



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ÉRICA JANAINA DE MORAES DANTAS

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA SOBRE ÓXIDO DE ZINCO E
LATÃO PARA FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTE TÊXTIL**

Recife

2021

ÉRICA JANAINA DE MORAES DANTAS

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA SOBRE ÓXIDO DE ZINCO E
LATÃO PARA FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTE TÊXTIL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Luciano Costa Almeida.

Coorientador: Prof. Dr. Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti.

Recife

2021

Catálogo na fonte:
Bibliotecária Sandra Maria Neri Santiago, CRB-4 / 1267

D192s	Dantas, Érica Janaina de Moraes. Síntese de nanopartículas de prata sobre óxido de zinco e latão para fotodegradação de corante têxtil / Érica Janaina de Moraes Dantas. – 2021. 108 f.: il, figs., tabs., e siglas. Orientador: Prof. Dr. Luciano Costa Almeida. Coorientador: Prof. Dr. Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Recife, 2022. Inclui referências, apêndices e anexos. 1. Engenharia química. 2. Catalisador suportado. 3. Corante têxtil. 4. Efeito plasmônico. 5. Fotocatálise heterogênea. 6. Nanopartículas metálicas. 7. Processos oxidativos avançados. I. Almeida, Luciano Costa (Orientador). II. Cavalcanti, Jorge Vinícius Fernandes Lima (Coorientador). III. Título. UFPE 660.2 CDD (22. ed.) BCTG/2022-355
-------	--

ÉRICA JANAINA DE MORAES DANTAS

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA SOBRE ÓXIDO DE ZINCO E
LATÃO PARA FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTE TÊXTIL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em: 24/02/2021.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Luciano Costa Almeida (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Jorge Vinicius Fernandes Lima Cavalcanti (Coorientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Dra. Daniella Carla Napoleão (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Dra. Silvia Maria Egues Dariva (Examinador Externo)
Universidade Tiradentes

Prof. Dr. Ramón Raudel Peña Garcia (Examinador Externo)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Dedico esse trabalho a pessoas como Dona Ló, que das mãos saem poucas palavras mas traz consigo uma sabedoria na alma de fazer inveja a muito cientista.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e a espiritualidade maior por me darem forças para que o curso e a escrita da dissertação fossem concluídos. Muitas foram as adversidades enfrentadas nos dois anos de mestrado, desde a adaptação a nova cidade, a mudança de área e outras provações.

A minha família pelo incentivo e torcida pelos meus estudos. Em especial agradeço aos meus pais Aline Moraes e Edvaldo Dantas por me possibilitarem sair do interior para realizar esse sonho. Todo o sacrifício não foi e nem será em vão.

O apoio dos amigos foi essencial para a realização desse trabalho. Certa vez me disseram que ninguém faz amizade na pós-graduação e fico muito feliz por pessoas como Raquel Santos, Welenilton Júnior e Ramon Aquino terem aparecido na minha vida. Vocês tornaram muito mais leves os dois últimos anos e quero manter a amizade de vocês por toda a minha vida.

Não poderia deixar de agradecer aos meus amigos de laboratório Evelle Duarte, Thiago Simões, Émerson Felipe, Janderson Costa, Ítalo Araújo e André Ribeiro que me acolheram de braços abertos durante a realização dos meus experimentos. Um agradecimento especial a Émerson por toda a troca de conhecimento, pelo incentivo e motivação diária. Pelos momentos de descontração e brincadeiras. Você é uma pessoa incrível, não mede esforço para ajudar o próximo e não guarda conhecimento só para si. Obrigada por tudo.

Agradeço ao meu orientador Luciano Costa por todo o direcionamento dado ao longo desse trabalho, todas as dicas e orientações levarei adiante na minha jornada profissional. Agradeço ao meu coorientador Jorge Cavalcanti pelo apoio prestado assim que cheguei ao Recife e ao Departamento de Engenharia Química.

A todas as pessoas que torceram por mim e me auxiliaram de alguma maneira ao longo desses dois anos, muito obrigada. Que Deus retribua as boas ações e carinho de todos vocês. Por fim, agradeço a FACEPE pelo investimento nesse projeto de pesquisa.

RESUMO

Mais de 2 bilhões de pessoas vivem em países com alto estresse hídrico. Uma alternativa para melhorar a gestão hídrica é tratar efluentes para reutilizar a água. Dentre diversas formas de tratamento de efluentes, destaca-se a fotocatalise heterogênea, que consiste em um tipo de processos oxidativos avançados (POA), que gera radicais hidroxilas a partir de um semicondutor exposto a uma fonte de irradiação ($h\nu$). A combinação de nanopartículas (NPs) de prata (Ag) com óxidos metálicos, promove uma maior atividade fotocatalítica devido ao efeito plasmônico deste metal. Este trabalho visou a construção de um sistema composto por placas de latão recobertas com NPs de óxido de zinco e prata. A técnica de *washcoating* foi utilizada para recobrir as placas calcinadas com NPs de ZnO até atingir 40 mg. A síntese do catalisador, investigou o efeito da concentração de solução precursora das NPs Ag (0,10 mM, 0,25 mM e 0,40 mM) e o tratamento pós ancoragem da prata sobre o ZnO (calcinação, ativação das NPs com fonte ultravioleta (UV) e calcinação seguido de ativação). A avaliação destes materiais foi realizada sob condições iniciais de fotodegradação de solução 25 mg.L⁻¹ de corante têxtil *reactive black 5* (RB5). Nestas condições, o sistema composto de uma solução precursora de NPs Ag de 25 mM, com ativação da Ag sob fonte UV, obteve cerca de 95% de remoção do corante RB5 com apenas 90 minutos de exposição à radiação UVA/UVB. Com este material, foi realizado o estudo do efeito do pH do corante RB5 (4, 7 e 10); da concentração inicial do RB5 (25 mg.L⁻¹, 40 mg.L⁻¹ e 55 mg.L⁻¹); da fonte de radiação (UVA/UVB, visível e solar); do tipo de corante: (RB5 e Vermelho Reativo 83, estudados individualmente e sob as melhores condições obtidas anteriormente). Por último, foram realizados ensaios para verificação a cinética reacional e um teste de reúso do sistema. Os melhores resultados da eficiência fotocatalítica para o RB5 apontaram uma remoção de 95,7% sob as condições de pH 7, concentração 25 mg.L⁻¹ e sob fonte de radiação *Sunlight* (UVA/UVB) para o grupo cromóforo ($\lambda=598\text{nm}$) e redução da absorbância dos picos aromáticos, em 229 nm de 74,9%, e em 258 nm de 82,7%. Ensaios de reciclo mostrou atividade fotocatalítica de 92% após 5 ciclos. Além disso, verificou-se que a impregnação de NPs de Ag ao ZnO imobilizado aumentou a velocidade da reação de fotodegradação do corante RB5 em 76,2%. Dessa forma, o uso combinado de NPs de Ag ao ZnO proporciona em um fotocatalisador de melhor desempenho fotocatalítico do que usando apenas ZnO.

Palavras-chave: catalisador suportado; corante têxtil; efeito plasmônico; fotocatalise heterogênea; nanopartículas metálicas; processos oxidativos avançados.

ABSTRACT

More than 2 billion people live in countries with high water stress. One alternative to improve water management is to treat effluents to reuse the water. Among several ways to treat effluents, heterogeneous photocatalysis stands out, which consists of a type of advanced oxidative processes (AOP) that generates hydroxyl radicals from a semiconductor exposed to an irradiation source ($h\nu$). The combination of silver (Ag) nanoparticles (NPs) with metal oxides, promotes a higher photocatalytic activity due to the plasmonic effect of this metal. This work aimed to build a system composed of brass plates coated with zinc and silver oxide NPs. The washcoating technique was used to coat the calcined plates with ZnO NPs up to 40 mg. The synthesis of the catalyst, investigated the effect of the concentration of the Ag NPs precursor solution (0.10 mM, 0.25 mM and 0.40 mM) and the post-anchoring treatment of silver on ZnO (calcination, activation of the NPs with an ultraviolet (UV) source and calcination followed by activation). The evaluation of these materials was performed under initial conditions of photodegradation of 25 mg.L⁻¹ solution of reactive black 5 (RB5) textile dye. Under these conditions, the system composed of a 25 mM Ag NPs precursor solution, with activation of Ag under UV source, obtained about 95% removal of RB5 dye with only 90 minutes of exposure to UVA/UVB radiation. With this material, we studied the effect of the pH of the RB5 dye (4, 7 and 10); the initial RB5 concentration (25 mg.L⁻¹, 40 mg.L⁻¹ and 55 mg.L⁻¹); the source of radiation (UVA/UVB, visible and solar); the type of dye: (RB5 and Reactive Red 83, studied individually and under the best conditions obtained previously). Finally, tests were performed to verify the reaction kinetics and a reuse test of the system. The best photocatalytic efficiency results for RB5 showed a removal of 95.7% under the conditions of pH 7, concentration 25 mg.L⁻¹ and under Sunlight (UVA/UVB) radiation source for the chromophore group ($\lambda=598$ nm) and absorbance reduction of the aromatic peaks at 229 nm of 74.9%, and at 258 nm of 82.7%. Recycling assays showed photocatalytic activity of 92% after 5 cycles. Furthermore, it was found that impregnation of Ag NPs to the immobilized ZnO increased the speed of the photodegradation reaction of RB5 dye by 76.2%. Thus, the combined use of Ag NPs to ZnO provides in a photocatalyst of better photocatalytic performance than using ZnO alone.

Keywords: advanced oxidative processes; catalyst supported; heterogeneous photocatalysis; metallic nanoparticles; plasmonic effect textile dye.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Sistema de tratamento de efluentes têxteis	22
Figura 2 -	Tipos de processos oxidativos avançados (POA).	23
Figura 3 -	Vantagens e desvantagens dos POA	24
Figura 4 -	Processo fotocatalítico atuando no fotocatalisador semiconductor	25
Figura 5 -	Níveis energéticos dos materiais (a) condutores (metais), (b) semicondutores e (c) isolantes	27
Figura 6 -	Metodologia geral da dissertação	39
Figura 7 -	Etapas de preparação das placas de latão	41
Figura 8 -	Imobilização das placas de latão.	42
Figura 9 -	Síntese de NPs de Ag e impregnação com a placa de latão calcinada e imobilizada com ZnO.	43
Figura 10 -	Reator de fotodegradação do corante RB5 sob luz artificial.	44
Figura 11 -	Difratogramas de Raios X para os fotocatalisadores: a) LSC, b) LC, c) ZnO-LC, d) Ag-ZnO-LC (0,40 mM de Ag).	47
Figura 12 -	Difratogramas de Raios X para os fotocatalisadores: a) Calc-Ag-ZnO-LC (0,25 mM) e b) Ag-ZnO-LC (0,25 mM).	48
Figura 13 -	Difratogramas de Raios X para o fotocatalisador Calc-Ag-ZnO-LC (impregnação de 0,25 mM de Ag): a) antes da reação de fotodegradação do corante RB5 e b) após a reação de fotodegradação do corante RB5.	49
Figura 14 -	Espectros de absorção das NPs de Ag (concentrações 0,10 mM, 0,25 mM e 0,40 mM) que foram depositadas nos fotocatalisadores a) Luz-Ag-ZnO-LC, b) Calc-Ag-ZnO-LC e c) Luz-Calc-Ag-ZnO-LC.	51
Figura 15 -	Efeito da concentração de NPs de Ag 0,10 mM, 0,25 mM e 0,40 mM na degradação (%) de corante RB5 ao longo de 180 min de reação fotocatalítica, concentração inicial de corante 25 mg.L ⁻¹ , pH neutro, fonte Sunlight (UVA/UVB).	52
Figura 16 -	Efeito da ativação das NPs de Ag por 1 hora em fonte Sunlight (UVA/UVB) na degradação (%) do corante RB5 ao longo de 180 min de reação fotocatalítica na mesma radiação, concentração inicial de corante 25 mg.L ⁻¹ , pH neutro e concentração de NPs de Ag 0,25 mM.	55

