea das fases constituintes com tamanho médio de partículas nanométricas e garantia de reprodutibilidade, em uma única etapa.

2.6 ÓXIDO DE ZINCO

O óxido de zinco (ZnO) é um importante semicondutor do tipo n, com uma ampla energia de gap em torno de 3,37 eV à temperatura ambiente, além de uma elevada energia de ligação dos éxcitons, cerca de 60 meV (LU; MA; ZHAO, 2022; MISHRA *et al.*, 2023). Este material é tecnologicamente atraente devido à sua transparência óptica, dureza, piezoeletricidade, fotoluminescência (ORIMI, 2013), e também por suas propriedades elétricas, fotoeletroquímicas e optoeletrônicas (MAZIARZ *et al.*, 2012). Dentre as várias aplicações do ZnO, destaca-se a fotocatalise heterogênea (SHAH *et al.*, 2019), que tem sido amplamente estudada na remediação ambiental e considerada uma alternativa aos métodos convencionais de tratamento (SCANFERLA *et al.*, 2023).

Khan e Pathak (2020) realizaram estudos utilizando óxido de zinco (ZnO) como fotocatalisador. Os autores afirmam que este óxido é menos agressivo ao meio ambiente devido à sua compatibilidade com organismos vivos. Assim, o composto tem recebido grande atenção na solução de problemas ambientais causados por poluentes. Este óxido apresenta alta fotoatividade na faixa UV e próximo ao visível, inércia, baixo custo, baixa toxicidade ambiental e resistência à fotocorrosão. O ZnO possui um *bandgap* semelhante ao do TiO₂, o que sugere eficiência fotocatalítica similar.

No entanto, o ZnO apresenta limitações, como a rápida recombinação de pares elétron/buraco e a baixa absorção de fótons visíveis (*bandgap* de energia de 3,3 eV), o que restringe sua atividade fotocatalítica. Entre as estratégias desenvolvidas para superar essas limitações estão a dopagem do ZnO com metais ou não metais ou a construção de heterojunções com semicondutores de menor *bandgap*, que facilitam a transferência mútua de portadores de carga (MAHRSI *et al.*, 2024).

2.7 ÓXIDO DE COBRE

O óxido metálico, óxido de cobre (CuO), com suas excelentes propriedades redox, é utilizado em diversas aplicações. O CuO está sendo amplamente estudado

por suas qualidades únicas, como alta atividade catalítica, facilidade de síntese, caráter ecológico, variedade de morfologias em escala nanométrica, abundância na natureza, baixo custo, baixa toxicidade e propriedades eletroquímicas favoráveis (BAQAIS *et al.*, 2023).

Distinguindo-se de outras nanopartículas de óxidos de metais de transição, as nanopartículas de óxido de cobre (CuO) apresentam propriedades catalíticas e de condutividade notáveis, caracterizadas pelo comportamento condutor do tipo p. Esse comportamento é resultado de sua menor *bandgap* de 1,7 eV, eficiente transporte de elétrons, baixa toxicidade e a presença de um maior número de sítios ativos em sua estrutura monoclinica (ALLAWI *et al.*, 2024).

O óxido de cobre, demonstrou possuir boas capacidades fotocatalíticas, tornando-o adequado para a remoção e degradação de vários contaminantes. Devido ao pequeno *bandgap* que este material semicondutor possui, ele é capaz de absorver fótons do espectro visível. O CuO é mais eficiente em termos energéticos do que outras fontes de luz, pois pode utilizar a luz solar de maneira eficaz como fonte de energia para a fotocatalise (WANG *et al.*, 2023).

2.8 COMPÓSITO ZnO/CuO

O desenvolvimento e a produção de nanomateriais, caracterizados por suas propriedades físicas e químicas excepcionais em comparação com suas versões em maior escala, atraíram um interesse científico substancial no início da década de 1990. Entre as diversas formas, os nanocompósitos baseados em óxidos metálicos mistos se destacaram devido às suas características notáveis, como alta área superficial, composição ajustável, longa durabilidade, excelente estabilidade e custo-benefício (LEI *et al.*, 2018). Os metais em materiais compósitos podem exibir comportamentos distintos ao interagir com o oxigênio em uma matriz de óxido, especialmente quando os potenciais de banda se alinham, o que melhora significativamente o desempenho do material ao aumentar a eficiência na separação de carga, facilitar a transferência de carga e prolongar a vida útil dos portadores em escala nanoestruturada (WANG *et al.*, 2010). A incorporação de metais em uma matriz de óxido pode resultar em

materiais com propriedades químicas e físicas aprimoradas, elevando seu desempenho em diversas aplicações (SHAHZAIB *et al.*, 2024).

A combinação de ajustes mecânicos, funcionais, eletrônicos e estruturais resulta em um efeito sinérgico ao incorporar dois metais distintos. Essas interações ativam características ópticas, térmicas, magnéticas, plasmônicas e elétricas controladas, ampliando significativamente suas funcionalidades e aplicações em catálise. As propriedades aprimoradas de sistemas bimetálicos sugerem um caminho mais eficaz para avanços sustentáveis. No campo da fotocatalise, a importância das nanopartículas (NPs) bimetálicas está em seu transporte eficiente de elétrons entre as bandas de valência e condução, levando à geração de mais radicais. Devido às suas numerosas aplicações, os materiais de óxido metálico têm sido amplamente utilizados em pesquisas ambientais, especialmente em catálise para a degradação de corantes (ALLAWI *et al.*, 2024).

Devido à sua alta atividade catalítica, baixo custo, respeito ao meio ambiente, estabilidade química e facilidade de fabricação em formas nanoestruturadas, o óxido de zinco (ZnO) é visto como um material fotocatalítico promissor. Essas características tornam o ZnO um excelente candidato para uso em diversos campos, incluindo fotocatalise. No entanto, a ampla lacuna de banda de 3,37 eV e a rápida recombinação de pares elétron (e⁻)-buraco (h⁺) prejudicam fortemente a reação de fotodegradação, resultando em uma resposta limitada à luz visível. Modificar o ZnO com metais nobres como Cu aumenta sua atividade catalítica sob luz visível (ALLAWI *et al.*, 2024).

As lacunas de energia do ZnO (3,3 eV) e do CuO (1,3 eV) abrangem os espectros ultravioleta e visível, o que confirma sua candidatura eficaz para a descoloração catalítica de corantes (BAQAIS *et al.*, 2023).

3 METODOLOGIA

Todos os experimentos foram realizados no NPE/LACOM – Núcleo de Pesquisa e Extensão de Combustíveis e Materiais – UFPB, conforme descrito nas seguintes etapas: síntese dos materiais, caracterização dos fotocatalisadores, testes fotocatalíticos no reator ultravioleta, em bancada laboratorial e teste na mesa agitadora utilizando como fonte a energia solar, para fins comparativos.

3.1 SÍNTESE DOS MATERIAIS

Utilizou-se o método hidrotermal, com os reagentes nitrato de zinco (marca Dinâmica), Nitrato de Cobre (marca Lab Synth) e Hidróxido de Sódio (marca Neon) dada as suas devidas proporções.

Os óxidos foram obtidos a partir do método hidrotermal convencional, sem tratamento térmico posterior. As quantidades dos reagentes utilizados foram calculadas estequiometricamente para concentrações de 1 molar da fase obtida em 80 ml de solução. Além dos óxidos puros foram preparadas duas proporções: 80% de ZnO com 20% de CuO (80ZnO/20CuO) e 20% de ZnO com 80% de CuO (20ZnO/80CuO).

As reações foram preparadas em um reator hidrotermal de aço inox com copo interno de Teflon, produzido na oficina da Universidade Federal da Paraíba. O volume da solução foi de 70% do volume do reator. Os nitratos são dissolvidos em água destilada, sob constante agitação em uma chapa magnética. Logo após, uma solução básica de NaOH com concentração 10M foi adicionada e formou-se um precipitado. O reator é então selado e levado para o forno mufla por 12 horas à 120°C. Após resfriamento do reator, o precipitado é levado à centrifugação e lavagem com água deionizada até que o pH diminua até 7. O precipitado é retirado e colocado em uma placa de Petri, para secagem a 60°C em estufa.

3.2 CARACTERIZAÇÕES

As quatro amostras foram submetidas a caracterização através das seguintes técnicas: DRX, FTIR, UV-VIS, MEV, BET.

3.2.1 Difração de raio-X (DRX)

As fases cristalinas foram analisadas pela técnica de difração de raios X (DRX) no NPE/LACOM, na Universidade Federal da Paraíba. Foi utilizado um difratômetro de raios-X modelo XRD – 6000 da SHIMADZU, operando com potência de 2 kVA, voltagem de 30 kV, corrente de 30 mA e radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 0,15418$ nm). Foram realizadas varreduras no intervalo de $10 - 80^\circ$, com passo de $0,02^\circ$ e velocidade de 2° s⁻¹. Os difratogramas obtidos pelos ensaios de difração de raios-X foram indexados através das fichas cristalográficas JCPDS-ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Center for Diffraction Data).

Os picos principais das amostras com diferentes estruturas foram avaliados através do programa Peakfit. Foram realizadas análises de comparação de amplitude de picos para demonstração de predominância das fases.

3.2.2 Tamanho de cristalito

Foram realizados cálculos para obtenção do tamanho do cristalito e cristalinidade relativa a partir dos planos de difração da fase predominante. O tamanho do cristalito das amostras foi calculado empregando a Equação de Scherrer (Equação 1), considerando as aproximações para o formato de partículas esféricas.

Equação (1):
$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

Onde:

K = coeficiente de forma do ponto da rede recíproca (0,9)

D = tamanho do cristalito;

λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética aplicada (1,5406 Å); θ

= ângulo de difração de Bragg;

β = valor de FWHM (largura a meia altura) em radianos, do pico mais intenso

3.2.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

Os espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos na região de 4000 a 400 cm^{-1} . As amostras foram prensadas em pastilhas de KBr, a uma proporção de 1% (amostra) / 99% (KBr). Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro de marca SHIMADZU modelo IR PRESTIGE-21.

3.2.4 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e do visível (UV-Visível)

Os espectros de absorção na região do UV-vis foram obtidos em um espectrofotômetro UV-vis Varian Cary 100 varrendo na região de 250 a 800 nm em Reflectância Difusa. Partindo dos dados obtidos utilizou-se o modelo de Tauc, corrigido pela função de Kubelka-Munk, que correlaciona o coeficiente de absorção (A), com o coeficiente de espalhamento (s), ocorrido pelo processo de reflectância difusa, para interpretar o espectro UV/Visível e obter o valor do band gap expresso em eV. A equação de Kubelka-Munk (Equação 2) está descrita abaixo:

Equação (2):

$$\frac{k}{s} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}}$$

Onde:

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

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

F = (R_{∞}) é a função K-M

R_{∞} = Ramostra/Rpadrão.

3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão em energia de raios X (EDS)

As caracterizações microestruturais foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura com canhão por emissão de campo (FEG-MEV), da JEOL modelo 7500F, no Laboratório de Microscopia Avançada (LMA) do Instituto de Química de Araraquara. Junto as imagens de MEV foram também realizadas medidas de EDS em um espectrofotômetro acoplado ao MEV. A quantificação dos elementos foi realizada utilizando padrão interno do equipamento.

3.2.6 BET

A medida de área superficial das amostras foi realizada pelo método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) visando determinar a área superficial específica. Foi utilizado um equipamento modelo ASAP 2420, marca Micromeritics, do Centro de Tecnologia Estratégicas do Nordeste (CETENE).

Esta técnica também foi usada para determinar o tamanho médio de aglomerados de partículas (diâmetro esférico equivalente) por meio da Equação de Reed (Equação 3):

Equação (3):

$$D_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \cdot \rho}$$

Onde:

D_{BET} = diâmetro médio equivalente (nm)

S_{BET} = é área superficial determinada pelo método BET (m^2/g)

ρ = é densidade teórica (g/cm^3)

3.3 TESTES FOTOCATALÍTICOS

3.3.1 Testes em bancada laboratorial

Os testes fotocatalíticos foram realizados primeiramente em um reator confeccionado em madeira, recoberta por papel laminado, composto por ventoinhas para circulação de ar e três lâmpadas UVC ($\lambda = 254$ nm) de potência 9 W. Os ensaios

foram executados em uma solução de 100 mL azul de metileno, com concentração 50 ppm, adicionando-se 0,01 g de fotocatalisador. A suspensão foi mantida sob agitação dentro do reator de quartzo durante 30 minutos no escuro e em seguida foram coletadas alíquotas de 5 mL, a cada 30 minutos. O tempo total de irradiação foi de 4 horas. Os testes foram realizados em diferentes pHs, 5, 7, 9 e sem alteração.