Figura 17 -	Redução da prata após ativação de fonte de irradiação.	56
Figura 18 -	Efeito da calcinação 400°C/2h após a impregnação de 25 mM de NPs de Ag na degradação (%) de RB5 ao longo de 180 min de reação fotocatalítica, concentração inicial do corante de 25mg.L ⁻¹ , pH neutro, fonte de radiação Sunlight (UVA/UVB).	57
Figura 19 -	Fotodegradação do corante RB5 em 180 min de reação fotocatalítica, concentração inicial de corante 25 mg.L ⁻¹ , em fonte de radiação Sunlight (UVA/UVB) em a) pH 4, b) em pH 7 e c) pH 10.	58
Figura 20 -	Espectro de absorção do RB5 nas condições: a) LSC pH 4, b) LSC pH 7, c) LSC pH 10, d) LC pH 4, e) LC pH 7, f) LC pH 10, em 180 min de reação fotocatalítica, concentração inicial de corante 25 mg.L ⁻¹ , em fonte de radiação Sunlight (UVA/UVB).	61
Figura 20 -	Espectro de absorção do RB5 em g) ZnO-LC pH 4, h) ZnO-LC pH 7, i) ZnO-LC pH 10, j) Ag-ZnO-LC pH 4, k) Ag-ZnO-LC pH 7, l) Ag-ZnO-LC pH 10, em 180 min de reação fotocatalítica, concentração inicial de corante 25 mg.L ⁻¹ , em fonte de radiação Sunlight (UVA/UVB).	62
Figura 21 -	Placa de LSC a) antes e b) após a reação de fotodegradação sob pH=4.	63
Figura 22-	a) Fotodegradação do RB5 em 180 min de reação fotocatalítica, em pH=7 e em fonte de radiação Sunlight (UVA/UVB) para: a) Concentração inicial de 25 mg.L ⁻¹ , b) Concentração inicial de 40 mg.L ⁻¹ e c) Concentração inicial de 55 mg.L ⁻¹ .	67
Figura 23 -	Espectros de absorção das diferentes fontes de radiação estudadas a) Sunlight (UVA/UVB), b) Visível, c) Solar, d) Fotólise, sob 180 min de reação fotocatalítica, concentração inicial de RB5 de 25 mg.L ⁻¹ de reação e pH = 7.	69
Figura 24 -	Espectro eletromagnético solar (adaptado).	71
Figura 25 -	Comparação de fótons gerados sob as radiações Sunlight, Visível, Solar (fração UVA/UVB) e Solar (fração visível).	73
Figura 26 -	a) Efeito do tipo de corante, b) Espectros de absorção do RB5 e c) Espectros de absorção do vermelho direto 83, 180 min de reação fotocatalítica, corantes em pH neutro, concentração 25 mg.L ⁻¹ e fonte	75

de radiação *Sunlight* (UVA/UVB).

- Figura 27 - Comparação da coloração das soluções antes e após reação fotocatalítica dos corantes a) corante vermelho direto 83 e b) Reactive Black 5, sob concentração de inicial de corante 25 mg.L^{-1} , pH 7, fonte *Sunlight* (UVA/UVB) por 180 min de reação fotocatalítica. 76
- Figura 28 - Ciclos de reuso do fotocatalisador Ag-ZnO-Latão na degradação do RB5 ao longo de 180 min de reação fotocatalítica, pH = 7, concentração inicial de corante 25 mg.L^{-1} sob radiação *sunlight*. 77
- Figura 29 - Cinética de degradação do RB5 sob os fotocatalisadores Ag-ZnO-LC e ZnO-LC. 78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Principais processos oxidativos avançados e suas classificações.	24
Tabela 2 -	Propriedades físicas do latão de liga 260.	31
Tabela 3 -	Influência da adição de NP de Ag na degradação de poluentes.	36
Tabela 4 -	Resumo de artigos que fizeram modelagem cinética de Langmuir-Hinshelwood na fotodegradação de corantes.	38
Tabela 5 -	Codificação e descrição dos ensaios fotocatalíticos realizados.	45
Tabela 6 -	Ângulos e planos de difração para os óxidos de cobre e zinco presente no fotocatalisador Ag-ZnO-LC antes e após a calcinação.	49
Tabela 7 -	Ângulos e planos de difração para os óxidos de cobre e zinco presente no fotocatalisador Ag-ZnO-LC antes e após uma reação de fotodegradação do RB5.	50
Tabela 8 -	Degradação % de corante RB5 em 120 min de reação, concentração inicial de corante 25 mg.L ⁻¹ , pH neutro, sob fonte Sunlight (UVA/UVB), nas concentrações de NPs de Ag 0,10 mM, 0,25 mM e 0,40 mM.	53
Tabela 9 -	Remoção (%) do RB5 nos pH 4, 7 e 10 após a reação fotocatalítica.	59
Tabela 10 -	Degradação do RB5 após 3 horas de reação utilizando diferentes fotocatalisadores e pH.	64
Tabela 11 -	Concentração de Zn ²⁺ e Cu ²⁺ nas soluções de RB5 após os ensaios fotocatalíticos.	65
Tabela 12 -	Efeito da concentração inicial de RB5 na degradação fotocatalítica, 180 min de reação, pH=7 e fonte de radiação Sunlight (UVA/UVB).	68
Tabela 13 -	Percentual de degradação em função da fonte de radiação.	70
Tabela 14 -	Propriedades dos corantes RB5 e vermelho direto 83.	74
Tabela 15 -	Comparação da velocidade de degradação de corantes sob ZnO e Ag-ZnO.	79

LISTA DE SIGLAS

ABNT	ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS
ANA	AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS
Ag	PRATA
Au	OURO
BC	BANDA DE CONDUÇÃO
BV	BANDA DE VALÊNCIA
Cu	COBRE
DQO	DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO
DRX	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X
ETE	ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES
LC	LATÃO CALCINADO
L-H	LANGMUIR – HINSHELWOOD
LSC	LATÃO SEM CALCINAR
$h\nu$	IRRADIAÇÃO
Mn	MANGANÊS
NP	NANOPARTÍCULA
$\cdot\text{OH}$	RADICAL HIDROXILA
ONU	ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS
POA	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS
RB5	REACTIVE BLACK 5
UV	ULTRAVIOLETA
UV-VIS	ULTRAVIOLETA-VISÍVEL
TiO ₂	DIÓXIDO DE TITÂNIO
Zn	ZINCO
ZnO	ÓXIDO DE ZINCO

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO DA LITERATURA	18
2.1	CRISE HÍDRICA	18
2.2	INDÚSTRIA TÊXTIL MERCADO	19
2.3	CONTAMINAÇÃO CAUSADA PELA INDÚSTRIA TÊXTIL	20
2.4	TRATAMENTO PADRÃO DE EFLUENTES TÊXTEIS	21
2.5	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	22
2.5.1	POA heterogêneo	25
2.6	FOTOCATALISADORES HETEROGÊNEOS	27
2.6.1	Fotocatalisadores imobilizados em substrato	28
2.7	O LATÃO COMO SUPORTE PARA O ÓXIDO DE ZINCO	30
2.8	ÓXIDO DE ZINCO - SEMICONDUTOR PARA FOTOCATÁLISE	31
2.9	IMPREGNAÇÃO DE METAIS SEMICONDUTORES	33
2.10	NANOPARTÍCULAS DE PRATA	35
2.11	ESTUDO CINÉTICO	37
3	METODOLOGIA	39
3.1	SÍNTESE DE FOTOCATALISADORES DE PRATA SOBRE ÓXIDO DE ZINCO	39
3.1.1	Caracterizações	40
3.1.1.1	Difratometria de raios X	40
3.1.1.2	Espectrofotometria ultravioleta-visível	40
3.1.1.3	Absorção atômica	41
3.1.2	Tratamento das placas de latão	41
3.1.3	Síntese e impregnação de nanopartículas de prata	42
3.1.4	Reator e ensaios fotocatalíticos	43
3.2	ESTUDO DO EFEITO DAS VARIÁVEIS DE FOTODEGRADAÇÃO	45
3.3	TESTE DE REÚSO	46
3.4	ESTUDO CINÉTICO	46
4	RESULTADOS	47

4.1	SÍNTESE DE FOTOCATALISADORES DE PRATA SOBRE ÓXIDO DE ZINCO	47
4.1.1	Caracterizações	47
4.1.1.1	Difratometria de Raios X	47
4.1.1.2	Espectrofotometria ultravioleta-visível	50
4.1.2	Efeito da concentração de NP de Ag	52
4.1.3	Efeito da ativação das NPs de Ag sob radiação UV	54
4.1.4	Efeito da calcinação após a impregnação de Ag nas placas de latão recobertas por ZnO	56
4.2	EFEITO DAS VARIÁVEIS DE FOTODEGRADAÇÃO	58
4.2.1	Efeito do pH	58
4.2.2	Efeito da superfície	60
4.2.3	Efeito da concentração inicial de corante	66
4.2.4	Efeito da fonte de radiação	68
4.2.5	Efeito do tipo de corante	74
4.3	TESTE DE REÚSO	77
4.4	ESTUDO CINÉTICO	78
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	80
5.1	CONCLUSÃO	80
5.2	SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS	80
	REFERÊNCIAS	82
	APÊNDICE A - ESPECTROS DE VARREDURA DO CORANTE RB5 E CURVA ANALÍTICA	104
	APÊNDICE B - ESPECTROS DE ABSORÇÃO DO RB5 PARA EFEITO DO PH	105
	APÊNDICE C - ESPECTROS DE ABSORÇÃO DO RB5 PARA EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL	106
	ANEXO A – ESPECTRO DA FONTE SUNLIGHT (UVA/UVB)	107
	ANEXO B – ESPECTRO DA FONTE VISÍVEL	108

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos 100 anos, a população mundial triplicou e o consumo de água aumentou seis vezes. Em 2015 passou-se de 7,3 bilhões de seres humanos, em 2050 serão mais de 9 bilhões. Em muitas regiões do mundo o consumo per capita de água chega até a 1.000 litros por dia. Os padrões de consumo devido ao desenvolvimento urbano causaram o aumento no consumo de água (CIRILO, 2015).

Segundo a Agência Nacional de Águas (ANA, 2015) a crise hídrica que vem mais severa, ano após ano, em várias regiões do Brasil deve trazer um aprendizado sobre o aperfeiçoamento da gestão dos recursos hídricos para enfrentar os eventos críticos e frequentes da falta de água. Uma estratégia para aprimorar a gestão é prevenir a poluição, tratar efluentes e resíduos e remediar a poluição hídrica.

Um dos grandes problemas dos países desenvolvidos e subdesenvolvidos é a contaminação dos recursos hídricos. A água é uma necessidade básica dos seres vivos, portanto deve ser disponível em boa qualidade. Dentre os processos industriais cita-se as indústrias têxteis como fonte de contaminação devido à grande geração de efluentes com elevada carga poluente. A tendência atual é reduzir o consumo da água e aumentar seu uso no processo produtivo (FREIRE *et al.* 2018). Neste contexto, segundo Inagakia e seus colaboradores (2015), a área têxtil é um dos setores industriais que mais contribui para a contaminação de águas naturais no planeta, por envolver grande quantidade de água em quase todas as suas operações.

A depender do processo, os efluentes da indústria têxtil podem conter corantes sintéticos, dispersantes, bases, ácidos, detergentes, sais, oxidantes, surfactantes, compostos inibidores, graxa e óleo, compostos tóxicos, e outros compostos formadores de sais (HAYAT *et al.* 2015). A estrutura complexa da molécula de corante é responsável pela sua dificuldade de remoção pelos métodos de tratamento tradicionais (PAI; KINI; SELVARAJ, 2019). Alternativamente, alguns tratamentos podem ser utilizados para tal finalidade, como é o caso dos processos oxidativos avançados (POA). Os POA utilizam a geração de espécies altamente oxidantes, em geral radicais hidroxila, para promover uma degradação mais efetiva do poluente a ser tratado (BRITO; MARINHO SILVA, 2012). É uma tecnologia utilizada para descontaminar água e degradar micropoluentes recalcitrantes (HINCE, 2018). Os POA têm sido utilizados como uma opção alternativa e eficaz para o tratamento de águas residuais industriais, especialmente no caso de compostos não biodegradáveis. Os compostos presentes nos efluentes podem ser oxidados para espécies mais simples ou podem ser completamente

mineralizados, formando CO_2 e H_2O , por meio de uma fotocatalise homogênea ou heterogênea (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017).

Nanomateriais aplicados a fotocatalise heterogênea, tais como as nanopartículas dos óxidos metálicos CeO_2 , CuO , ZnO , NiO , Mn_3O_4 e SnO_2 , têm mostrado elevada eficiência para degradar corantes têxteis devido as suas propriedades eletrônicas, de tamanho e de forma. Dentre esses óxidos, o óxido de zinco (ZnO) vem se destacando devido suas potenciais propriedades químicas, ópticas, mecânicas, eletrônicas e magnéticas (GNANASEKARAN *et al.* 2017). Entretanto, o ZnO é considerado um bom material semicondutor para aplicações fotocatalíticas, devido à sua estabilidade ambiental e baixo custo quando comparado com outros óxidos metálicos (SARAVANAN *et al.* 2013). Porém, o semicondutor ZnO é fotoativado apenas na região do ultravioleta que corresponde a apenas 5% do espectro solar (que impossibilita a absorção da radiação solar na faixa do visível, que corresponde a 45% do espectro solar), estando sujeito a alta taxa de recombinação e a fotocorrosão (YASHNI *et al.* 2020).

Para diminuir estas limitações, nanopartículas metálicas de ouro (MATAMOROS-AMBROCIO *et al.* 2018), platina (ZHANG *et al.* 2016) e prata (PERMIAKOV *et al.* 2018) podem ser impregnadas na superfície de semicondutores, como o ZnO , para formar um novo material de maior potencial fotocatalítico. A adição de nanopartículas de Ag ao semicondutor ZnO , promove uma maior atividade fotocatalítica sob irradiação visível, devido ao efeito plasmônico da prata, potencializando a capacidade de remoção de poluentes (SANTOS *et al.* 2019). Vários autores adicionaram Ag ao ZnO para obter melhores resultados de fotodegradação (ABDELSAMAD *et al.* 2018; TEKIN *et al.* 2019; MENDOZA-MENDOZA *et al.* 2018). Ademais, a heteroestrutura formada por um semicondutor e partículas de prata minimiza o processo de recombinação e prolonga a vida útil dos elétrons foto gerados (PENG; ZHANG; LIU, 2019).

A incorporação de prata ao ZnO melhorou consideravelmente a atividade fotocatalítica na remoção dos corantes têxteis azo laranja reativo 122, vermelho reativo 195 e amarelo reativo 145 (ABDELSAMAD *et al.* 2018). Singh e colaboradores (2017) compararam algumas características na superfície do ZnO antes da dopagem com Ag. Eles verificaram o crescimento do cristalino de 46,67 nm para 54,80 nm, observando um aumento da eficiência da degradação do corante azul de metileno de 96,8 para 98,7% e de 82,1 para 97,4% para o corante azul brilhante.

Dessa forma, o objetivo geral deste trabalho consiste em estudar a capacidade fotocatalítica de placas de latão suportada com óxido de zinco e impregnada com nanopartículas de prata para fotodegradar corante têxtil RB5. Para isto, são propostos os seguintes objetivos específicos:

- Produzir óxidos de ZnO e CuO na superfície de latão via tratamento térmico;
- Sintetizar em diferentes concentrações nanopartículas de prata sobre as placas de latão, estudar a ativação destes sistemas sob radiação ultravioleta (UV) e tratamento térmico;
- Caracterizar os sistemas sintetizados por DRX e as nanopartículas de prata por espectroscopia UV-VIS;
- Estudar parâmetros de preparo de fotocatalisadores: concentração de nanopartículas de prata; ativação das NP de Ag sob a fonte de radiação UV; calcinação após a impregnação de Ag nas placas de latão recobertas por ZnO e a fotodegradação do corante RB5;
- Estudar o efeito das variáveis da fotodegradação do RB5: pH: 4, 7 e 10 da solução de corante; tipo de superfície (latão sem calcinar, latão calcinado, latão calcinado e recoberto por ZnO e latão calcinado, recoberto por ZnO e impregnado por NPs de Ag); concentração inicial da solução de corante RB5 (25, 40 e 55 mg.L⁻¹); fonte de radiação (*sunlight* 300 W, visível e luz solar);
- Observar a eficiência do fotocatalisador escolhido na fotodegradação de outro tipo de corante, o vermelho direto 83;
- Executar testes de reúso do fotocatalisador estruturado diante da melhor condição de reação fotocatalítica;
- Realizar o estudo cinético considerando as melhores condições operacionais para o sistema mais eficiente dentre os testados.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Após expostos os objetivos desse trabalho, se faz necessário aprofundar alguns conceitos por meio de uma revisão da literatura. Abordando desde questões sobre a disponibilidade de água, tratamentos de efluentes têxteis, impregnação de metais semicondutores e nanopartículas de prata.

2.1 CRISE HÍDRICA

A água no nosso planeta apresenta um volume praticamente constante. A água doce que é a utilizada pelos seres humanos é um bem natural renovável, porém sofre variações de volume a depender de mudanças climáticas. Esta se faz presente em 0,3% em reservatórios superficiais, 30% no subsolo e 70% nas geleiras. A disponibilidade da água tem sofrido alterações devido aos impactos ambientais, um exemplo é o aquecimento global que está derretendo as geleiras e reduzindo água de excelente qualidade. A água doce está distribuída de forma desigual no planeta tanto entre os tipos de mananciais quanto entre as regiões (AUGUSTO *et al.* 2012).

A escassez hídrica tem provocado o que se conhece hoje como crise da água, estresse hídrico ou crise hídrica. Esta última já é considerada uma questão séria, posta e suas consequências podem se tornar ainda mais sérias. Dos Estados Unidos da América ao Brasil (com destaque para o Estado de São Paulo, que, desde 2014, amarga uma das maiores crises hídricas), da África ao Oriente Médio e também na Europa, os países enfrentam o problema da falta de água para abastecimento da sua população em diversas regiões (NOSCHANG; SCHELEDER, 2018).

O acesso à água e ao saneamento é reconhecido internacionalmente como um direito humano. Mesmo assim mais de 2 bilhões de pessoas vivem em países com alto estresse hídrico e cerca de 4 bilhões de pessoas sofrem com escassez severa de água durante pelo menos um mês do ano. Os níveis de escassez continuarão aumentando à medida que a demanda por água cresce e os efeitos das mudanças climáticas se intensificam (UNESCO, 2019).

A região nordeste do Brasil é reconhecida historicamente como a área mais propensa a longos períodos de estiagem, fenômeno este responsável por infortúnios que afetam o meio ambiente e a sociedade. Sua ocorrência é, em suma, caracterizada pelo atraso na precipitação das chuvas ou pela sua ocorrência abaixo do valor mínimo necessário à sobrevivência do

ecossistema e é provocada tanto por fatores climáticos (latitude, altitude, continentalidade e maritimidade, massas de ar e correntes marítimas), como por fatores antrópicos (desmatamento e emissão de gases causadores do efeito estufa) (NORTHEAST, 2016).

Entre 2013 e 2016, o Nordeste registrou 83% dos 5.154 eventos de secas contabilizadas no Brasil, que prejudicam a oferta de água para abastecimento público e para setores que dependem de água para realizarem atividades econômicas, como geração hidrelétrica, irrigação, produção industrial e navegação. De 2003 a 2016, as secas e estiagens levaram 2.783 municípios a decretarem Situação de Emergência (SE) ou Estado de Calamidade Pública (ECP), sendo que 1.409 cidades do Nordeste (78,5% da região) tiveram que declarar SE ou ECP. Destes municípios, aproximadamente metade decretou emergência ou calamidade pelo menos uma vez em sete anos diferentes (ANA, 2017). Dentre as indústrias com maior consumo de água, destaca-se o setor têxtil. Esta tem grande importância econômica no Nordeste, principalmente no agreste pernambucano.

2.2 INDÚSTRIA TÊXTEL MERCADO

A indústria têxtil brasileira é a quinta maior do mundo e a quarta maior em confecção. O país é o quarto maior produtor e terceiro maior consumidor de *jeans* do mundo, segmento representado por tecelagens nacionais centenárias, corresponsáveis pelo reconhecimento internacional do Brasil no ramo de *jeanswear*. Com grandes investimentos na produção de fibras químicas, o setor também é um importante produtor de tecidos sintéticos, fabricados com matéria-prima nacional e importada ((CNI), 2017).

Segundo a Associação Brasileira de Indústria têxtil e de confecção (ABIT, 2018) o faturamento do setor têxtil para o ano de 2017 foi de US\$ 51,58 bilhões, com 8,9 bilhões de peças de confecção média produzida, empregando diretamente 1,5 milhão de pessoas e indiretamente mais de 8 milhões. No país tem 27,5 mil empresas registradas, sendo esse ramo industrial o segundo maior empregador na indústria de transformação.

Na região nordeste do Brasil a indústria têxtil apresentou durante o ano de 2017 um faturamento de R\$ 28,3 bilhões, representando 17% do total do país (DANTAS, 2018). Pernambuco tem um papel de destaque no setor têxtil. Ao longo de 2017 o estado registrou um faturamento de R\$ 4,9 bilhões, representando 3% do total brasileiro (DANTAS, 2018).

O polo de confecções do agreste de Pernambuco é formado pelas cidades de 13 municípios, com destaque para as cidades de Santa Cruz do Capibaribe, Toritama e Caruaru.

Produz cerca de 60 milhões de peças de vestuário por mês, que correspondem a 15% da produção da indústria brasileira de vestuário. É o segundo maior polo de confecções do Brasil, composto por cerca de 20 mil empresas que processam juntas cerca de 210 mil toneladas de tecido por ano (SEBRAE, 2013). Há uma grande preocupação com a contaminação dos rios e mananciais do agreste pernambucano que são gerados pelo lançamento de efluentes pelas lavanderias têxteis da região.