Após centrifugação as alíquotas foram analisadas no espectrofotômetro de UV-Vis - modelo UV-2550 (Shimadzu) no comprimento de onda de 200 a 900 nm, no modo de absorção e de reflectância difusa. O percentual de descoloração (%) é calculado a partir da intensidade de absorção no comprimento de onda de 654 nm, característico do corante azul de metileno.

3.3.2 Testes com energia solar

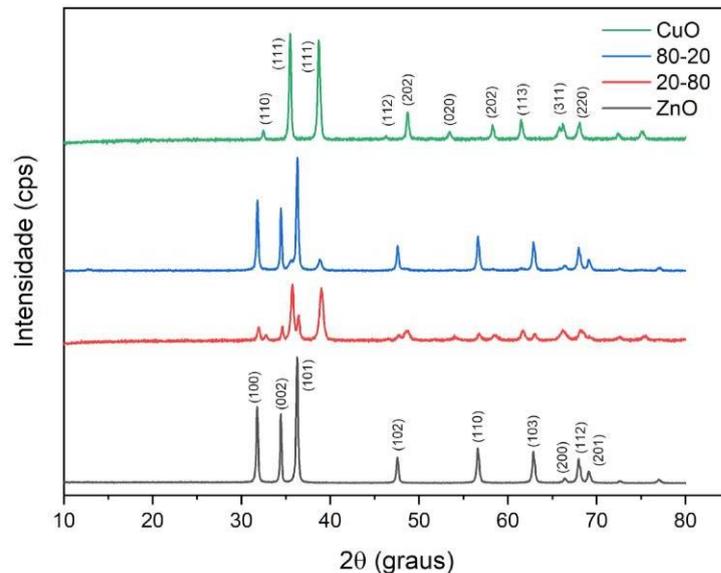
Os testes fotocatalíticos foram realizados utilizando um Jarrest com capacidade para 25 amostras e agitação de 130 rpm. Os ensaios foram executados no dia 2 de junho de 2024, iniciou-se às 12h até as 16h, de acordo com os dados do INMET, com radiação solar global às 12h de 1342,8 (Kj/m²) às 13h de 2584,3 (Kj/m²) às 14h de 2615,3 (Kj/m²) às 15h de 2612,4(Kj/m²) às 16h de 2280,4 (Kj/m²). O céu estava parcialmente nublado. Foi utilizada a mesma concentração de volume da solução de azul de metileno, para comparação com os resultados em bancada. Foram coletadas alíquotas de 5 mL da solução a cada 30 minutos. O tempo total de irradiação foi de 4 horas. Os testes foram realizados em diferentes pHs, 5,7,9 e sem alteração.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÕES:

4.1.1 Difractogramas de raios X

Figura 2: Análise DRX das amostras



Fonte: Autora, 2024.

Os padrões de difração das quatro amostras de óxido puro ZnO, CuO e suas heterojunções, podem ser observados na Figura 2. Para o óxido ZnO foi obtida a fase hexagonal wurtzita (ICDD 89-0511), com os picos (1 0 0), (0 0 2) e (1 0 1) mais intensos. No óxido puro CuO foi obtida a fase monoclinica (ICDD 48-1548), com grupo espacial da célula unitária C2/c. com dois picos mais intensos de (1 1 1), em conformidade com Cahino *et al.* (2019), Leite *et al.* (2024) e RAMAKRISHNEGOWDA *et al.* (2023). Nas heterojunções os padrões mostram picos majoritários principais das duas fases ZnO e CuO, com intensidades que variam de acordo com as proporções. Todos os difratogramas evidenciaram picos com alta intensidade indicando que os materiais são cristalinos e possuem organização a longo alcance. Não foram detectadas fases decorrentes de outros compostos nos difratogramas.

Diversos autores apresentaram estruturas semelhantes na literatura. Cahino *et al.* (2019), AL-RASHEEDI *et al.* (2023) e Leite *et al.* (2024), relatam picos característicos do ZnO entre 32° e 37°, correspondente a fase da wurtzita hexagonal. Por outro lado, Mansournia *et al.* (2017), Qin *et al.* (2019) e Mannai *et al.* (2025) relatam picos de difração característicos do CuO na faixa de 32 e 39°, semelhante ao relatado na presente pesquisa e atribuem estes valores a estrutura monoclinica do óxido de cobre. Mandal *et al.* (2024), Mansournia *et al.* (2017) e PREMKUMAR *et al.* (2024), em suas heterojunções, constataram que os picos de difração estavam na faixa de 30 e 40 graus, semelhante ao relatado na presente pesquisa.

Os dados de cristalinidade e tamanho de cristalito, calculados a partir dos padrões de DRX, estão apresentados na tabela 1.

Tabela 1 – Cristalinidade e tamanho de cristalito das amostras

Amostras	Cristalinidade (%)	Tamanho de cristalito (nm)
ZnO	92,31	56,7
CuO	86,31	56,8
80%ZnO20%CuO	75,52	56,5
20%CuO80%ZnO	73,25	27,7

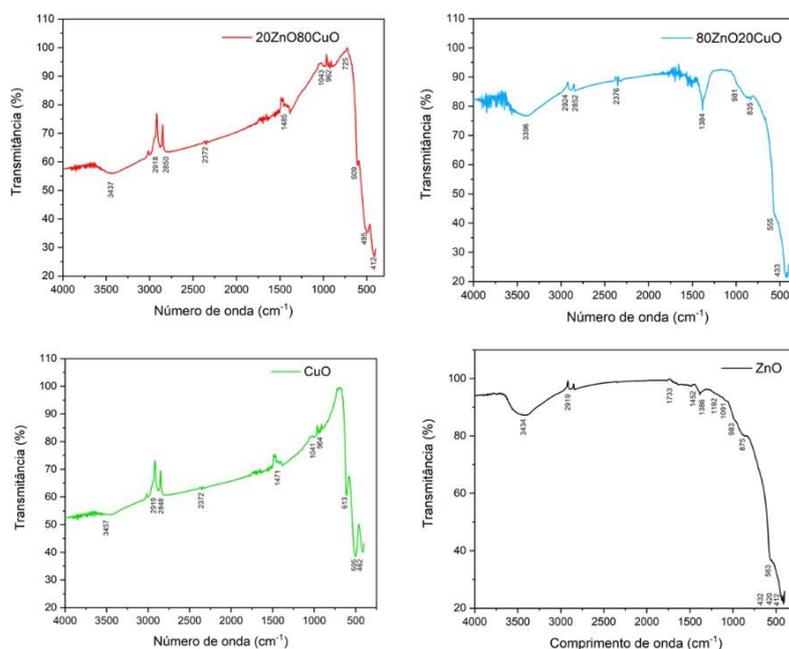
De modo geral, observa-se tamanhos de cristalitos das variando de 27,7nm a 56,8 nm, indicando a obtenção de nanopartículas. Também é possível observar que as três amostras apresentam tamanho médio dos cristalitos próximos de aproximadamente 56 nm, mas a amostra com 20% de CuO possui cristalitos com tamanho médio inferior reduzido praticamente pela metade.

Segundo Janotti *et al.* (2009) tamanhos de cristalitos elevados indicam elevada organização a longo alcance e alta cristalinidade. Em alguns casos, essas características estão relacionadas a ausência de distorções na rede, o que pode limitar aplicações fotocatalíticas.

Com relação a cristalinidade das amostras, observa-se também valores que corroboram com a literatura, variando de 73,25% até 92,31%. A baixa variação na cristalinidade, segundo Dantas *et al.* (2017), pode ser atribuída à organização estrutural e a periodicidade das células unitárias dentro da rede.

4.1.2 Espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Figura 3: Análise FTIR das amostras



Fonte: Autora, 2024.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho entre 4000 e 400 cm^{-1} das quatro amostras sintetizadas pelo método hidrotermal, estão ilustrados na Figura 3.

Nos espectros obtidos neste trabalho são observadas bandas largas atribuídas à vibração de alongamento da água na região próxima de 3500 cm^{-1} características dos grupos OH do material (FERNANDES *et al.*, 2009), que diminuem com a inserção do CuO. A absorção fraca em 1635 cm^{-1} é atribuída à vibração de estiramento das moléculas de água adsorvidas, possivelmente formada durante a síntese (LIU *et al.*, 2008). Em outros estudos, amostras sintetizadas pelo método hidrotermal também apresentam essas bandas (ou não) de forma acentuada, conforme demonstrado por Iqbal *et al.* (2023).

Bandas próximas e região de 1500 cm^{-1} e 1380 cm^{-1} são associadas aos grupos carbonila dos íons carboxilato e que podem permanecer adsorvidos na superfície de

ZnO e CuO e são comuns em materiais que utilizam precursores orgânicos (QIN *et al.*, 2019).

Por fim, bandas observadas na faixa de 600 a 400 cm^{-1} são referentes a vibração metal-oxigênio. Bandas em 621 e 509 cm^{-1} são atribuídas a vibração Zn-O e aparecem devido a formação da fase pura ZnO (ZAINUL *et al.*, 2019).

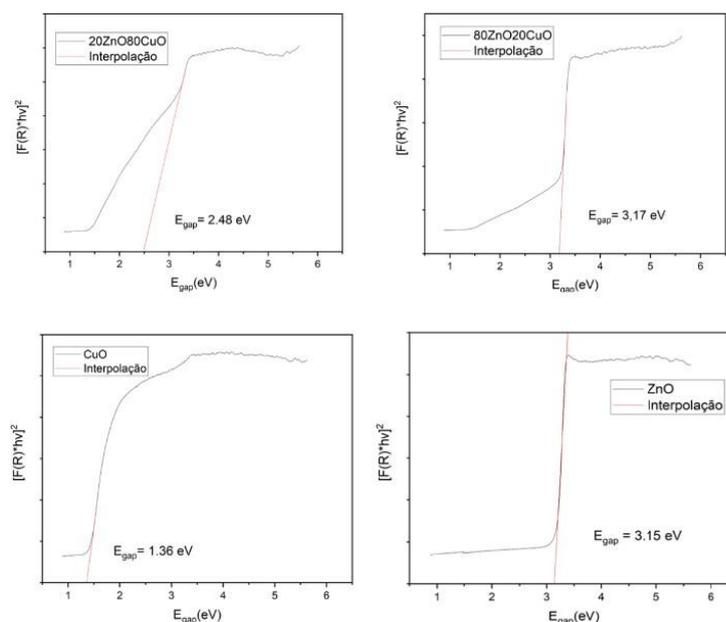
Neste trabalho foi possível verificar, que o ZnO possui banda na região de 500 cm^{-1} enquanto o CuO apresenta banda superior a 500 cm^{-1} .

O comportamento verificado no espectro de infravermelho do ZnO, CuO e seus compósitos, foi semelhante ao verificado por Mansournia *et al.* (2017) e Mandal *et al.* (2024) que ao sintetizar o óxido de zinco e óxido de cobre puros e seus compósitos pelo método hidrotermal e precipitação (respectivamente), obtiveram bandas de transmitância na mesma faixa encontrada na presente pesquisa.

Os bandas 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 conseqüentemente tornando esse material num bom fotocatalisador (YULIZAR *et al.*, 2018; BORDBAR *et al.*, 2018).

4.1.3 Espectros de absorção na região do ultravioleta e do visível (UV-Vis)

Figura 4: Espectros de refletância difusa e *bandgap* das amostras



Fonte: Autora, 2024.

A análise de espectrofotometria foi realizada para obtenção dos espectros de absorção e de refletância difusa (DRS), que permitem calcular o valor de energia do band gap (E_{gap}), através do método proposto por Tauc, que consiste no espectro de refletância $(F(R)hn)^2$ em função da energia do fóton incidida sobre a amostra e valores obtidos no ponto de inflexão da curva.