2.3 CONTAMINAÇÃO CAUSADA PELA INDÚSTRIA TÊXTIL

O setor têxtil é um dos segmentos industriais mais poluidores das águas superficiais por consumir elevadas quantidades de água e produtos químicos em seus processos de transformação, que posteriormente são convertidos em efluentes. Os reagentes químicos utilizados são bastante diversificados na composição química, variando dos compostos inorgânicos aos polímeros e produtos orgânicos. Os efluentes têxteis são caracterizados por altas concentrações de matéria orgânica associada à elevada toxicidade, causada pela presença de corantes, surfactantes, sólidos suspensos e compostos organoclorados (LÓPEZ CISNEROS; GUTARRA ESPINOZA; LITTER, 2002).

Quando a indústria têxtil libera seu efluente sem tratamento diretamente nas águas superficiais pode ocasionar uma rápida depleção de oxigênio dissolvido no meio aquático e causar grandes danos ambientais (RAMASANY; AHMED; KARTHIK, 2012). Corantes lançados em corpos hídricos impedem a penetração da luz solar em camadas mais profundas do meio, o que proporciona a perturbação da atividade fotossintética ocasionando a redução da qualidade da água, reduzindo a solubilidade de oxigênio e causando efeitos tóxicos agudos na flora e fauna aquáticas. A grande maioria dos corantes despejados nos mananciais são considerados carcinogênicos ou mutagênicos aos seres humanos e as demais formas de vida (ŞUTEU *et al.* 2009; ZAHARIA *et al.* 2009).

O estudo de Abreu e colaboradores (2008) demonstrou que as empresas têxteis só se preocupam com investimento em questões ambientais por temerem multas em seus estabelecimentos. Deste modo, é necessário que fiscalizações sejam mais efetivas e frequentes para promover um descarte adequado dos efluentes pela indústria, evitando a poluição de rios, águas subterrâneas, solo e da contaminação dos seres vivos com um todo.

2.4 TRATAMENTO PADRÃO DE EFLUENTES TÊXTEIS

As principais resoluções brasileiras sobre o tratamento de efluentes no Brasil são as resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 357 e nº 430. A primeira delas classifica as águas, determina os padrões de qualidade da água e limita a quantidade de nitrogênio, fósforo e outras substâncias no corpo receptor (BRASIL, 2005). Já a Resolução nº430 determina valores máximos que um poluente pode chegar a um corpo receptor sem comprometer a qualidade da água e dos seus usos, também define e limita o valor de toxicidade (BRASIL, 2011). Antes dos efluentes serem lançados nos corpos receptores, deve-se analisar se essas águas residuais estão no padrão exigido pela legislação.

Os efluentes têxteis diferem dos demais efluentes industriais por serem altamente coloridos, isso ocorre pela alta concentração de corantes que não se aderem totalmente aos tecidos nas etapas de tingimento. Eles também possuem grande quantidade de sólidos suspensos, pH é variável, temperatura elevada, grandes concentrações de demanda química de oxigênio (DQO) e presença considerável de metais pesados. Estes efluentes necessitam ser caracterizados para ser adotada a melhor forma de tratamento dos mesmos (FONSECA ARAUJO; YOKOYAMA; TEIXEIRA, 2006).

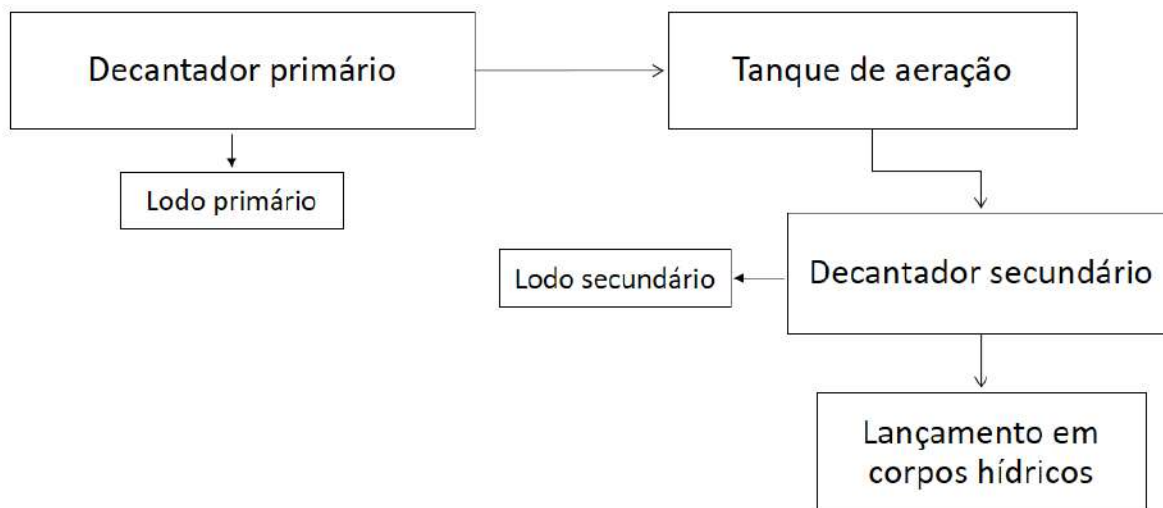
O tratamento de efluentes têxteis constitui as etapas de pré-tratamento seguido de tratamento primário e secundário. O pré-tratamento possui o objetivo de remover os sólidos em suspensão para evitar a abrasão nos equipamentos e tubulações e facilitar o transporte do líquido. O tratamento primário consiste na remoção de sólidos em suspensão que são passíveis de sedimentação em decantadores primários, neles os sólidos sedimentáveis são separados da fração líquida e as partículas se depositam no fundo do equipamento (CARVALHO *et al.* 2011).

Essa remoção de sólidos sedimentáveis ocorre através dos processos de coagulação e flotação. A coagulação consiste em adicionar o agente coagulante, no meio ao qual se deseja reduzir as forças que mantêm separadas, as partículas em suspensão. Já a floculação complementa esse processo pois aglomera as partículas formando flocos, que pela junção desses sedimentos, ganha peso e decanta ao fundo do tanque (CAMPOS; BRITO, 2014).

O tratamento secundário é realizado por via biológica fazendo uso dos lodos ativados que podem remover até 80% dos corantes. A desvantagem do uso é a formação de grandes quantidades de lodo, devido a grande quantidade de corante adsorvido, impossibilitando o seu reaproveitamento. A indústria têxtil brasileira utiliza basicamente os processos físico-químicos de precipitação-coagulação seguido de tratamento biológico com lodos ativados

(KUNZ *et al.* 2002). A Figura 1 possui um esquema geral do tratamento de efluentes aplicado pelas indústrias têxteis brasileiras.

Figura 1- Sistema de tratamento de efluentes têxteis.



Fonte: Queiroz *et al.* (2016).

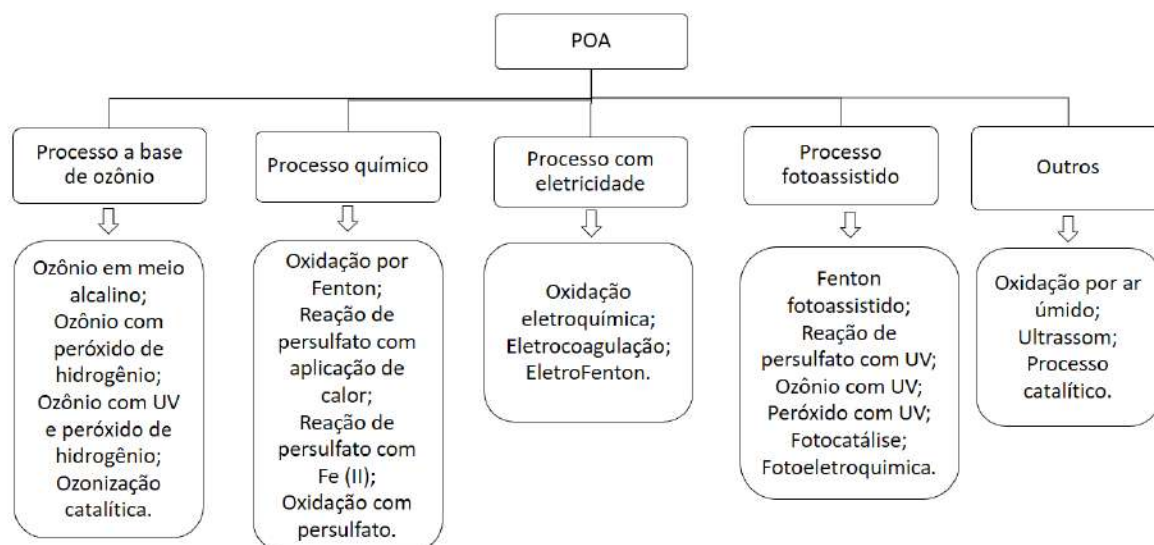
A Figura 1 mostra resumidamente o esquema mais geral de tratamento de efluentes têxteis usado no Brasil, destacam-se o uso dos tratamentos primário e secundário para que os efluentes possam ser lançados nos mananciais.

Tratamentos físico-químicos como adsorção, tratamento com ozônio, processos oxidativos avançados, osmose-reversa, micro e ultra filtração têm sido adotados para adequar os efluentes têxteis ao padrão de emissão exigido na legislação (RIZZO *et al.* 2019). A grande dificuldade do uso destes tratamentos em grande escala se dá aos elevados custos de implantação e manutenção comparados a outras tecnologias de tratamento (YANG *et al.* 2019). Uma forma alternativa de tratamento para estes efluentes é por meio dos processos oxidativos avançados.

2.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos oxidativos avançados (POA) são um conjunto de processos físico-químicos que utilizam reações de oxidação e redução para mineralizar compostos recalcitrantes que contaminam corpos hídricos e estão presentes nos efluentes. A Figura 2 apresenta como podem ser classificados os diversos processos oxidativos.

Figura 2 – Tipos de processos oxidativos avançados (POA).



Fonte: Gautam; Kumar; Lokhandwala (2019).

Nas últimas décadas os POA têm se destacado na pesquisa e desenvolvimento de tecnologias de tratamento de águas residuais, por se tratar de métodos eficientes que reduzem os impactos ambientais. São baseados na formação de radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$), que são formados de diferentes formas, sendo uma delas pela adição de um agente altamente oxidante. Devido à sua alta reatividade ($E^0 = 2,8 \text{ V}$), estas espécies oxidantes, podem reagir com uma grande variedade de classes de compostos promovendo sua total mineralização em compostos inócuos como CO_2 e água (ARAÚJO *et al.* 2016; NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Processos como foto-Fenton (DIAS *et al.* 2016), fotocatalise (OLIVEIRA, 2013), sonólise (HE *et al.* 2008), além das tecnologias de oxidação eletroquímica (LATHA; PARTHEEBAN; GANESAN, 2017) têm sido aplicados com êxito para a remoção ou a degradação de poluentes.