Os resultados dos espectros de DRS são apresentados para os fotocatalisadores ZnO, CuO, 20ZnO/80CuO e 80ZnO/20CuO sintetizados pelo método hidrotermal na Figura 4.

O valor de energia do band gap para o ZnO, de acordo com a literatura, é cerca de 3,2 – 3,3 eV (388 – 76 nm) (SILVA *et al.*, 2010).

O compósito CuO-ZnO tem uma lacuna de banda de 2,28 eV ou seja, diminui com a inserção do CuO (WIDIARTI *et al.*, 2017).

De acordo com as extrapolações das curvas de ajuste linear, os valores de E_{gap} obtidos para as amostras sintetizadas são um pouco maiores do que o E_{gap} teórico para o CuO que é, aproximadamente, 1,2 eV (PINHEIRO, 2019).

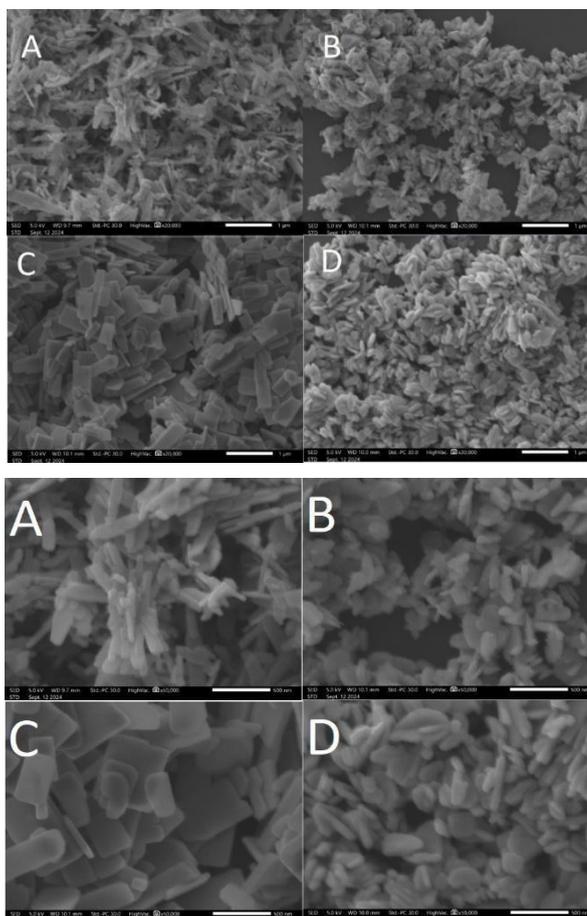
O ZnO puro apresenta um band gap de 3,15 eV, com transições eletrônicas entre BV e BC na região UV. Esse resultado sugere um bom comportamento fotocatalítico assistido por radiação ultravioleta. Por outro lado, o CuO apresenta um band gap de 1,36 eV, mostrando que o material é ineficiente na região do UV. Já os óxidos mistos ZnO/CuO apresentam valores de 2,48 eV com 80% de CuO e 3,17 eV com 20% de CuO. Observa-se, todavia, que as amostras apresentam outras bandas, sugerindo mais de uma região de transição eletrônica. A energia de band gap do ZnO é deslocada para valores mais baixos com a incorporação de 80% de CuO. Os testes fotocatalíticos poderão confirmar a interação entre CuO e ZnO devido à transição eletrônica existente entre VB e CB do ZnO tipo n e do semiconductor CuO tipo p. Todavia, vale salientar que o comportamento fotocatalítico pode ser influenciado pela formação de defeitos de superfície no ZnO após a incorporação de CuO, o que aumenta a capacidade de absorção de luz e os efeitos de espalhamento (KUMARI, 2021).

A energia de *bandgap* do catalisador 20%ZnO80%CuO, 80%ZnO20%CuO, CuO e ZnO foi respectivamente de 2,48 eV, 3,17 eV, 1,36 eV e 3,15 eV. De acordo

com a literatura (MEENA, *et al.*, 2021 & ALSULMI *et al.*, 2023) o band gap do ZnO é de aproximadamente 3,2 – 3,37 eV, e na presente pesquisa foi de 3,15 sugerindo que há melhor absorção na faixa do ultravioleta e visível; o *bandgap* do CuO é de aproximadamente 1,2 – 1,7 eV, e na presente pesquisa foi de 1,36 onde a sua absorção se dá em maior parte na faixa do visível e estando em consonância com os resultados do autor Aziz *et al.* (2024); o *bandgap* do compósito 80%ZnO20%CuO gira em torno de 2,2 – 3,2 eV, e na presente pesquisa foi 3,17 sugerindo que há melhor absorção na faixa do visível e do ultravioleta, e o *bandgap* do compósito 20%ZnO80%CuO gira em torno de 1,5 – 2,2 eV e na presente pesquisa foi de 2,48 sugerindo que há melhor absorção na faixa do visível. Nas heterojunções houve consonância de resultados com o autor RAMAKRISHNEGOWDA *et al.* (2023).

4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura

Figura 5: MEV das amostras a)20%ZnO80%CuO b)80%ZnO20%CuO c) CuO
d) ZnO



Fonte: Autora, 2024.

As micrografias das amostras de CuO, ZnO, 80ZnO20CuO e 20ZnO80CuO preparadas pelo método hidrotermal, são ilustradas na Figura 5. As micrografias apresentaram morfologias homogêneas com uma única forma morfológica mesmo em amostras com os dois óxidos, comprovando a incorporação do CuO e ZnO na mesma partícula.

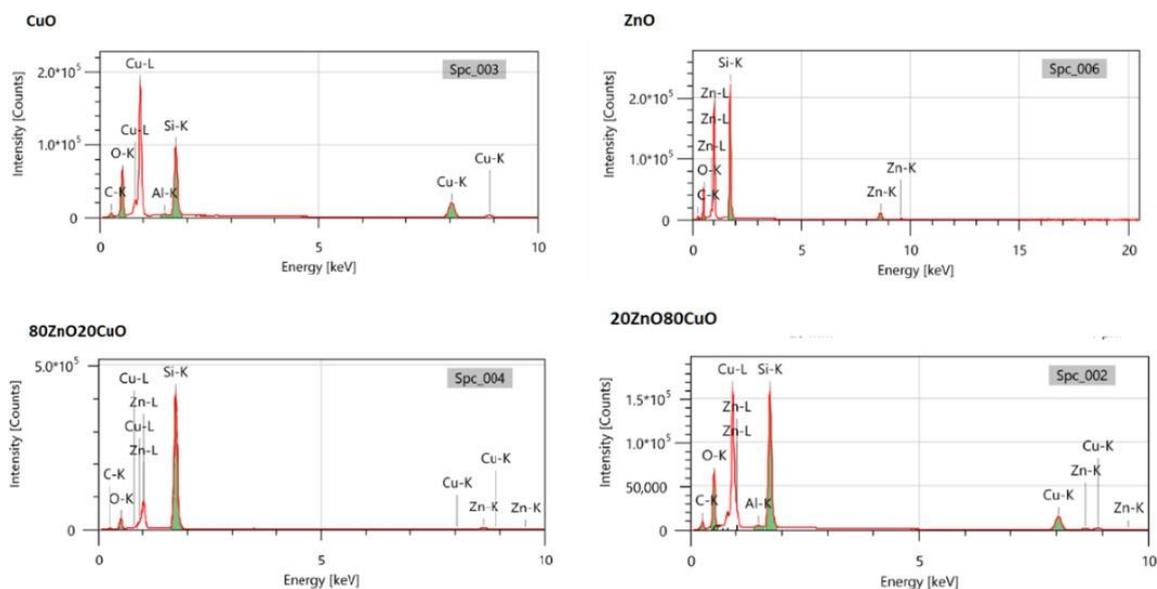
Foi possível observar que o ZnO (d) possui predominância de formato de placas de menor tamanho, mais espessas e disformes em consonância com o trabalho de AL-RASHEEDI *et al.* (2023). Por outro lado a amostra de CuO (c) possui predominância de formato em nanoplacas retangulares, menos espessas e com contornos bem definidos, em consonância com o trabalho de MANSOURNIA *et al.* (2017). Nas heterojunções predominam o formato de nanoplacas, em consonância com o trabalho de MANSOURNIA *et al.* (2017), sendo as amostras de 20ZnO80CuO

mais alongadas e menos espessas. Já a 80ZnO20CuO apresenta partículas mais espessas com bordas irregulares, tendo um arranjo distribuído aleatoriamente, com algumas partículas perdendo o formato retangular. Esse comportamento é comum em materiais obtidos pelo método hidrotermal (CHANG *et al.*, 2013).

A síntese foi bem sucedida pois o compósito tem morfologia e estruturas desejáveis.

Para confirmar se amostras apresentam na forma de compósitos de ZnO/CuO, os materiais sintetizados foram analisados usando EDS, mostrados na Figura 6.

Figura 6: Espectro EDS das amostras de CuO, ZnO e suas heterojunções avaliados na presente pesquisa

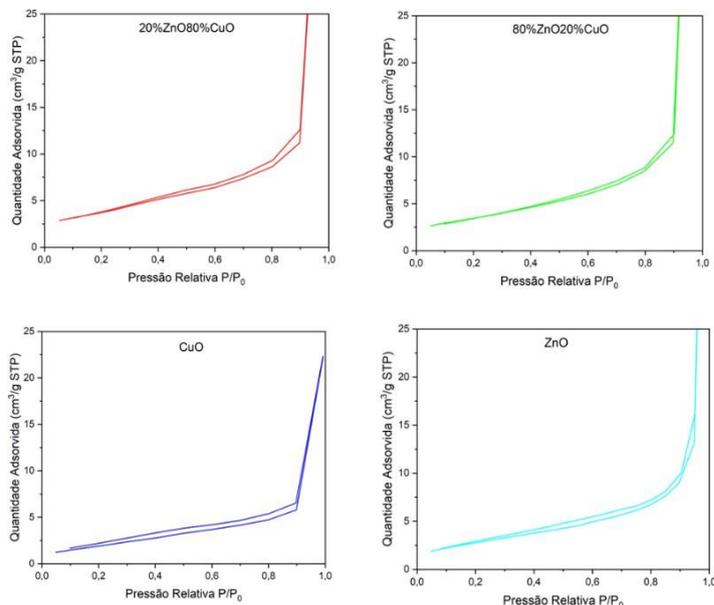


Fonte: Autora, 2024.

Os resultados revelaram a formação efetiva de materiais puros com uma composição contendo Zn, Cu e O em todas as amostras. A distribuição de elementos também foi examinada e as proporções atômicas encontradas foram de 8Zn:1Cu e 1Zn:6Cu. Os resultados sugerem uma boa dispersão de CuO nas amostras mistas.

4.1.5 BET

Figura 7: Análise BET das amostras



Fonte: Autora (2024)

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ dos ZnO, CuO e ZnO/CuO sintetizado pelo método hidrotérmal estão ilustradas na Figura 7. A partir destas curvas de histerese, foi possível classificar o tamanho dos poros baseado em estudos de adsorção de N₂.

As amostras apresentaram perfil de isoterma do tipo V (CuO) e do tipo IV (ZnO, ZnO/CuO). As curvas características de isoterma Tipo IV são associadas a materiais não porosos ou com poros de diâmetro grandes, no intervalo de mesoporos ou maiores. As isotermas do tipo V são fornecidas por muitos o seu circuito de histerese, que está associado. As isotermas do tipo IV são fornecidas por muitos adsorventes industriais mesoporosos. A isoterma Tipo V é incomum; está relacionado à isoterma Tipo III em que a interação adsorvente-adsorbato é fraca, mas é obtida com certos adsorventes porosos (SING, 1985).

Na Tabela 2 estão apresentados os valores obtidos de área superficial e tamanhos de partículas.

Tabela 2 - 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	10,39	102,93	56,7	1,81
20%ZnO80%CuO	13,71	73,41	27,7	2,65
80%ZnO20%CuO	12,36	81,40	56,5	1,44
CuO	7,61	124,8	56,8	2,19

A área superficial obtida para o catalisador ZnO foi de 10,39 m²/g, corroborando com trabalhos da literatura. Lucena *et al.* (2024) obteve na síntese do ZnO pelo método hidrotermal, área superficial de 7.64m²/g. Para o catalisador CuO, a área superficial foi de 7,61 m²/g, Alsaedi *et al.* (2024) obteve área superficial semelhante, em 6,49 m²/g utilizando o método hidrotermal.