As tecnologias mais comuns usadas no tratamento de efluentes tratam da transferência de fase dos contaminantes, gerando um novo problema que é a disposição final dos resíduos. Os POA quando não mineralizam completamente os contaminantes, podem torná-los menos tóxicos e mais fáceis de serem removidos por outros processos, como os biológicos (COSTA; CANGERANA, 2016). Os POA ocorrem exclusivamente por via química onde se formam reações de oxidação-redução das espécies envolvidas, em que um oxidante sofre o processo de redução e recebe elétrons de uma espécie redutora que oxida perdendo elétrons (POLEZI, 2003).

Os POA podem ser classificados pela presença de duas fases distintas de catalisadores: os sólidos, classificados como heterogêneos ou em uma única fase conhecido como sistema

homogêneo. Os processos também podem ter ou não presença de radiação luminosa, definidos então como irradiados, com presença de luz visível e ultravioleta (UV), e não irradiados onde não ocorre a presença de uma fonte luminosa (COSTA; CANGERANA, 2016). A Tabela 1 apresenta a classificação dos POA:

Tabela 1-Principais processos oxidativos avançados e suas classificações.

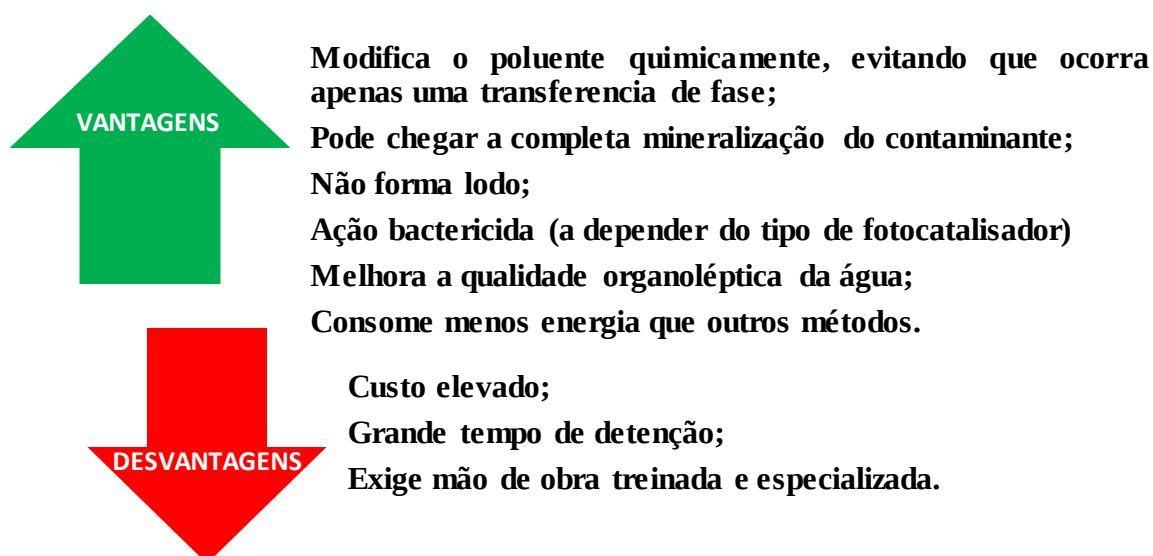
Processo	Homogêneos	Heterogêneos
Sistemas irradiados SC- Semicondutor (TiO ₂ , ZnO, etc)	O ₃ /hv H ₂ O ₂ /hv Feixe de elétrons Ultra-som H ₂ O ₂ /Ultra-som UV/Ultra-som Foto-Fenton	SC/O ₃ /hv SC/H ₂ O ₂ /hv M-SC/hv
Sistemas não irradiados	O ₃ /H ₂ O ₂ O ₃ H ₂ O ₂ H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	Eletro-Fenton

hv = fonte luminosa e M-SC = Metal-semicondutor.

Fonte: Costa; Cangerana (2016).

A Tabela 1 resume os processos que são classificados em sistemas irradiados e não irradiados e em processos homogêneos e heterogêneos. A aplicação de POA no tratamento de efluentes tem diversas vantagens, dentre elas a capacidade de degradar o contaminante e quando não o faz completamente, forma compostos menos tóxicos. A principal desvantagem desse método é o alto custo de aplicar POA em escala industrial. A Figura 3 resume as principais vantagens e desvantagens dessa metodologia.

Figura 3 - Vantagens e desvantagens dos POA.



Fonte: Polezzi (2003).

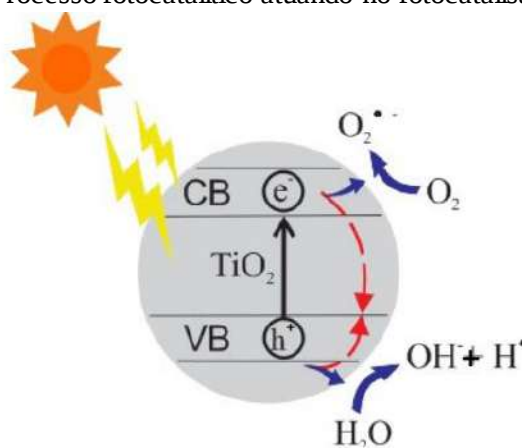
Como mostrado na Figura 3, os POA possuem muitas vantagens no tratamento de efluentes comparado ao tratamento tradicional. Desta forma, a facilidade de aplicações em maior escala dos processos heterogêneos deve ser mais explorada.

2.5.1 POA heterogêneo

Os processos heterogêneos são caracterizados pela introdução de uma forma catalítica em suspensão no meio reacional, ou seja, quando o catalisador se apresenta em uma fase distinta dos reagentes ou produtos. Estas espécies catalíticas podem ser óxidos de metais semicondutores, os quais pode-se citar o ZnO e o TiO_2 . Estas espécies possuem propriedades catalíticas que quando expostas à radiação apresentam um fluxo de elétrons entre duas regiões distintas: banda de condução (BC) e banda de valência (BV). Nesta última região os elétrons não possuem um movimento livre devido à baixa taxa de energia, já na banda de condução mais energética os elétrons podem percorrer as redes do cristal, gerando assim uma diferença de potencial, formando pares de elétrons-lacunas (NAVES, 2009).

Os POA fotoquímicos consistem em tecnologias simples e mais eficientes que os POA químicos, podendo desinfetar águas e destruir uma alta porcentagem dos poluentes presentes. A associação da irradiação com agentes oxidantes fortes como, peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ozônio (O_3) e catálise com dióxido de titânio (TiO_2), origina diversos tipos de POA fotoquímicos capazes de degradar ou destruir poluentes. A fotocatalise heterogênea é uma tecnologia de foto-indução que atua sobre o catalisador sólido (superfície e suspensão) semicondutor, geralmente o dióxido de titânio (TiO_2), sob irradiação UV ou luz visível, cujo processo pode ser visto na Figura 4 (ARAÚJO *et al.* 2016).

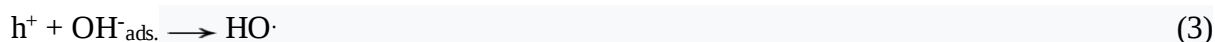
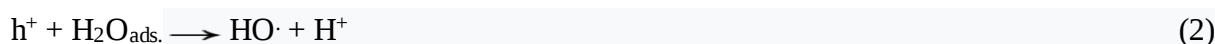
Figura 4 - Processo fotocatalítico atuando no fotocatalisador semicondutor.



Fonte: Araújo *et al.* (2016).

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semiconductor por luz solar ou artificial. Um semiconductor é caracterizado por BV e BC sendo a região entre elas chamada de “bandgap”. A absorção de fótons com energia igual ou superior à energia de “bandgap” resulta na promoção de um elétron da BV para a BC com geração concomitante de uma lacuna (h^+) na primeira delas. Estas lacunas mostram potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 V. Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais $HO\cdot$ a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semiconductor (Equações de 1 a 3), os quais podem subsequentemente oxidar o contaminante orgânico (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semiconductor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna o qual resulta na liberação de calor (Equação 4):



Em busca de estudar a degradação do corante têxtil azo vermelho reativo via oxidação fotocatalítica So e colaboradores (2002) aplicaram TiO_2 e H_2O_2 de maneira combinada em um fotorreator, sob radiação UV e temperatura ambiente. Foi verificado que a descoloração ocorreu em 20 minutos e a mineralização do corante em 90% foi obtida após 80 minutos. Soni Hiral e colaboradores (2015) utilizaram o TiO_2 nanocristalino com o objetivo de degradar o corante laranja de metila por fotocatalise sob irradiação UV. Utilizando 20 mg de catalisador foi possível atingir 90% de degradação das soluções de corante de 10 a 40 mg.L⁻¹.

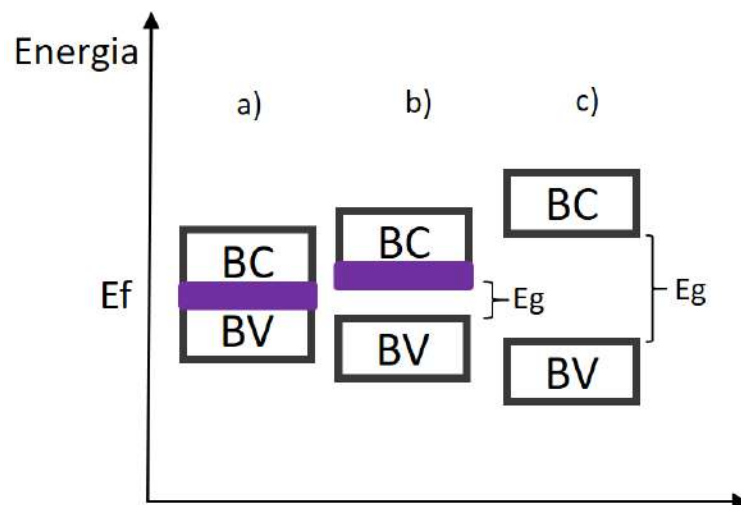
Dias e colaboradores (2018) utilizaram a fotocatalise heterogênea para tratar 800 mL de solução de corante Remazol preto B, sob concentração inicial de 25 mg.L⁻¹, em um reator anular, usando como catalisador TiO_2 na presença de H_2O_2 sob radiação UV. Na condição otimizada de 1,5 g.L⁻¹ de TiO_2 e 200 mM de H_2O_2 foi obtido aproximadamente 90% de degradação do corante em 60 minutos de reação.

2.6 FOTOCATALISADORES HETEROGÊNEOS

A condutividade dos materiais é explicada pela teoria de bandas. A BC possui orbitais de maior energia, a banda de valência BV está localizada abaixo da BV e possui orbitais de menor energia e com maior probabilidade de ocupação. O nível de energia entre as bandas BC e BV é chamado de banda proibida ou *band gap* (SUN *et al.* 2018). Próximo ao centro dessas bandas, ou seja, no meio da banda proibida encontra-se o nível de Fermi (E_f), que representa o nível de referência normalmente utilizado para a determinação da concentração de elétrons em cada faixa energética (CAVALCANTE; TAVOLARO, 2002).

Nos materiais condutores como os metais, os níveis energéticos entre a BV e a BC são muito próximos e ocorre a sobreposição das bandas com E_f localizado entre elas, os elétrons da BV conseguem atingir a BC. Geralmente, a BC encontra-se parcialmente ocupada e a BV não está completamente preenchida. A partir da ação do campo elétrico é possível transportar cargas. Nos isolantes E_f está dentro de um *band gap* largo muito distante das bordas de qualquer uma das bandas o que impede o transporte de carga. Os elétrons ficam isolados na BV cheia, sem mobilidade diante de um campo elétrico (BACCARO; GUTZ, 2018). Já nos semicondutores, a distância entre estas bandas é pequenas e o E_f está localizado muito próximo do centro do *band gap*. Níveis inferiores da BC são termicamente acessíveis para elétrons no topo da BV a temperatura ambiente ($\approx 298,15$ K), que após excitação transforma-se em transportadores de carga (BACCARO; GUTZ, 2018). A Figura 5 mostra a diferença entre condutor, semicondutor e isolante.