No que diz respeito as heterojunções a área superficial específica do 20ZnO80CuO foi de 13,71 m²/g enquanto do 80ZnO20CuO foi de 12,36 m²/g. Esses resultados não corroboram com os valores encontrados pela equação de Scherrer, visto que a amostra 80ZnO20CuO apresenta valores bem menores que as outras. Em todo caso, as amostras mistas apresentam área superficial duas vezes maiores que as amostras puras, o que indica bom resultado em termos de adsorção.

Nadargi *et al.* (2020) utilizou o método hidrotermal assistido por microondas na síntese do composto ZnO/CuO e obteve melhora na área superficial do ZnO com a adição de CuO.

Existe uma relação direta entre a área superficial e as propriedades destes materiais geração de radicais hidroxila, que favorece tanto processos fotocatalíticos devido a maior geração de radicais hidroxila, como o desempenho de materiais usados para sensor de gás.

4.2 Testes Fotocatalíticos

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados variando o pH e utilizando duas fontes de energia: radiação ultravioleta e energia solar. As curvas de absorvâncias as

alíquotas coletadas ao decorrer do tempo de reação fornecem a porcentagem de descontaminação do poluente.

Para o cálculo da descontaminação, utiliza-se a seguinte fórmula:

$$DE\% = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100$$

Onde C_0 é a concentração (absorbância) inicial do corante, e C_t é a concentração (absorbância) do corante no tempo final.

4.2.1 Teste de bancada

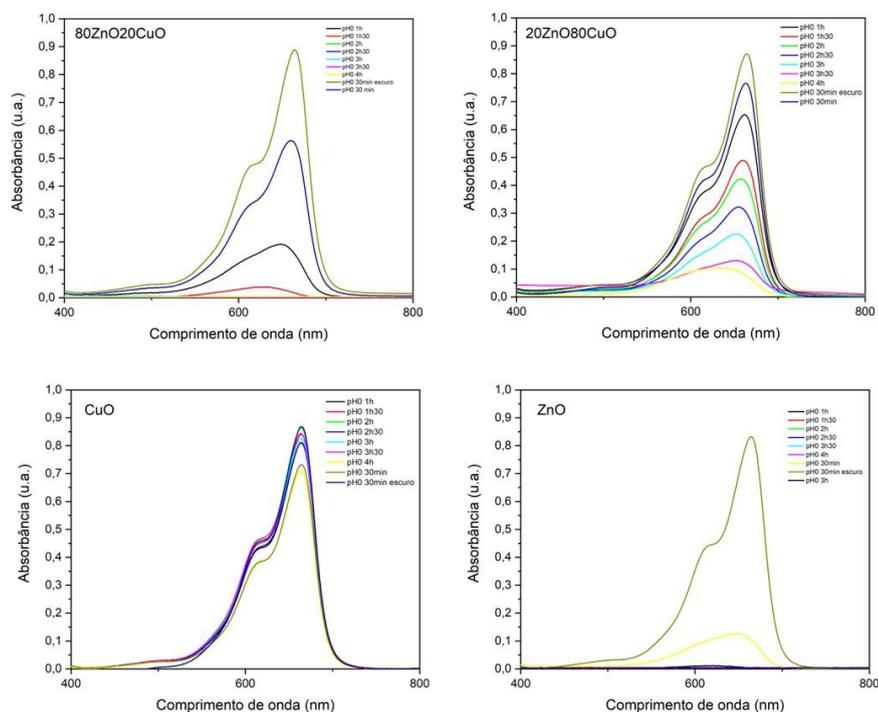
Os testes foram realizados em um reator de bancada, sem alteração de pH, buscando-se avaliar a eficiência das quatro amostras na remoção do corante azul de metileno com a utilização de lâmpada com radiação ultravioleta. O ensaio foi realizado inicialmente nos primeiros 30 minutos na ausência de luz e em seguida, foi realizada 4h de fotocatalise, como mostra a Tabela 3.

Tabela 3: Absorbância do material ao decorrer do tempo de teste sem alterar o pH

<i>Fotocatalisador//Temp</i>	20%ZnO80%CuO	80%ZnO20%CuO	CuO	ZnO
30min escuro	0,86	0,88	0,86	0,83
30min	0,76	0,56	0,73	0,12
1h	0,65	0,19	0,81	0,01
1h30	0,48	0,03	0,83	0
2h	0,41	0	0,86	0
2h30	0,32	0	0,80	0
3h	0,22	0	0,82	0
3h30	0,12	0	0,84	0
4h	0,10	0	0,70	0

A redução da banda de absorção na região de 654 nm, característica do azul de metileno pode ser observada através das curvas de espectrofotometria na região do UV-Vis, apresentadas na Figura 8.

Figura 8: Espectros das amostras sem alterar o pH, no reator ultravioleta



Fonte: Autora, 2024.

A tabela 4 apresenta a porcentagem de descontaminação de cada fotocatalisador após 4h de reação, mostrando que tanto o compósito com maior quantidade de ZnO quanto o ZnO puro apresentaram bom desempenho fotocatalítico. Vale salientar, todavia, que após 30 minutos de reação sob radiação o ZnO já havia degradado 85% do corante. Após 4h de reação apenas o CuO apresentou baixa eficiência, com menos de 20% de descoloração. Em função do valor do band gap, esse resultado era esperado e acredita-se que o valor de 18% seja apenas devido a adsorção física, devido ao baixo tamanho de partícula e sua área superficial.

Tabela 4: Porcentagem de descontaminação de cada fotocatalisador sem alterar o pH

20%ZnO80%CuO	80%ZnO20%CuO	CuO	ZnO
88,37%	100%	18,60%	100%

De acordo com a literatura, com 2h de experimento fotocatalítico em reator UV, utilizando ZnO obtido pelo método de síntese hidrotérmal Dey *et al.* (2021) obteve descontaminação do efluente em 12,33%. Khao *et al.* (2025), também utilizando ZnO preparado por síntese hidrotérmal obteve descontaminação do efluente em 99% em

1h15. Al-Rasheedi (2023) também obteve sucesso na fotocatalise de tal corante após 1h40 obteve com 85% de descontaminação do efluente. Seling *et al.* (2024) sintetizou CuO e CuO/ZnO e obteve degradação de 62% e 66%, respectivamente, em 4h30.

Com o objetivo de avaliar a influência do pH na eficiência da fotodegradação, foram utilizadas soluções como pH 5, pH 7 e pH 9. A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos em pH 5 para as quatro amostras.

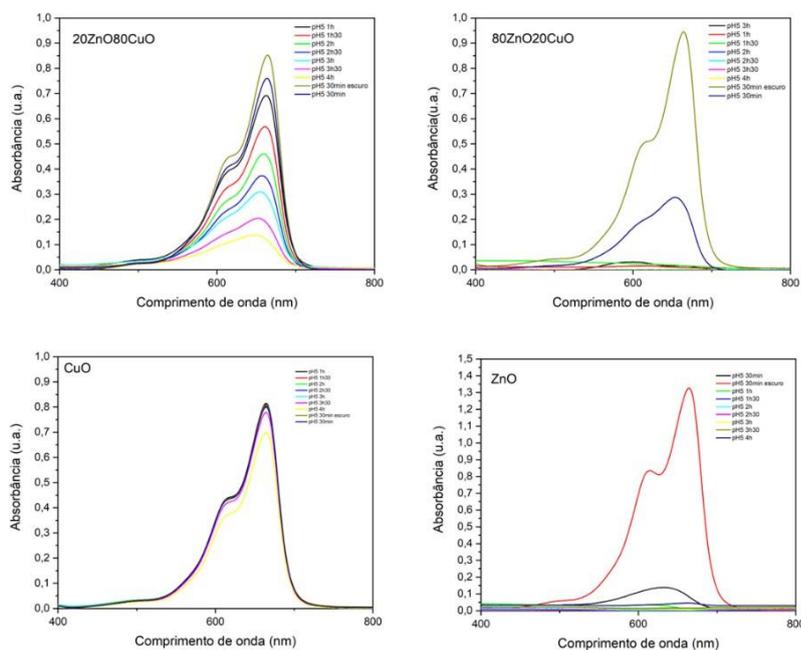
Tabela 5: Absorbância do material ao decorrer do tempo de teste com pH 5

<i>Fotocatalisador/Temp</i>	20%ZnO80%CuO	80%ZnO20%CuO	CuO	ZnO
30min escuro	0,85	0,94	0,80	0,99
30min	0,75	0,28	0,80	0,20
1h	0,69	0	0,80	0
1h30	0,56	0	0,80	0
2h	0,46	0	0,80	0
2h30	0,37	0	0,80	0
3h	0,30	0	0,80	0
3h30	0,20	0	0,77	0
4h	0,13	0	0,69	0

Em pH 5, tanto o compósito com maior quantidade de ZnO quanto o ZnO puro apresentaram excelentes desempenhos, com remoção de aproximadamente 80% do corante, apenas com 30 minutos de reação. Novamente, após 4h de reação apenas o CuO apresentou baixa eficiência, com menos de 20% de descoloração.

A redução da banda de absorção na região de 654 nm, característica do azul de metileno pode ser observada através das curvas de espectrofotometria na região do UV-Vis, apresentadas na Figura 9.

Figura 9: Espectros das amostras com o pH 5



Fonte: Autora, 2024.

A tabela 6 apresenta a porcentagem de descontaminação de cada fotocatalisador após 4h de reação, em pH 5.

Tabela 6: Porcentagem de descontaminação de cada fotocatalisador com pH 5

20%ZnO80%CuO	80%ZnO20%CuO	CuO	ZnO
84,70%	100%	13,75%	100%

A tabela 7 apresenta a absorbância do material ao decorrer do tempo de teste com pH 7.

Tabela 7: Absorbância do material ao decorrer do tempo de teste com pH 7

Fotocatalisador/Temp	20%ZnO80%CuO	80%ZnO20%CuO	CuO	ZnO
30min escuro	0,89	0,76	0,92	0,87
30min	0,79	0,04	0,95	0,26
1h	0,72	0	0,93	0,12
1h30	0,62	0	0,94	0
2h	0,50	0	0,92	0
2h30	0,47	0	0,93	0
3h	0,37	0	0,94	0
3h30	0,28	0	0,89	0

4h	0,21	0	0,60	0
----	------	---	------	---

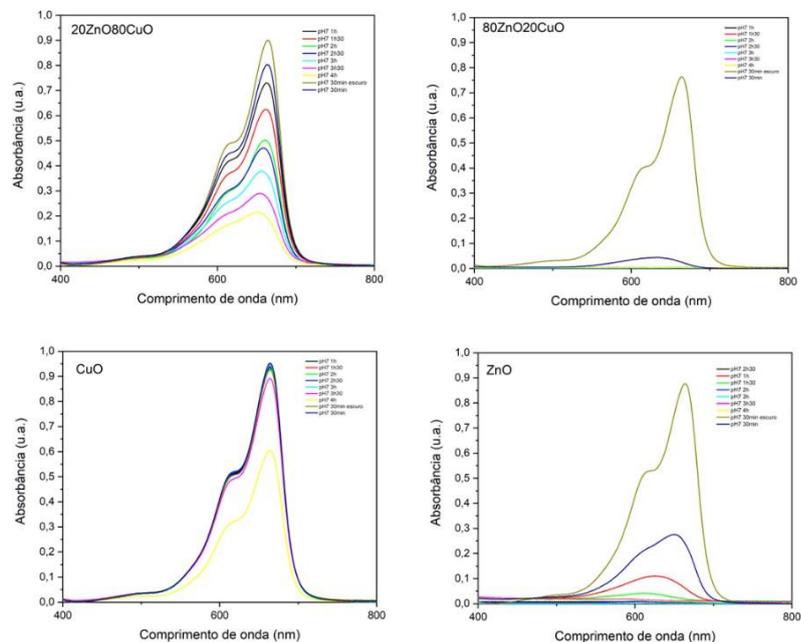
Em pH 7, em 1h de experimento o ZnO puro obteve aproximadamente 90% de descoloração e em apenas 30 minutos a amostra 80ZnO20CuO já havia degradado praticamente 100% do corante. Por outro lado, as amostras de CuO e 80CuO obtiveram baixo desempenho em 4h de experimento. Esse resultado sugere que neste pH há um favorecimento na formação de radicais hidroxila na superfície de amostras com Zn, que favorecem o processo fotocatalítico.

A Figura 10 apresenta redução da banda de absorção na região de 654 nm, característica do azul de metileno pode ser observada através das curvas de espectrofotometria na região do UV-Vis, para as reações em pH 7.

Tabela 8: Porcentagem de descontaminação de cada fotocatalisador com pH 7

20%ZnO80%CuO	80%ZnO20%CuO	CuO	ZnO
76,40%	100%	34,78%	100%

Figura 10: Espectros das amostras com o pH 7, no reator ultravioleta



Fonte: Autora, 2024.

A tabela 9 apresenta a absorbância do material ao decorrer do tempo de teste com pH 9.

Tabela 9: Absorbância do material ao decorrer do tempo de teste com pH 9

<i>Fotocatalisador/Temp</i>	20%ZnO80%CuO	80%ZnO20%CuO	CuO	ZnO
30min escuro	0,87	0,89	0,54	0,99
30min	0,69	0,25	0,50	0,22
1h	0,57	0,03	0,53	0,05
1h30	0,40	0	0,52	0
2h	0,32	0	0,50	0
2h30	0,25	0	0,51	0
3h	0,16	0	0,50	0
3h30	0,11	0	0,42	0
4h	0,08	0	0,47	0

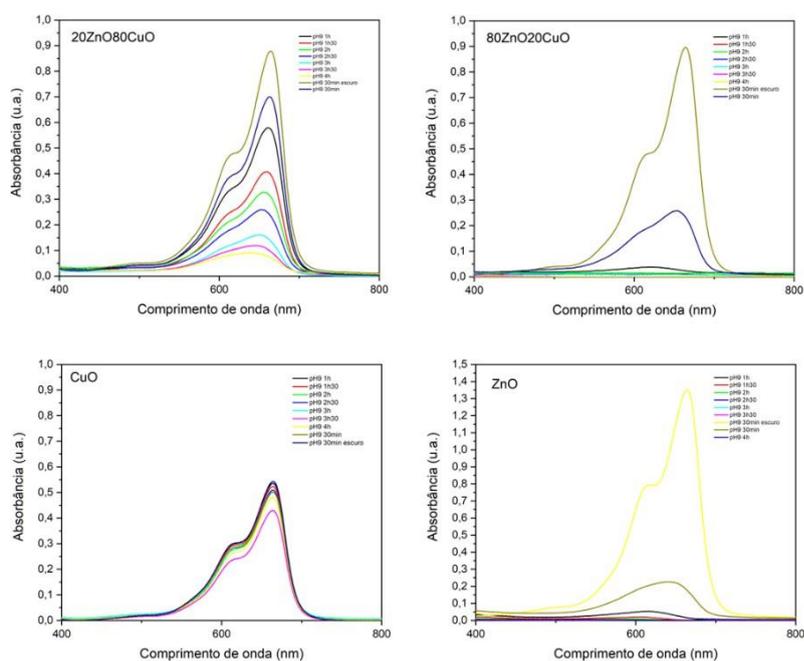
Tabela 10: Porcentagem de descontaminação de cada fotocatalisador com pH 9

20%ZnO80%CuO	80%ZnO20%CuO	CuO	ZnO
90,80%	100%	12,96%	100%

Em pH 9 de acordo com a tabela 9, após 1h de experimento as amostras 80ZnO20CuO e o ZnO obtiveram aproximadamente 100% de remoção do corante enquanto com o 20%ZnO80%CuO em 4h de experimento obteve-se absorvância de 0,08 e com o CuO obteve-se absorvância de 0,47 porém neste caso do CuO observa-se que houve impregnação do corante no efluente. A tabela 10 apresenta a porcentagem de descontaminação de cada fotocatalisador, mostrando que o compósito com maior quantidade de ZnO e o ZnO puro, tiveram melhor desempenho fotocatalítico.

A Figura 11 apresenta redução da banda de absorção na região de 654 nm, característica do azul de metileno pode ser observada através das curvas de espectrofotometria na região do UV-Vis, para as reações em pH 9.

Figura 11: Espectros das amostras com o pH 9, no reator ultravioleta



Fonte: Autora, 2024.

Foi observado que as maiores eficiências fotocatalíticas, para remoção do azul de metileno, foram de 100%, no pH 5,7,9 e sem alterar, para os fotocatalisadores 80%ZnO20%CuO e ZnO puro no teste de bancada utilizando o reator ultravioleta. A menor eficiência se tem com o CuO, em todos os pH e no teste de bancada. No teste de bancada, as melhores eficiências encontradas para o 20%ZnO80%CuO foi com o pH 9, resultando em 90,80% de descontaminação, para o 80%ZnO20%CuO foi com todas as variações de pH resultando em 100% de descontaminação, para o ZnO foi com todas as variações de pH resultando em 100% de descontaminação e para o CuO foi com o pH 7 resultando em 34,78% de descontaminação. A maior eficiência encontrada pode estar relacionada aos resultados da caracterização dessa amostra. A área superficial e o tamanho do cristalito dos fotocatalisadores 80%ZnO20%CuO e ZnO, são semelhantes.

Das e Srivastava (2016) investigaram a síntese de ZnO/CuO e dos óxidos puros ZnO e CuO por meio do método de co-precipitação, avaliando sua aplicação na remoção do corante azul de metileno sob radiação UV artificial. Apesar do uso de radiação artificial trazer desvantagens devido aos custos operacionais, os autores

observaram uma eficiência de remoção de 96% com o ZnO/CuO, enquanto os óxidos puros ZnO e CuO apresentaram eficiências de 70% e 50%, respectivamente.

Esses resultados demonstram que o acoplamento dos dois catalisadores foi essencial para aumentar a eficiência na remoção do corante.

4.2.2 Teste em ambiente aberto

Os testes foram realizados em mesa agitadora utilizando energia solar, com duração de 4h, alterando o pH das amostras e sem alteração de pH, buscando-se avaliar a eficiência das quatro amostras na remoção do corante azul de metileno. A tabela 11 mostra a absorbância dos materiais sem alteração de pH.

A tabela 11 apresenta a absorbância do material ao decorrer do tempo de teste, sem alteração do pH

Tabela 11: Absorbância do material ao decorrer do tempo de teste sem alterar pH

<i>Fotocatalisador/Temp</i>	20%ZnO80%CuO	80%ZnO20%CuO	CuO	ZnO
30min	0,87	0,27	0,76	0,45
1h	0,79	0,14	0,82	0,55
1h30	0,66	0,06	0,75	0,44
2h	0,59	0	0,74	0,36
2h30	0,52	0	0,70	0,23
3h	0,47	0	0,64	0,15
3h30	0,45	0	0,65	0,14
4h	0,44	0	0,65	0,11

Sem alterar o pH, em 4h de experimento o ZnO puro obteve aproximadamente 100% de descoloração e em apenas 2h a amostra 80ZnO20CuO já havia degradado praticamente 100% do corante. Por outro lado, as amostras de CuO e 80CuO obtiveram baixo desempenho em 4h de experimento. Esse resultado sugere que neste pH há um favorecimento na formação de radicais hidroxila na superfície de amostras com Zn, que favorecem o processo fotocatalítico.

Tabela 12: Porcentagem de descontaminação de cada fotocatalisador sem alterar pH

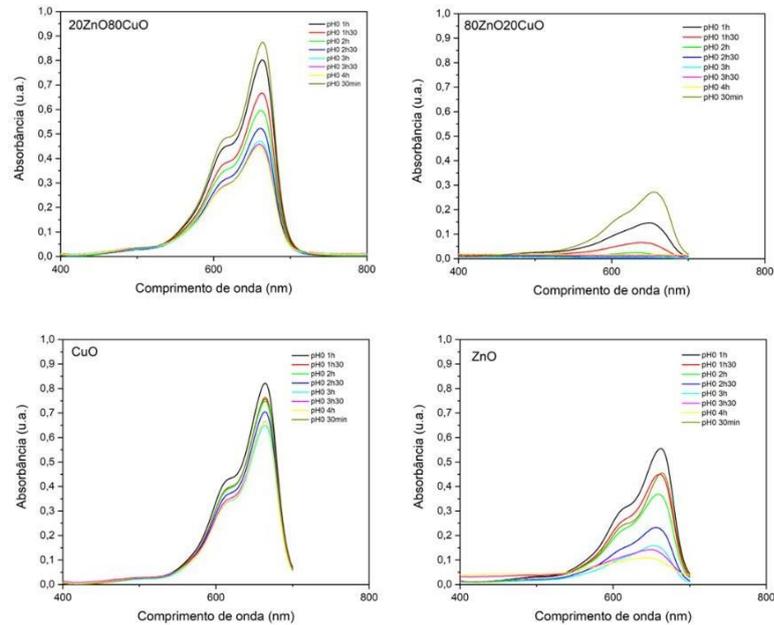
20%ZnO80%CuO	80%ZnO20%CuO	CuO	ZnO
---------------------	---------------------	------------	------------

49,42%	100%	14,47%	75,55%
--------	------	--------	--------

A tabela 12 apresenta a porcentagem de descontaminação de cada fotocatalisador, mostrando que o compósito com maior quantidade de ZnO e o ZnO puro, tiveram melhor desempenho fotocatalítico.

A redução da banda de absorção na região de 654 nm, característica do azul de metileno pode ser observada através das curvas de espectrofotometria na região do UV-Vis, apresentadas na Figura 12.

Figura 12: Espectros das amostras sem alterar o pH, na energia visível



Fonte: Autora, 2024.

A tabela 13 apresenta a absorvância do material ao decorrer do tempo de teste, utilizando pH 5.

Tabela 13: Absorbância do material ao decorrer do tempo de teste com pH 5

<i>Fotocatalisador/Temp</i>	20%ZnO80%CuO	80%ZnO20%CuO	CuO	ZnO
30min	0,89	0,22	0,20	0,66
1h	0,78	0,15	0,80	0,56
1h30	0,63	0,09	0,58	0,44
2h	0,60	0,04	0,60	0,31
2h30	0,58	0,02	0,40	0,15
3h	0,55	0,01	0,19	0,06
3h30	0,50	0	0,31	0,02
4h	0,46	0	0,55	0,02

Utilizando o pH 5, de acordo com a tabela 13 em 3h30 de experimento o 80%ZnO20%CuO obteve absorbância de aproximadamente 0, em 4h de experimento o ZnO obteve absorbância de aproximadamente 0, enquanto com o 20ZnO/80CuO em 4h de experimento obteve-se absorbância de 0,46 e com o CuO obteve-se absorbância de 0,55. A tabela 14 apresenta a porcentagem de descontaminação de cada fotocatalisador, mostrando que o compósito com maior quantidade de ZnO e o ZnO puro, tiveram melhor desempenho fotocatalítico.

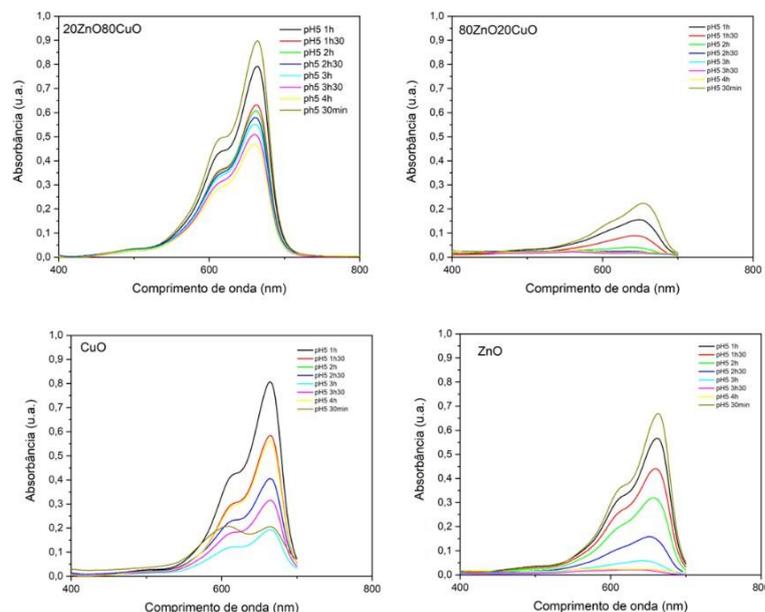
Tabela 14: Porcentagem de descontaminação de cada fotocatalisador com pH 5

20%ZnO80%CuO	80%ZnO20%CuO	CuO	ZnO
48,31%	100%	76,25%	96,96%

A tabela 14 apresenta a porcentagem de descontaminação de cada fotocatalisador, mostrando que o compósito com maior quantidade de ZnO e o ZnO puro, tiveram melhor desempenho fotocatalítico.