Figura 5 - Níveis energéticos dos materiais a) condutores (metais), b) semicondutores e c) isolantes.



Fonte: Baccaro; Gutz (2018).

Eg: Band Gap; BV: banda de valência; BC: banda de condução; E_f : nível de Fermi a 298,15 K; Sombreamento roxo aponta a presença de estados ocupados com capacidade de transporte de carga.

Quando um fóton incide sobre a superfície de um semicondutor com energia $h\nu$, igual ou maior à energia de *band gap* do semicondutor, um elétron (e^-) é promovido da BV para BC, gerando um buraco (h^+) na banda de valência. O elétron e o buraco podem recombinar-se, liberando a energia investida em forma de calor, ou reagir com aceptores e doadores de elétrons que estejam adsorvidos na superfície do semicondutor (HOFFMANN *et al.* 1995).

São mencionados na literatura diversos catalisadores semicondutores com essas características, tais como TiO_2 (GUO *et al.* 2019), ZnO (LIU *et al.* 2018), Fe_2O_3 (NOGUEIRA *et al.* 2017), kaolin (TUN *et al.* 2019), SiO_2 (DONG *et al.* 2019) e Al_2O_3 (BEATON *et al.* 2019). O óxido de titânio (TiO_2) é o primeiro e mais importante óxido binários de metais de transição que foram estudados no campo da fotocatalise. Este metal é caracterizado por apresentar estabilidade química e não solubilidade no meio aquoso, o que facilita o processo de separação após as reações desejadas. Embora o ZnO sofra fotocorrosão, sua atividade fotocatalítica é comparável ao TiO_2 . Além disso, este processo pode ser controlado pelo monitoramento de fatores operacionais, como pH, aditivos e crescimento de cristais de ZnO (GEMEAY; EL-HALWAGY, 2018).

O ZnO é um potencial semicondutor com bandgap em torno de 3,37 eV. Este semicondutor recebeu enorme atenção científica por suas promissoras aplicações em nanodispositivos optoeletrônicos (HU *et al.* 2017), nanogeradores piezoelétricos (LE; AHMADIPOUR; PUNG, 2020), células solares sensibilizadas a corantes (NUNES *et al.* 2020), biodispositivos (REDDY; DEVIKA; TU, 2014) e fotocatalisadores para degradação e eliminação de poluentes ambientais (WANG *et al.* 2008; CANTARELLA *et al.* 2018; JAMIL *et al.* 2019). Além do ZnO possuir a capacidade de degradar um alto número de produtos químicos recalcitrantes em fase gasosa (MERONI *et al.* 2020; CHEN *et al.* 2018) e líquida (GOUDARZI; MOUSAVI-KAMAZANI; SALAVATI-NIASARI, 2017; SHARMA; MEHTA; KANSAL, 2017), ele constitui uma forma barata de descontaminação comparada com outros métodos disponíveis. O ZnO tem se mostrado um bom substituto do TiO_2 por questões econômicas e por eficiência de fotodegradação (CHEN, 2007) e pode ser usado imobilizado em substrato

2.6.1 Fotocatalisadores imobilizados em substrato

Na busca de encontrar uma melhor eficiência fotocatalítica, os fotocatalisadores vêm sendo testados de diferentes maneiras: em suspensão (WETCHAKUN *et al.* 2018; WANG *et al.* 2019), imobilizado (GADGIL; KODIALBAIL, 2020; AISSANI *et al.* 2020) sobre um

substrato (CHAUHAN *et al.* 2019; BEN AMEUR *et al.* 2019) ou até mesmo por um substrato como fase ativa (WANG *et al.* 2020; TANKOV *et al.* 2020).

Os sistemas em suspensão apresentam a vantagem da elevada área de contato das partículas catalisadoras com o efluente quando comparados aos sistemas imobilizados. Entretanto, este tipo de processo tem a necessidade de etapas adicionais, como a separação do catalisador e do efluente residual após tratamento. Já, a imobilização do catalisador sobre um substrato permite uma fácil separação do fotocatalisador do efluente tratado, desta forma, reduzindo gastos do processo (KOOHESTANI; SADRNEZHAAD, 2015). Além disso, a imobilização constitui também uma forma de reduzir as perdas de inventário do fotocatalisador, podendo ser facilmente reutilizado. (BORGES *et al.* 2016). Em outras palavras, a aplicação de fotocatalisadores imobilizados em reatores tem como principal vantagem o funcionamento de forma contínua, visto que não é preciso separar as partículas catalisadoras e os suportes podem ser usados em vários ciclos (MANASSERO *et al.* 2017).

Os substratos mais estudados para impregnação de fotocatalisadores são polímeros (LÓPEZ-CALIXTO *et al.* 2019), sílica (MAUČEC *et al.* 2017), vidro (MUANGMORA *et al.* 2020) e as ligas metálicas como o latão (RAMIRE-SANCHEZ; APUL; SALEH, 2020; CHOU *et al.* 2017). Os fatores que mais influenciam para obter uma imobilização eficiente é a rugosidade do suporte e as características da suspensão. Os métodos de preparo de fotocatalisadores mais comuns são: revestimento por imersão em suspensão (LIU *et al.* 2017), pulverização por spray (KIM *et al.* 2019), sol-gel (WANG *et al.* 2017) e por deposição via eletrodeposição (SANS *et al.* 2018).

Pajootan e colaboradores (2017) imobilizaram o catalisador TiO_2 em placas de carbono (constituídas de nanotubos de carbono) com o objetivo de degradar três tipos de corantes vermelho ácido 14, azul ácido 92 e amarelo ácido 117 em um reator de fluxo contínuo. A imobilização foi realizada pelo método de evaporação do solvente. O método se mostrou bastante eficaz, pois as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) indicaram que não houve agregação das nanopartículas (NPs) de TiO_2 no substrato. Além disso, o fotocatalisador se mostrou bastante estável, pois após 16 ciclos de reações fotocatalíticas, não houve perda de atividade catalítica comprovando a aderência eficaz do TiO_2 no substrato carbonáceo.

Ebrahimi e colaboradores (2020) com o propósito de desenvolver novos materiais fotocatalisadores imobilizaram grafeno/ ZnO em placas de zinco para aplicações de fotocatalíticas. A imobilização deste material em placas de zinco foi realizada por oxidação eletrolítica no plasma, os resultados de MEV mostraram que as superfícies dos catalisadores

produzidos obtiveram morfologia de cratera e que menores tensões produziram menores tamanho de poros. A incorporação de grafeno formou estrutura de nanofolhas nos microporos do ZnO e aumentaram a área superficial do catalisador. Ensaios de corrosão apontaram que o catalisador produzido com $0,3 \text{ g.L}^{-1}$ de grafeno na estrutura do ZnO apresentou elevada estabilidade a corrosão e alta atividade fotocatalítica.

Silva e colaboradores (2021) prepararam suspensão de TiO_2 P-25 a 10% de sólidos, para imobilizar pela técnica de *washcoating* monólitos (diâmetro 16 mm) produzidos de liga latão calcinado para tratar corante RB5 em reator de fluxo contínuo. Os resultados de difratometria de raios X (DRX) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS) identificaram a formação de ZnO nos monólitos após a calcinação, também foi classificada a fase cristalina anatase do TiO_2 após a imobilização dos monólitos. O método de impregnação foi eficaz na produção de fotocatalisadores estáveis, pois após 5 ciclos de reuso foi verificado aderência de 77,5 % do TiO_2 no substrato.

2.7 O LATÃO COMO SUPORTE PARA O ÓXIDO DE ZINCO

O latão é uma liga metálica que contém cobre e zinco, onde o primeiro é o elemento principal. Este material é amplamente utilizado para tubulações, tubos, instrumentos musicais e caixa de cartucho para munição. O processo mais comum na fabricação de latão é a fundição (CAMPBELL, 1991). Variando as proporções dos dois materiais, é possível modificar suas propriedades físicas, obtendo latões mais duros ou mais macios. Latão é produzido por meio da fusão de quantidades pré-determinadas de zinco e cobre em fornos de indução, sendo que o conteúdo de zinco nessas ligas varia entre 5 e 40% (MARTINS, 2017).

O latão de liga 260, utilizado neste trabalho, é formada por 70% de cobre e 30% de zinco. O zinco é adicionado ao cobre para permitir a produção de peças que exigem maior resistência mecânica. Quanto maior o percentual de zinco, menor é a dutibilidade e maior é a dureza, e, conseqüentemente, maior a dificuldade de trabalhar a liga (QUALINOX, 2019). A Tabela 2 apresenta as principais características físicas desta liga.

Tabela 2 - Propriedades físicas do latão de liga 260.

Propriedades	Especificações
Densidade a 20°C	8,53 g.cm ⁻³
Condutibilidade Térmica a 20°C	0,290 cal.cm ⁻¹ .s ⁻¹ .°C ⁻¹
Calor específico a 20°C	0,090 cal.g ⁻¹ .°C ⁻¹
Condutibilidade elétrica	28,0% IACS
Resistividade elétrica a 20°C	6,16 g.m ⁻²
Ponto de Fusão	955°C
Módulo de Elasticidade	11200 Kg.mm ⁻²
Módulo de Rigidez	4200 Kg.mm ⁻²

Fonte: Qualinox (2019).

Jiang e colaboradores (2002) sintetizaram nanofios de ZnO dopados com Cu em folhas de latão através de aquecimento direto. Os nanofios ZnO/Cu produzidos na superfície de latão melhoram a eficiência de separação de pares elétron-buraco e fornecem uma maior relação superfície/volume, proporcionando uma melhor atividade fotocatalítica de para fotodegradação de poluentes orgânicos. No mesmo trabalho os corantes têxteis azul de metileno, rodamina 6G e ácido laranja 7 foram degradados em 96,1%, 92,8% e 93% via fotocatalise heterogênea.

2.8 ÓXIDO DE ZINCO - SEMICONDUTOR PARA FOTOCATÁLISE

O óxido de zinco é amplamente empregado no desenvolvimento da nanotecnologia, na produção de vários tipos de dispositivos eletrônicos e também no desenvolvimento de células solares e na despoluição de água por meio de processo de fotocatalise (LACERDA *et al.* 2013). É um dos óxido de metais semicondutores do tipo n mais populares, sendo um material versátil com um largo *band gap* (3,37 eV) e com grande energia de excitação (60 meV). Variadas formas nanoestruturadas de ZnO têm sido estudadas, devido a suas propriedades eletrônicas, ópticas e catalíticas (ZHENG *et al.* 2007).

O ZnO é um material semicondutor que pode ser encontrado em maior quantidade em duas formas cristalinas, Blenda e Wurtzita, sendo a estrutura Wurtzita a mais estável. As principais diferenças entre essas estruturas estão na estequiometria e na estrutura da célula unitária. Essa estrutura possui um átomo de Zn e um átomo de oxigênio arranjados no grupo espacial F₄3m (216), enquanto que a estrutura do Wurtzita possui dois átomos de Zn e dois átomos de oxigênio arranjados no grupo espacial P₆3mc (186) (LACERDA *et al.* 2013).