A Figura 13 apresenta redução da banda de absorção na região de 654 nm, característica do azul de metileno pode ser observada através das curvas de espectrofotometria na região do UV-Vis, para as reações em pH 5.

Figura 13: Espectros das amostras com o pH 5, na energia visível



Fonte: Autora, 2024.

A tabela 15 apresenta a absorvância do material ao decorrer do tempo de teste, utilizando pH 7.

Tabela 15: Absorvância do material ao decorrer do tempo de teste com pH 7

Fotocatalisador/Temp	20%ZnO80%CuO	80%ZnO20%CuO	CuO	ZnO
o				
30min	0,92	0,15	0,72	0,67
1h	0,84	0,05	0,69	0,54
1h30	0,76	0	0,65	0,46
2h	0,67	0	0,63	0,42
2h30	0,65	0	0,54	0,24
3h	0,60	0	0,60	0,16
3h30	0,57	0	0,52	0,10
4h	0,58	0	0,46	0,06

Utilizando o pH 7 na solução, de acordo com a tabela 15 em 1h30 de experimento o 80ZnO/20CuO obteve absorvância de aproximadamente 0, em 4h de experimento o ZnO obteve absorvância de 0,06 enquanto com o 20ZnO/80CuO em 4h de experimento obteve-se absorvância de 0,58 e com o CuO obteve-se absorvância de 0,46.

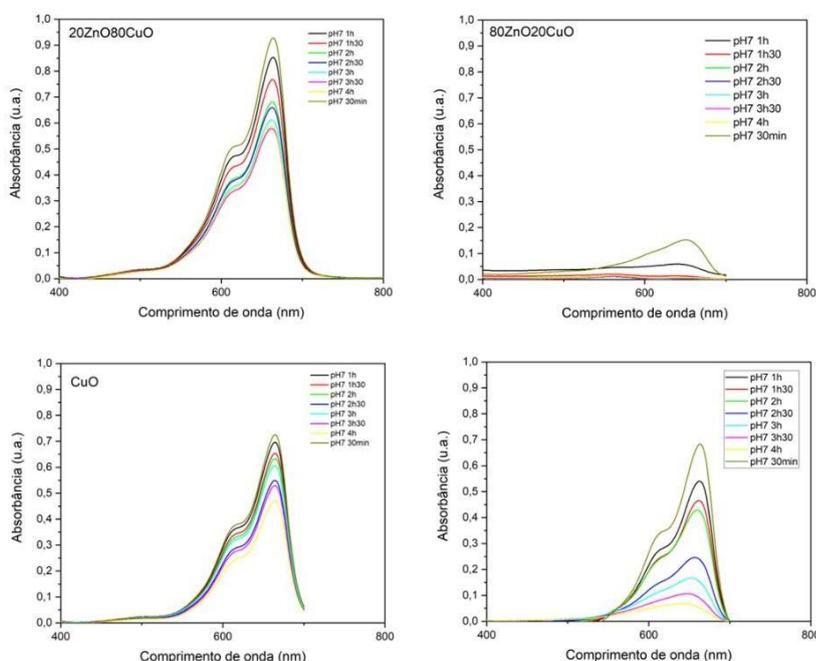
Tabela 16: Porcentagem de descontaminação de cada fotocatalisador com pH 7

20%ZnO80%CuO	80%ZnO20%CuO	CuO	ZnO
36,95%	100%	36,11%	91,04%

A tabela 16 apresenta a porcentagem de descontaminação de cada fotocatalisador, mostrando que o compósito com maior quantidade de ZnO e o ZnO puro, tiveram melhor desempenho fotocatalítico.

A Figura 14 apresenta redução da banda de absorção na região de 654 nm, característica do azul de metileno pode ser observada através das curvas de espectrofotometria na região do UV-Vis, para as reações em pH 7.

Figura 14: Espectros das amostras com o pH 7, na energia visível



Fonte: Autora, 2024.

A tabela 17 apresenta a absorvância do material ao decorrer do tempo de teste, utilizando pH 9.

Tabela 17: Absorbância do material ao decorrer do tempo de teste com pH 9

<i>Fotocatalisador/Temp</i>	20%ZnO80%CuO	80%ZnO20%CuO	CuO	ZnO
30min	0,89	0,13	0,50	0,51
1h	0,87	0,04	0,57	0,35
1h30	0,70	0,02	0,69	0,18
2h	0,64	0	0,68	0,07
2h30	0,58	0	0,61	0
3h	0,52	0	0,22	0
3h30	0,47	0	0,56	0
4h	0,49	0	0,51	0

Utilizando o pH 9 na solução, de acordo com a tabela 17 em 2h de experimento o 80%ZnO20%CuO obteve absorbância de aproximadamente 0, em 2h30 de experimento o ZnO obteve absorbância de aproximadamente 0, enquanto com o 20%ZnO80%CuO em 4h de experimento obteve-se absorbância de 0,49 e com o CuO obteve-se absorbância de 0,51, porém nesse caso percebeu-se que houve impregnação do corante no efluente.

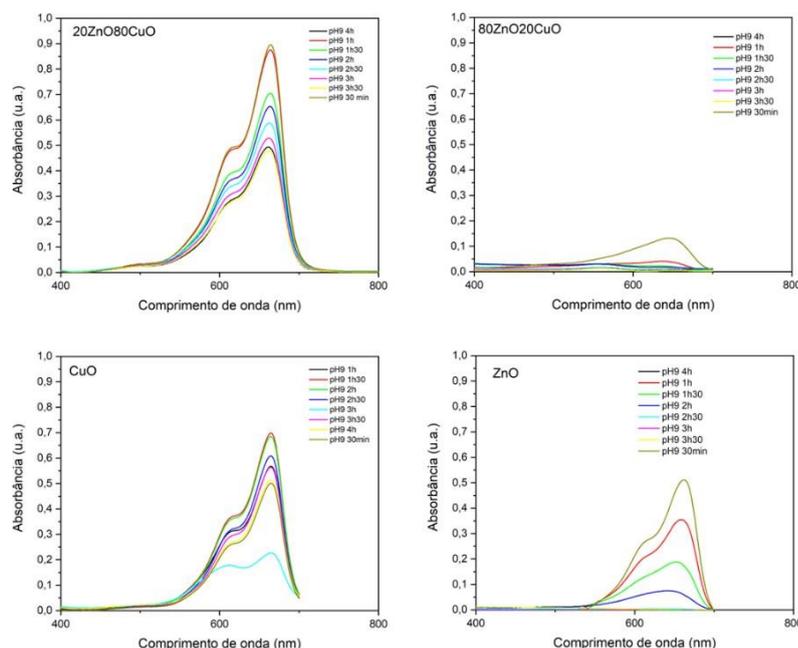
Tabela 18: Porcentagem de descontaminação de cada fotocatalisador com pH 9

20%ZnO80%CuO	80%ZnO20%CuO	CuO	ZnO
44,94%	100%	68,11%	100%

A tabela 18 apresenta a porcentagem de descontaminação de cada fotocatalisador, mostrando que o compósito com maior quantidade de ZnO e o ZnO puro, tiveram melhor desempenho fotocatalítico.

A redução da banda de absorção na região de 654 nm, característica do azul de metileno pode ser observada através das curvas de espectrofotometria na região do UV-Vis, apresentadas na Figura 15.

Figura 15: Espectros das amostras com o pH 9, na energia visível



Fonte: Autora, 2024.

De acordo com a literatura, Dien *et al* (2023) em 1h de experimento em luz visível, utilizando método de síntese hidrotérmal para o CuO e precipitação para o ZnO, obteve o composto ZnO/CuO, com eficiência de 93% de descontaminação do efluente. Mrabet *et al* (2023) em 6h de experimento em luz solar, utilizando o método de síntese pirólise, obteve o composto ZnO/CuO com eficiência de 88,6% de descontaminação do efluente. Bhapkar *et al* (2023), obtiveram com o ZnO em luz visível, os valores de degradação do contaminante após 60 minutos para pH 4, 6,5 e 9 foram de 6%, 88 % e 95%, respectivamente.

Em ambiente aberto utilizando mesa agitadora e energia solar, as maiores eficiências fotocatalíticas foram de 100% em todos os pH para o fotocatalisador 80%ZnO20%CuO. A menor eficiência se tem com o CuO, em todos os pH e no teste de bancada e em ambiente aberto, além de haver impregnação do material no efluente, aumentando sua concentração ao decorrer do tempo em alguns momentos, porém observou-se que o composto 20%ZnO80%CuO, onde existe maior proporção de óxido de cobre, melhora o desempenho fotocatalítico do material.

Em ambiente aberto utilizando energia solar, as melhores eficiências encontradas para o 20%ZnO80%CuO foi sem alterar o pH resultando em 49,42% de

descontaminação, para o 80%ZnO20%CuO foi com o pH 5,7 e sem alterar resultando em 100% de descontaminação, para o ZnO foi com o pH 9 resultando em 100% de descontaminação e para o CuO foi com o pH 5 resultando em 76,25% de descontaminação. A maior eficiência encontrada pode estar relacionada aos resultados da caracterização dessa amostra. A área superficial e o tamanho do cristalito dos fotocatalisadores 80%ZnO20%CuO e ZnO, são semelhantes.

Kumar et al (2025) obtiveram 60,5% de descontaminação do azul de metileno, utilizando ZnO puro em pH 9 (método de síntese hidrotermal), em 2h de experimento na luz visível, enquanto na presente pesquisa em 2h de experimento obteve-se 100% de descontaminação do efluente. Elyasi et al (2025), obtiveram menos de 40% de descontaminação do azul de metileno utilizando CuO puro em pH 5 (método de síntese hidrotermal), em 2h de 46 experimento na luz visível, enquanto na presente pesquisa em 2h de experimento obteve-se 76,25% de descontaminação do efluente. Dien et al (2023) obtiveram 93% de descontaminação do azul de metileno utilizando o compósito ZnO/CuO em 1h de experimento na luz visível (reator), enquanto na presente pesquisa houve 100% de descontaminação do efluente, no pH 5 e 7.

5 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos nos testes realizados para o compósito dos óxidos ZnO/CuO e para os óxidos puros ZnO e CuO na fotocatalise solar do corante azul de metileno, pode-se concluir que a síntese pelo método hidrotermal dos catalisadores ZnO/CuO e do ZnO e CuO comprovou as características fotocatalíticas dos materiais, os picos cristalográficos das amostras coincidiram com o verificado na literatura, sem a verificação da presença de compostos intermediários.

As amostras apresentaram área superficial semelhante, 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 *bandgap* permitiu concluir que o catalisador também é ativado na faixa do visível.

A atividade catalítica do compósito dos óxidos ocorreu através de uma reação de fotocatalise, sem a necessidade de adição de peróxido de hidrogênio, apresentando elevada eficiência de remoção do corante azul de metileno.

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 interferiu de maneira significativa no processo fotocatalítico. Assim, os resultados foram semelhantes para diferentes faixas de pH.

No reator ultravioleta, as melhores eficiências encontradas para o 20%ZnO80%CuO foi com o pH 9, resultando em 90,80% de descontaminação, para o 80%ZnO20%CuO foi com todas as variações de pH resultando em 100% de descontaminação, para o ZnO foi com todas as variações de pH resultando em 100% de descontaminação e para o CuO foi com o pH 7 resultando em 34,78% de descontaminação.

Na mesa agitadora utilizando energia solar, as melhores eficiências encontradas para o 20%ZnO80%CuO foi sem alterar o pH resultando em 49,42% de descontaminação, para o 80%ZnO20%CuO foi com o pH 5,7 e sem alterar resultando em 100% de descontaminação, para o ZnO foi com o pH 9 resultando em 100% de

descontaminação e para o CuO foi com o pH 5 resultando em 76,25% de descontaminação.