Devido a estrutura ser relativamente aberta, o ZnO oferece a possibilidade de incorporar impurezas, contaminantes ou dopantes em seu retículo, que acabam ocasionando defeitos e consequentemente à redução da recombinação dos pares (e^-/h^+), deste modo têm-se que processo de fotocatalise é mais eficiente (REZAPOUR; TALEBIAN, 2011).

O semi-condutor ZnO tem sido bastante estudado por ter praticamente a mesma diferença de banda de energia do TiO_2 e mesma capacidade fotocatalítica (LI; HANEDA, 2003). A vantagem de utilizar ZnO em relação ao TiO_2 é que ele absorve grande fração do espectro solar quando comparado com o TiO_2 , demonstrando ser mais ativo na degradação de poluente. Além disso, o ZnO apresenta melhor eficiência quântica e catalítica que o TiO_2 (SAKTHIVEL *et al.* 2003).

O uso do nanocomposto ZnO/CuO foi aplicado para degradar os corantes têxteis azul de metileno e laranja de metila. O uso do nanomaterial combinado obteve melhor resultado do que o ZnO puro, devido a alterações na estrutura do óxido, a melhor dopagem foi obtida com 5% de CuO. A degradação dos corantes foi quantificada em 97,2% do corante azul de metileno em 120 min e 87,7% do laranja de metila para o mesmo tempo. No teste com efluente têxtil foi observada a mineralização de poluentes orgânicos (SARAVANAN *et al.* 2013). Os mesmo autores, em outro trabalho, estudaram a capacidade do nanocomposto polianilina (PANI)/ZnO em degradar os mesmos corantes sob luz visível. O tratamento com este fotocatalisador alcançou degradações de 98,3% do laranja de metila e de 99,2% do azul de metileno. Os autores atribuíram os altos valores de fotodegradação a cristalinidade e interações moleculares dos compostos combinados (SARAVANAN *et al.* 2016).

Khataee e colaboradores (2015) avaliaram se a dopagem em diferentes concentrações de Gd em ZnO era capaz de degradar o corante têxtil laranja ácido 7 por via sonocatalítica. Foi observado que o material composto de 5% de Gd apresentou o maior resultado de degradação do corante com remoção de 90% do mesmo em 90 minutos de reação. Também foi avaliado a adição de potenciadores, dentre eles o periodato de potássio que elevou a eficiência de degradação para 100%. Já Sakthivel e colaboradores (2003) estudaram a fotodegradação por luz solar do corante marrom ácido 14, obtendo uma completa degradação do corante em 360 e 420 min de irradiação solar utilizando ZnO e TiO_2 , respectivamente. Perante o exposto, o uso combinado de ZnO com outros elementos é uma alternativa bastante promissora para aumentar a eficiência de tratamento de compostos orgânicos por fotocatalise heterogênea.

2.9 IMPREGNAÇÃO DE METAIS SEMICONDUTORES

Um dos grandes desafios da fotocatalise heterogênea é a busca por desenvolver novos materiais fotocatalisadores que possam utilizar maior fração do espectro solar. Para tal, é necessário adaptar as propriedades físico-químicas e ópticas do semicondutor (GUPTA *et al.* 2017). Dentre as formas de produzir catalisadores com novas propriedades destacam-se os métodos de dopagem (LIU *et al.* 2018; LEAL *et al.* 2018; LUO *et al.* 2020) e impregnação (YAMAN *et al.* 2018; JAFARIAN *et al.* 2019; KAROSHI *et al.* 2020).

O processo de dopagem provoca modificações nas propriedades físico-químicas dos catalisadores (CHEN *et al.* 2013). A dopagem de metal em um óxido consiste em substituir alguns átomos da estrutura cristalina do óxido por átomos de metal, formando uma nova hetero-estrutura. A dopagem pode causar alterações nas ligações químicas do óxido, modificando sua estrutura eletrônica e proporcionando novas características estruturais, óticas e magnéticas (HE; ZENG; RONG, 2020). Este processo também proporciona o surgimento de novos níveis de energia próximos a banda de condução, diminuindo o *band gap* e aumentando a eficiência fotocatalítica (KHLYUSTOVA *et al.* 2020).

O efeito do dopante envolve três fatores: mudança na capacidade de absorção da radiação, alterações da interação dos sítios ativos presentes na superfície do catalisador e modificação na transferência de carga interfacial (DOZZI; SELLI, 2013). Por outro lado, o processo de impregnação de metais promove a dissolução dos precursores metálicos na estrutura porosa do suporte, mas não altera as características estruturais do suporte (COSTA *et al.* 2016). A impregnação de metais modifica sua atividade, seletividade e estabilidade (WITOON *et al.* 2018). As interações entre metal/óxido promovem o efeito sinérgico no catalisador, onde as propriedades particulares dos elementos se combinam e melhoram a atividade catalítica do fotocatalisador (ZHAO *et al.* 2018).

A produção de catalisadores metálicos suportados sucede da impregnação do material suporte por meio do contato em solução contendo os precursores metálicos de fase ativa (CATITA *et al.* 2020; ROMERO-SAEZ *et al.* 2018). De forma geral a impregnação é constituída de três etapas: contato do suporte com a solução de impregnação, secagem do suporte e ativação do catalisador (PEREGO; VILLA, 1997). A etapa de secagem após a impregnação deve ser bem controlada, pois pode ocorrer a redistribuição da fase ativa sobre o suporte causando a má dispersão da mesma (VAN DILLEN *et al.* 2003).

Dentre as formas de impregnação mais utilizadas destacam-se a impregnação por via úmida (FLOREA *et al.* 2018), por via seca (ESKANDARI *et al.* 2018), por rota coloidal

(SHARMA *et al.* 2016) e por deposição (HOU *et al.* 2019). As técnicas de impregnação tradicionais vêm sendo aprimoradas para incorporar metais nos nanoporos de suportes porosos e também são investigadas as modificações efetuadas na superfície destes materiais para melhorar a interação do metal com o suporte (ZHU; XU, 2016).

A impregnação por contato acontece pela interação do suporte imerso na solução contendo os complexos metálicos. Durante a interação, o metal adsorve da solução aquosa para a área superficial do suporte. Em seguida, acontecem as etapas de secagem do catalisador e ativação. Consequentemente, são criados catalisadores com fase ativa bem dispersa, com dimensões nanométricas, e fortemente ancoradas (SPIEKER; REGALBUTO, 2001)

Os dois tipos de impregnação por contato são por via úmida e por impregnação de via úmida incipiente (impregnação a seco). Na via úmida é realizada a impregnação com uma quantidade excessiva da solução de impregnação. Já na impregnação incipiente, utiliza uma quantidade de solução de impregnação suficiente apenas para preencher o volume de poros do suporte, em seguida o catalisador é seco e calcinado (MUNNIK *et al.* 2015). A principal diferença entre estes processos é que o primeiro ocorre por difusão, enquanto o segundo se dá pela ação da capilaridade (DERAZ, 2018). No que diz respeito a impregnação a seco, a vantagem é a praticidade e forma econômica de executar a produção de catalisadores em escala. A limitação dessa técnica é que forma partículas de dimensões elevadas o que pode levar a indesejada aglomeração na distribuição dos metais, devido à falta de interação suporte/metal durante a deposição (ESKANDARI *et al.* 2019).

A impregnação de metais sobre semicondutores pode ser obtida também pelo método híbrido de precipitação-deposição, na qual fases ativas superficiais homogêneas e altamente dispersas são produzidas. A precipitação-depósito pode ser aplicada por meio da imersão do suporte em uma solução de agente precipitante, acontecendo o fenômeno de nucleação por meio da interação dos íons e o suporte, proporcionado o surgimento de núcleos cristalinos que crescem na superfície suportada (SCHMAL, 2011).

Sampaio e colaboradores (2017) investigaram a eficiência de remoção de fenóis em uma solução aquosa via fotocatalise. O catalisador utilizado foi produzido por impregnação, Ag foi usada como precursor e foi impregnada ao ZnO, em seguida o catalisador foi calcinado a 400°C por 2h. Foram obtidos após 60 min de irradiação, 58% de mineralização dos compostos fenólicos.

Em busca de desenvolver novos materiais catalisadores, Rodrigues e colaboradores (2019) impregnaram Ag e Pd em ZnO para mineralizar os corantes reativos azul 19 e azul 21

usando um fotorreator anular. Tanto o uso de Ag/ZnO como de Pd/ZnO promoveu degradação de 95% das soluções de corantes.

Saeed e colaboradores (2020) buscaram estudar a produção de um novo fotocatalisador por biossíntese. Foi produzido ZnO juntamente com extrato de *Calotropis gigantea*, em seguida, foi feita a impregnação via contato de NP's de Ag ao ZnO com a finalidade de estudar o potencial fotocatalítico do catalisador na remoção de rodamina B. Foi obtido 90,2% de degradação do corante sob radiação UV e 74,8% de redução da DQO.

2.10 NANOPARTÍCULAS DE PRATA

As nanopartículas de prata têm um amplo espectro de aplicações. A mais tradicional são as biomédicas, pois é bem consolidado que a prata possui propriedades antibacterianas e antifúngicas, o que leva ao desenvolvimento de novos materiais como por exemplo curativos antibacterianos para tratamento de queimaduras e de lesões causadas pelo diabetes (KALANTARI *et al.* 2020; KRISHNAN *et al.* 2020; GARZA-CERVANTES *et al.* 2020), em implantes ortopédicos (QING *et al.* 2018) e em prótese cardíaca na busca de evitar infecções (ANGELINA *et al.* 2019).

A elevada condutividade elétrica e a resistência à oxidação são particularidades das NPs de Ag, que têm levado à produção de tintas com propriedades condutoras para a fabricação de circuitos e componentes eletrônicos de forma simples, rápida e rentável (MO *et al.* 2019; FENG *et al.* 2019; RAMON *et al.* 2017). Essa propriedade de eficiente condução também vem impulsionando o desenvolvimento de sensores para diversas finalidades: sensor cutâneo para monitoramento fisiológico (LIN *et al.* 2020), sensor em painéis solares (REDDY; ALONSO-MARROQUIN, 2017), além de sensores para detecção de gás metano (ROSHAN *et al.* 2018).

As NPs de Ag têm se mostrado promissoras em aplicações de fotocatalise heterogênea quando acrescentadas a um semicondutor devido a redução da recombinação de cargas (CHEN *et al.* 2017) isso é devido a formação da barreira Schottky na interface metal-semicondutor. Estudos fotocatalíticos realizados na região do visível mostram que a adição de NPs de Ag em semicondutores leva a uma maior fotoatividade devido ao efeito de ressonância plasmônica de superfície (SAOUD *et al.* 2015; LIANG *et al.* 2015; MOU *et al.* 2018; VAIANO *et al.* 2019; GÜY *et al.* 2019), mas a intensidade desse efeito depende do tamanho e forma da partícula (HASHIGUCHI *et al.* 2018). A Tabela 3 resume a comparação

de estudos de fotodegradação de sistemas fotocatalíticos com e sem a adição de NP de Ag a semicondutores.

Tabela 3 – Influência da adição de NP de Ag na degradação de poluentes.