Os resultados demonstram que os materiais são promissores para remediação do corante azul de metileno, além da pesquisa contribuir para os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) no que tange a garantir a sustentabilidade ambiental, aperfeiçoando o tratamento de água (ODS 6), desenvolvendo tecnologias avançadas (ODS 9), aproveitando a energia solar (ODS 13) e preservando a biodiversidade (ODS 15).

5.1 SUGESTÕES FUTURAS

Como sugestões futuras para melhores resultados, fazer testes em triplicata e em dias diferentes ao decorrer do ano, poderá ter relevância para um estudo mais detalhado da atuação das variáveis, pode-se pesquisar à respeito de materiais de baixo custo, sintetizados através de métodos de síntese chamado de “verdes” que não degradem o ecossistema, bem como o seu reuso sem diminuir a eficiência do processo de descontaminação do efluente.

Com isso, a presente pesquisa utilizando óxidos de zinco e de cobre e suas heterojunções se mostram relevantes para a remediação ambiental no que tange a descontaminação de efluentes oriundos da indústria têxtil contaminados com o corante azul de metileno, tendo como fonte energética a energia solar, obtendo bons resultados fotocatalíticos e contribuindo para o desenvolvimento sustentável de sua localidade.

REFERÊNCIAS

- ALLAWI, F., MAHDI, M. A., KADHIM, M. J., & ALKHAYATT, A. H. O. Preparation and characterization of ZnO/CuO nanocomposites thin films for highly efficient visible-light photocatalysis of acriflavine dye. **Optik**, v. 303, p. 171722, 2024.
- AL-RASHEEDI, A., SALWATI, A., ANSARI, A. R., HASSANEEN, A. A. D., & AIDA, M. S. Photocatalysis activity of ZnO nanorods arrays prepared via hydrothermal. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 158, p. 111568, 2023.
- ALSAEDI, W. H., MOHAMED, W. S., QASEM, H. A., ALAHMADI, M., ALSULAMI, A. H., ASIRI, Y. M., ... & ABU-DIEF, A. M. Fabrication of CuO/PdO nanocomposites for biomedical applications. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 170, p. 113166, 2024.
- ALSULMI, A., MOHAMMED, N. N., SOLTAN, A., MESSIH, M. A., & AHMED, M. A. Engineering S-scheme CuO/ZnO heterojunctions sonochemically for eradicating RhB dye from wastewater under solar radiation. **RSC advances**, v. 13, n. 19, p. 13269-13281, 2023.
- AZIZ, S. N., ABDULWAHAB, A. M., ALDEEN, T. S., & ALQABILI, D. M. A. Synthesis, characterization, and evaluation of antibacterial and antifungal activities of CuO-ZnO-Co₃O₄ nanocomposites. **Heliyon**, v. 10, n. 18, 2024.
- BANO, K., KAUSHAL, S., LAL, B., JOSHI, S. K., KUMAR, R., & SINGH, P. P. Fabrication of CuO/ZnO heterojunction photocatalyst for efficient photocatalytic degradation of tetracycline and ciprofloxacin under direct sunlight. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 20, p. 100863, 2023.
- BAQAIS, A., ALAM, M. W., FARHAN, M., MUTEEB, G., ALLAG, N., & MUSHTAQ, S. Probe-sonicated synthesis of CuO-ZnO hybrid nanocomposite for photocatalytic and supercapacitor applications. **Inorganics**, v. 11, n. 9, p. 370, 2023.
- BHAPKAR, A., PRASAD, R., JASPAL, D., SHIROLKAR, M., GHEISARI, K., & BHAME, S. Visible light driven photocatalytic degradation of methylene blue by ZnO nanostructures synthesized by glycine nitrate auto combustion route. **Inorganic Chemistry Communications**, 148, 110311, 2023.
- BONETTO, L. R., CRESPO, J. S., GUÉGAN, R., ESTEVES, V. I., & GIOVANELA, M. Removal of methylene blue from aqueous solutions using a solid residue of the apple juice industry: Full factorial design, equilibrium, thermodynamics and kinetics aspects. **Journal of Molecular Structure**, 1224, 129296, 2021.
- 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.

BRITO, G. F. S.; OLIVEIRA, R.; GRISOLIA, C. K.; GUIRRA, L. S.; WEBER, I. T.; ALMEIDA, F. V. Evaluation of advanced oxidative processes in biodiesel wastewater treatment. **Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry**, v. 375, p. 85-90, 2019.

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

CHANG, T., LI, Z., YUN, G., JIA, Y., & YANG, H. Enhanced photocatalytic activity of ZnO/CuO nanocomposites synthesized by hydrothermal method. **Nano-Micro Letters**, 5, 163-168, 2013.

CHAVES, NAYANE OLIVEIRA; DE CARVALHO, LUANA CALIANDRA FREITAS; OLIVEIRA, ROSANE MARIA PESSOA BETÂNIO. As principais técnicas utilizadas para remoção de corantes das águas residuais da indústria têxtil: uma revisão. **Revista Eletrônica Perspectivas da Ciência e Tecnologia**, v. 14, 2022. ISSN: 1984-5693.

C. LEI, M. PI, B. CHENG, C. JIANG, J. QIN, Fabrication of hierarchical porous ZnO/NiO hollow microspheres for adsorptive removal of Congo red, *Appl. Surf. Sci.* 435 (2018) 1002–1010.

CUARÁN-ROSETO, E. L.; MUÑOZ-CHILITO, J. F.; RODRÍGUEZ-PÁEZ, J. E. Copper oxide nanoparticles (CuO-NPs): Synthesis, characterization and evaluating their ability to remove methylene blue from aqueous solutions without UV irradiation and in the absence of H₂O₂. **Ceramics International**, v. 50, n. 12, p. 21213-21231, 2024.

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.

DA SILVA DIAS, F. F.; SILVA, P. B.; DE MS SANTOS, A. F.; ANDRADE, J. G.; ALBUQUERQUE, I. L. Tratamento de efluente têxtil através de processo oxidativo avançado (H₂O₂/TiO₂/UV). **Revista Geama**, p. 4-9, 2018.

DA SILVA, RUTHILENE CATARINA LIMA. Remoção de azul de metileno de solução aquosa através de fotocatalise na presença de nanopartículas de TiO₂ sob luz solar natural. **Research, Society and Development**, v. 11, n. 6, p. e50311628881, 2022.

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

DENTI, A. F., BERNARDI, J. L., PUTON, B. M. S., BRUEL, G. M., JUNGES, A., STEFFENS, J., & DALLAGO, R. M. Uso de fotocatalise heterogênea com semicondutores baseados em hidrotalcita e dióxido de titânio para o tratamento de efluentes corantes. 2022.

DE SOUZA, L. F., GUIMARÃES, D., GIMENES, R., & SILVA, F. S. Catalisador de níquel/bismuto para degradação de corante em água. **Revista Contemporânea**, v. 4, n. 1, p. 3982-4001, 2024.

DEY, S., DAS, S., & KAR, A. K. Role of precursor dependent nanostructures of ZnO on its optical and photocatalytic activity and influence of FRET between ZnO and methylene blue dye on photocatalysis. **Materials Chemistry and Physics**, 270, 124872, 2021.

DIEN, N. D., HA, P. T. T., VU, X. H., TRANG, T. T., GIANG, T. D. T., & DUNG, N. T. Developing efficient CuO nanoplate/ZnO nanoparticle hybrid photocatalysts for methylene blue degradation under visible light. **RSC advances**, 13(35), 24505-24518, 2023.

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

DONKADOKULA, N. Y., KOLA, A. K., NAZ, I., & SAROJ, D. A review on advanced physico-chemical and biological textile dye wastewater treatment techniques. **Reviews in environmental science and bio/technology**, 19, 543-560, 2020.

DOS SANTOS RIBEIRO, Valquíria Aparecida; FERRARI, Ana Maria; TAVARES, Célia Regina Granhen. Fotocatálise aplicada ao tratamento de efluentes de lavanderia de jeans: comparação entre TiO₂ e ZnO na eficiência de remoção de cor. **Brazilian Journal of Business**, v. 2, n. 3, p. 2788-2798, 2020.

EFSA, European Food Safety Authority et al. Dyes in aquaculture and reference points for action. **EFSA Journal**, v. 15, n. 7, 2017.

ELYASI, V., SHAVEISI, Y., & SHARIFNIA, S. Preparation of Bi₂CrO₆/CuO heterostructure nanocomposite to increase methylene blue decomposition under visible light irradiation. **Materials Chemistry and Physics**, 329, 130118, 2025.

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.

FITTS, C. R. Chapter 11 - Groundwater contamination. In: FITTS, C. R. **Groundwater Science**. 3. ed. p. 497-580, 2024

GOSWAMI, D., MUKHERJEE, J., MONDAL, C., & BHUNIA, B. Bioremediation of azo dye: A review on strategies, toxicity assessment, mechanisms, bottlenecks and prospects. **Science of The Total Environment**, 176426, 2024.

GÜRSES, Ahmet et al. Classification of dye and pigments. In: Dyes and pigments. **Springer**, Cham, 2016. p. 31-45.

HERRMANN, JEAN-MARIE. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 3, p. 461-468, 2010.

HOCHSCHEIDT, B. E., BRONDANI, S. N., PAULINO, A. T., CORDEIRO, P. H. Y., VISIOLI, L. J., & ENZWEILER, H. Photocatalytic treatment under visible light applied to aqueous glyphosate solution. **Scientia Plena**, v. 20, n. 1, 2024.

IQBAL, A., UL HAQ, A., RIOS-ASPAJO, L., & ITURRIAGA-CHAVEZ, A. Bio-inspired synthesis of CuO and ZnO nanoparticles by hydrothermal method: characterization and evaluation as photocatalytic degradation of imidacloprid pesticide. **GLOBAL NEST JOURNAL**, v. 25, n. 9, p. 150-158, 2023.

JAIN, K., PATEL, A. S., PARDHI, V. P., & FLORA, S. J. S. Nanotechnology in wastewater management: a new paradigm towards wastewater treatment. **Molecules**, 26(6), 1797, 2021.

JANOTTI, ANDERSON; VAN DE WALLE, CHRIS G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. **Reports on progress in physics**, v. 72, n. 12, p. 126501, 2009.

JEEVARATHINAM, M.; ASHARANI, I. V. Synthesis of CuO, ZnO nanoparticles, and CuO-ZnO nanocomposite for enhanced photocatalytic degradation of Rhodamine B: a comparative study. **Scientific Reports**, v. 14, n. 1, p. 9718, 2024.

JIANG, E. et al. Visible-light driven Ag/Bi₃O₄Cl nanocomposite photocatalyst with enhanced photocatalytic activity for degradation of tetracycline. **RSC Advances**. v.8 (65), p. 37200-37207, 2018.

Khan SH, Pathak B. Zinc oxide based photocatalytic degradation of persistent pesticides: A comprehensive review. **Environ Nanotechnol Monit Manag**. 2020 May;13:100290. doi: 10.1016/j.enmm.2020.100290.

KHAO, T., GEMBO, R. O., ODISITSE, S., & KING'ONDU, C. K. Fabrication of ZnO nanoparticles using marula (*Sclerocarya birrea*) leaf extract for catalytic degradation of rhodamine 6 G and methylene blue dyes under UV light irradiation. **Next Materials**, 7, 100366, 2025.

KEERTHANA, S. P., YUVAKKUMAR, R., RAVI, G., KUNGUMADEVI, L., & SANKAR, V. R. Hydrothermal synthesis of CeVO₄/g-C₃N₄ Z-scheme photocatalyst for removal of dyes under photocatalysis. **Inorganic Chemistry Communications**, 168, 112928, 2024.

KRISHNAN, A.; SWARNALAL, A.; DAS, D.; KRISHNA, M.; SAJI, V. S.; SHIBLI, S. M. A. A review on transition metal oxides based photocatalysts for degradation of synthetic organic pollutants. **Journal of Environmental Sciences**, v. 139, p. 389-417, 2024.

KUMAR, S. A., GOVINDHAN, T., SELVAKUMAR, K., YUSUF, K., MAHALINGAM, S., OH, T. H., ... & KIM, J. Fabrication of N-doped ZnO for evaluation of photocatalytic degradation of methylene blue, methyl orange and improved supercapacitor efficiency under redox-active electrolyte. **Materials Science in Semiconductor Processing**, 186, 109052, 2025.

KUMARI, V., SHARMA, S., SHARMA, A., KUMARI, K., & KUMAR, N. Hydrothermal synthesis conditions effect on hierarchical ZnO/CuO hybrid materials and their photocatalytic activity. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 32, 9596-9610, 2021.

LANJWANI, M. F., TUZEN, M., KHUHAWAR, M. Y., & SALEH, T. A. Trends in photocatalytic degradation of organic dye pollutants using nanoparticles: a review. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 159, p. 111613, 2024.

LEITE, R. R., COLOMBO, R., JÚNIOR, F. E. B., DE VASCONCELOS LANZA, M. R., DA SILVA BARUD, H., AFONSO, C. R. M., & BERNARDI, M. I. B. Precursor effect on the hydrothermal synthesis of pure ZnO nanostructures and enhanced photocatalytic performance for norfloxacin degradation. **Chemical Engineering Journal**, v. 496, p. 154374, 2024.

LIN, Yi Ping; MEHRVAR, Mehrab. Photocatalytic treatment of an actual confectionery wastewater using Ag/TiO₂/Fe₂O₃: optimization of photocatalytic reactions using surface response methodology. **Catalysts**, v. 8, n. 10, p. 409, 2018.

LIU, Z. L., DENG, J. C., DENG, J. J., & LI, F. F. Fabrication and photocatalysis of CuO/ZnO nano-composites via a new method. **Materials Science and Engineering: B**, 150(2), 99-104, 2008.

LUCENA, GUILHERME LEOCÁRDIO ET AL. Eficiência das Nanopartículas de ZnO no Tratamento de Efluente Contendo Amarelo Ouro Remazol. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 45, p. e49498-e49498, 2024.

LUCENA, L.G., ROCHA, E.M.R., "Processo foto-Fenton solar no tratamento de lixiviados", **Revista DAE**, Artigos técnicos, v. 63, pp. 49-63, set/dez 2015.

LU, S.; MA, Y.; ZHAO, L. Production of ZnO-CoO_x-CeO₂ nanocomposites and their dye removal performance from wastewater by adsorption-photocatalysis. **Journal of Molecular Liquids**, v. 364, p. 119924, 2022.

MAHRSI, M. I., CHOUCHENE, B., GRIES, T., CARRÉ, V., MEDJAHDI, G., AYARI, F., ... & SCHNEIDER, R. 0D/1D CuO-Cu₂O/ZnO pn heterojunction with high photocatalytic activity for the degradation of dyes and Naproxen. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, n. 3, p. 113072, 2024.

MANDAL, S., BASAK, S., KUMAR, P., SATPATHY, B., DAS, S., & DAS, K. CTAB-facilitated ex-situ synthesis of chitosan-based ZnO, CuO, and ZnO/CuO nanocomposites for improved optical emission. **Optical Materials**, v. 155, p. 115813, 2024.

MANNAI, Z., BOUSLAMA, W., KARKOUCH, I., BOUSLAMA, L., KHLIFI, K., AOUADI, K., & NOUIRA, F. Synthesis and characterization of ZnO and CuO coatings for antibacterial and antiviral applications. **Materials Chemistry and Physics**, v. 329, p. 130071, 2025.

MANSOURNIA, Mohammadreza; GHADERI, Leila. CuO@ ZnO core-shell nanocomposites: novel hydrothermal synthesis and enhancement in photocatalytic property. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 691, p. 171-177, 2017.

MARTINS, A.L.S., “Estudo do processo Fenton-like Heterogêneo utilizando resíduo do beneficiamento do ferro como catalisador na degradação do Mercaptobenzotiazol (MBT)”, **Tese D.Sc.** Programa de Pós-graduação em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio De Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2017.

MARTINS, L.; SILVA, J.; SANTOS, P. Síntese pelo método hidrotermal de niobatos alcalinos nanoparticulados para fotocatalise. **Revista de Tecnologia e Inovação**, v. 3, n. 2, p. 45-52, 2021.

MA, W.; ZHANG, X.; HAN, H.; SHI, X.; KONG, Q.; YU, T.; ZHAO, F. Biototoxicity dynamic change and key toxic organics identification of coal chemical wastewater along a novel full-scale treatment process. **Journal of Environmental Sciences**, v. 138, p. 277-287, 2024.

MAZIARZ, W., et al. Gas-sensitive Properties of ZnO Nanorods/Nanowires Obtained by Electrodeposition and Electrospinning Methods. **Procedia Engineering**, 47(0), 2012, 841p.

MEENA, P. L., POSWAL, K., SURELA, A. K., & SAINI, J. K. Facile synthesis of ZnO/CuO/Ag₂O ternary metal oxide nanocomposite for effective photodegradation of organic water pollutants. **Water Science and Technology**, v. 84, n. 9, p. 2615-2634, 2021.

MISHRA, J. et al. Role of linker molecules on morphology of tripodal ligands based functionalized ZnO nanoparticles and its effect on photocatalysis. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 148, p. 110333, 2023.

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.

MOURÃO, H. A., MENDONÇA, V. R. D., MALAGUTTI, A. R., & RIBEIRO, C. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, 32, 2181-2190, 2009.

MUNONDE, T. S.; NQOMBOLO, A.; HOBONGWANA, S.; MPUPA, A.; NOMNGONGO, P. N. Removal of methylene blue using MnO₂@rGO nanocomposite from textile wastewater: Isotherms, kinetics and thermodynamics studies. **Heliyon**, v. 9, n. 4, 2023.

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.

MRABET, C., JABALLAH, R., MAHDHI, N., BOUKHACHEM, A., & AMLOUK, M. CuO-ZnO nanocomposites-based thin films: Characterization, physical properties and sunlight photocatalytic degradation of organic pollutants. **Journal of Alloys and Compounds**, 968, 172252, 2023.

NADARGI, D. Y., TAMBOLI, M. S., PATIL, S. S., DATEER, R. B., MULLA, I. S., CHOI, H., & SURYAVANSHI, S. S. Microwave-epoxide-assisted hydrothermal synthesis of the CuO/ZnO heterojunction: a highly versatile route to develop H₂S gas sensors. **ACS omega**, v. 5, n. 15, p. 8587-8595, 2020.

NAJAFIAN, H. et al. Enhanced photocatalytic activity of a novel NiO/Bi₂O₃/Bi₃ClO₄ nanocomposite for the degradation of azo dye pollutants under visible light irradiation. **Separation and Purification Technology**. v.209, p.6-17, 2019.

NETO, IRINEU FERREIRA DA SILVA; SOUZA, MARIA NATHALYA COSTA; ALMEIDA, SHEYLA CRISTIANE XENOFONTE DE. Degradação de corantes por processos fotocatalíticos no tratamento de efluentes industriais: uma revisão integrativa. **Journal of Biology & Pharmacy and Agricultural Management**. v.16, n. 4, ps. 365-373. 2020.

ORIMI, R. L., Investigation of the effect of annealing on the photoluminescence properties of ZnO nanoparticles, synthesized at low temperature. **Optical Materials**, 35(3), 657p, 2013.

PINHEIRO, V. S. F. Síntese, caracterização e avaliação das propriedades fotocatalíticas do CuO e do composto CuO/ZnO. 2019.

PREMKUMAR, H.; PERUMAL, R. Synthesis of ternary ZnO/CuO/MnO nanocomposite with crystalline and optical properties. **Optical Materials**, v. 149, p. 114964, 2024.

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.

RAJA ASM; ARPUTHARAJ A; SAXENA S; PATILPG. Water requirement and sustainability of textile processing industries. *Water in Textiles and Fashion*, 155-173, 2019.

RAMAKRISHNEGOWDA, D. H., CHANDRAKANTHA, K. S., URS, D., ELFEKY, M., KRISHNEGOWDA, J., RANGAPPA, S., ... & SHIVANNA, S. Synthesis of p-CuO/n-ZnO heterostructure by microwave hydrothermal method and evaluation of its photo and bio-catalytic performance. *Heliyon*, v. 9, n. 12, 2023.

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

RUEDA-MARQUEZ, Juan José et al. A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters. *Journal of Cleaner Production*, v. 258, p. 120694, 2020.

SALES, H.B., MENEZES, R.R., NEVES, G.A., et al. "Development of sustainable heterogeneous catalysts for the photocatalytic treatment of effluents", DOI: 10.3390/su12187393. *Sustainability*, v. 12, n. 7393, pp. 7393, 2020.

SALLEH, Mohamad Amran Mohd et al. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review. *Desalination*, v. 280, n. 1-3, p. 1-13, 2011.

SCANFERLA, C. E., OLIVEIRA, A. G., DE LARA ANDRADE, J., PINEDA, E. A. G., HECHENLEITNER, A. A. W., & DE OLIVEIRA, D. M. F. Nanofibras de ZnO produzidas por eletrofição: síntese, caracterização e atividade fotocatalítica. *Brazilian Journal of Development*, v. 9, n. 4, p. 12874-12894, 2023.

SELING, T. R., KATZBAER, R. R., THOMPSON, K. L., AKSOY, S. E., CHITARA, B., SHRINGI, A. K., ... & YAN, F. Transition metal-doped CuO nanosheets for enhanced visible-light photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 448, 115356, 2024.

SHAH, A. P.; et al. High performance visible light photocatalysis of electrospun PAN/ZnO hybrid nanofibers. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 77, p. 154-163, 2019.

SHAHZAIB, A., NISHAT, N., ALSHEHRI, S. M., AHAMAD, T., & HAQUE, Z. Biogenically fabricated Tulsi-infused ZnO–CuO nanocomposites for enhanced dye reduction and adsorption. *Hybrid Advances*, v. 5, p. 100145, 2024.

SHIVANNA, S., PURUSHOTHAM, D., KODANDARAM, A., NAGABHUSHANA, C. M., & RAMESH, A. M. Microwave assisted hydrothermal synthesis of Ag₂O/ α -Bi₂O₃ heterostructures with highly enhanced photocatalysis and their environmental interest. *Chemical Physics Impact*, 6, 100241, 2023.

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, R. P. T. D., BOTTREL, S. E. C., SANTOS, A. S. P., & PEREIRA, R. D. O. Evaluation of the Fenton process using a residue as alternative iron source to degradation of methylene blue dye. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 26, p. e13014, 2021.

SILVA, S. S., MAGALHÃES, F., & SANSIVIERO, M. T. C. Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO₂: testes fotocatalíticos. **Química nova**, 33, 85-89, 2010.

SING, K.; EVERETT, D.; HAUL, R.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.; ROU-QUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems - with special 171 reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry (IUPAC)**, v. 57, p. 603–619, 1985.

TROQUE, B. F., ELIZIÁRIO, S. A., GODINHO, M. J., & KIMINAMI, R. H. G. A. Síntese in situ pelo método hidrotérmico de heteroestruturas de titanato-ferritas e sua atividade fotocatalítica. **Cerâmica**, 64(370), 248-253, 2018.

WANG, R., CAO, J., LIU, J., & ZHANG, Y. Synthesis of CuO@ TiO₂ nanocomposite and its photocatalytic and electrochemical properties. Application for treatment of azo dyes in industrial wastewater. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 18, n. 12, p. 100316, 2023.

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

WIDIARTI, N., SAE, J. K., & WAHYUNI, S. Synthesis CuO-ZnO nanocomposite and its application as an antibacterial agent. In IOP Conference Series: **Materials Science and Engineering** (Vol. 172, No. 1, p. 012036). IOP Publishing, 2017.

XU, L.; ZHOU, Y.; WUA, Z.; ZHENG, 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.

Y. WANG, L. CAI, Y. LI, Y. TANG, C. XIE, Structural and photoelectrocatalytic characteristic of ZnO/ZnWO₄/WO₃ nanocomposites with double heterojunctions, *Phys. E Low-dimens. Syst.* **Nanostruct.** 43 (2010) 503–509.

ZAINUL, R., & EFFENDI, J. Preparation of ZnO-CuO composite photocatalyst using the sonochemical method. In **Journal of Physics: Conference Series** (Vol. 1317, No. 1, p. 012036). IOP Publishing, 2019.