Autor/Ano	Poluente	Eficiência de degradação sem e com NP de Ag
Satdeve <i>et al.</i> (2019)	Azul de metileno	ZnO 89,8% Ag-ZnO 96,2%
Mendoza-Mendoza <i>et al.</i> (2018)	Azul de metileno	ZnO 88,0% Ag-ZnO 96,0%
Gavade <i>et al.</i> (2016)	Laranja de metila	ZnO 1,0% Ag-ZnO 99,9%
Gavade <i>et al.</i> (2016)	Verde ácido 25	ZnO 1,9% Ag-ZnO 99,5%
Singh <i>et al.</i> (2017)	Azul de metileno	ZnO 96,8% Ag-ZnO 98,7%
Bhatti <i>et al.</i> (2019)	Laranja de metila	ZnO 61,0% Ag-ZnO 88,0%
Messih <i>et al.</i> (2019)	Azul de metileno	ZnO 28,0% Ag-ZnO 76,0%
Gunasekar; Ponnusami, (2013)	Preto Reativo	ZnO 60,0% Ag-ZnO 93,0%

Fonte: O autor (2021).

A Tabela 3 mostra que estruturas formadas da adição de NPs de Ag a semicondutores fornecem uma melhor intensidade de degradação percentual de contaminantes. Mesmo diante de diferentes corantes, foi obtido em todos os trabalhos melhoria significativa (mais de 50% em alguns ensaios) da eficiência fotocatalítica após a ancoragem de NPs de Ag. Este aumento é explicado pelo sinergismo entre a Ag e o ZnO (LIU *et al.* 2017) na qual o metal reduz a recombinação e fotocorrosão do ZnO (ABEBE; MURTHY; AMARE, 2020), promove em melhor transferência de elétrons pelo efeito da ressonância plasmônica da prata (PRAVEENA *et al.* 2018), e consequentemente, esses fatores proporcionam na maior atividade catalítica do catalisador.

Ebrahimi e colaboradores (2019) em busca de realizar a degradação do corante azul direto 15, estudaram o uso de diferentes metais: prata, cobre e manganês na produção de

materiais híbridos com ZnO. Sob fonte de radiação UV os nanocatalisadores apresentaram degradação de 73,6% para Ag/ZnO, 40% para Cu/ZnO e 33,49% Mn-ZnO. Portanto, a utilização das NPs de Ag apresenta um grande potencial para fins de descontaminação de corantes. Para poder comparar dados experimentais obtidos de ensaios fotocatalíticos com os resultados de outros pesquisadores se faz necessário calcular os parâmetros cinéticos de modelos consolidados na literatura.

2.11 ESTUDO CINÉTICO

Uma reação química pode ocorrer sob diferentes mecanismos e condições. O estudo da cinética de processos químicos proporciona saber qual a condição mais eficaz para promover uma reação química (LAIDLER, 2020). No processo de fotodegradação de poluentes a eficiência de remoção é medida através da velocidade da reação. Dessa forma, reações de fotodegradação com elevado grau de remoção de contaminante e com menos tempo de irradiação é o resultado procurado quando se estuda novos materiais fotocatalisadores.

Dentre os diversos modelos disponíveis para o estudo de cinética de reações o modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) é mais utilizado quando uma reação ocorre na superfície de um catalisador. O modelo explica que essa reação acontece devido a interações entre átomos e moléculas adsorvidos em sítios ativos na superfície do catalisador (PRINS, 2018). Segundo Laohaprapanon (2015) a reação de pseudo-primeira ordem descreve a remoção de cor do RB5 por fotodegradação a partir de um fotocatalisador a base de ZnO. Ajustando os dados experimentais ao modelo é possível determinar a constante de velocidade de reação, (Equação 5):

$$-\ln \frac{C}{C_0} = kt \quad (5)$$

A concentração inicial é representada por C_0 (mg.L⁻¹), a concentração em diferentes instantes de tempo é C (mg.L⁻¹), a constante de velocidade é k (min⁻¹) e t (min) é o tempo de irradiação. A constante de velocidade é calculada a partir da inclinação de $\ln (C/C_0)$ pelo tempo de irradiação. A Tabela 4 traz uma relação de trabalhos que aplicaram o modelo de L-H no ajuste dos dados de reações de fotodegradação de corantes comparando os catalisadores ZnO e Ag-ZnO.

Tabela 4 – Resumo de artigos que fizeram modelagem cinética de Langmuir-Hinshelwood na fotodegradação de corantes.

Referência	Corante	Remoção ZnO puro	k (min ⁻¹) ZnO puro	Remoção Ag/ZnO	k (min ⁻¹) Ag/ZnO
Zhang; Zeng, (2010)	Laranja de metila	20%	0,0016	65%	0,0020
Shokri <i>et al.</i> (2016)	Amarelo ácido 23	65,5%	0,0287	93,3%	0,0616
Gnanaprakasam <i>et al.</i> (2016)	Verde brilhante	88%	ND	100%	0,0310
Jaramillo-Paez <i>et al.</i> (2017)	Laranja de metila	72%	0,0014	80%	0,0018
	Rodamina B	97%	0,0017	100%	0,0023
	Vermelho 122	ND	0,0017	ND	0,0054
Abdelsamad <i>et al.</i> (2018)	Amarelo reativo 145	ND	0,0015	ND	0,0040
Bhatti <i>et al.</i> (2019)	Laranja de metila	62%	0,072	88,08%	0,185
Santos <i>et al.</i> (2019)	Preto reativo 5	50%	0,011	72%	0,017
Liu <i>et al.</i> (2020)	Laranja de metila	28%	0,0005	97%	0,0067

ND = não detectado

Fonte: O autor (2021).

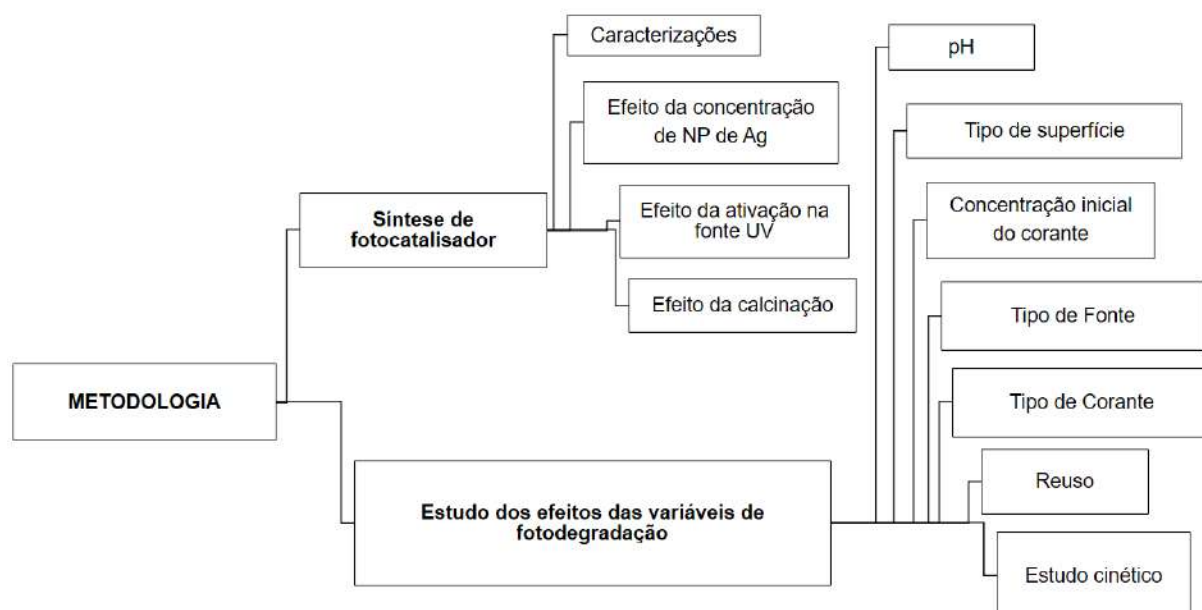
É possível observar na Tabela 4 que o sistema Ag-ZnO proporciona em uma maior degradação do corante, bem como uma constante de velocidade do modelo L-H mais rápida comparada ao uso de ZnO puro nas mesmas condições, isto se deve à redução de recombinação e uma transferência de cargas mais eficiente atribuídas as NPs de Ag (TEIXEIRA *et al.* 2020).

3 METODOLOGIA

A metodologia deste trabalho foi dividida em duas partes, a síntese de fotocatalisadores de prata sobre óxido de zinco e o estudo dos efeitos das variáveis de fotodegradação. A síntese do fotocatalisador permitiu compreender a melhor forma de produção da heteroestrutura Ag-ZnO, a partir de reações fotocatalíticas em diferentes concentrações de AgNO_3 usada na síntese de NPs de Ag, efeito da ativação do nanomaterial composto sob fonte de irradiação UV e o efeito da calcinação após a síntese.

Diante do melhor resultado de fotocatalise obtido, foi realizada a segunda parte desse trabalho com os estudos das variáveis: pH do corante RB5, do tipo de superfície, da concentração inicial do corante RB5, fontes de irradiação, tipo de corante. Além disto, foram realizados testes de reúso do fotocatalisador e modelagem cinética do melhor ensaio fotocatalítico. A Figura 6 exibe um esquema simplificado da metodologia desta dissertação.

Figura 6 – Metodologia geral da dissertação.



Fonte: O autor (2021).

3.1 SÍNTESE DE FOTOCATALISADORES DE PRATA SOBRE ÓXIDO DE ZINCO

A síntese do fotocatalisador foi realizada com o tratamento das placas de latão, seguido da síntese e impregnação das NPs de Ag. Após o preparo, o fotocatalisador foi

caracterizado e usado nas reações fotocatalíticas. Os próximos tópicos detalham como o fotocatalisador foi caracterizado, preparado e usado nas reações de fotocatalise heterogênea.

3.1.1 Caracterizações

Os fotocatalisadores sintetizados foram caracterizados por Difratometria de raios X, as NPs de Ag foram analisadas por espectrofotometria ultravioleta-visível e as soluções de RB5 (estudo da superfície) após as reações fotocatalíticas foram analisadas por absorção atômica.

3.1.1.1 Difratometria de raios X

As placas de latão com ZnO ancoradas com nanopartículas de Ag foram caracterizadas a partir de um difratômetro de raios X marca Bruker, modelo D8 Advance, usando radiação $\text{CuK}\alpha$ com nível de níquel instalado. Foi utilizado um intervalo de varredura 2θ entre 5° e 90° com passo de $0,03^\circ$ e taxa de aquisição de 1 s. Esta análise foi realizada em parceria com o Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco.

3.1.1.2 Espectrofotometria ultravioleta-visível

O método analítico de espectrofotometria ultravioleta-visível (SPECTROQUANT PROVE 300, marca MERCK) foi usado para fazer a varredura espectral (entre os comprimentos de onda de 200 nm e 700 nm) para a construção das curvas analíticas do RB5 (Apêndice A) e para a quantificação da degradação da solução de corante durante as reações de fotodegradação.

A degradação percentual de corante durante a reação de fotodegradação foi quantificada a partir da expressão a seguir (Equação 6).

$$\% \text{ Degradação} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (6)$$

Na qual C_0 representa a concentração inicial da solução de corante e C representa a concentração de corante (ambos em mg.L^{-1}) em um determinado instante de tempo (min) durante o ensaio fotocatalítico.

3.1.1.3 Absorção atômica

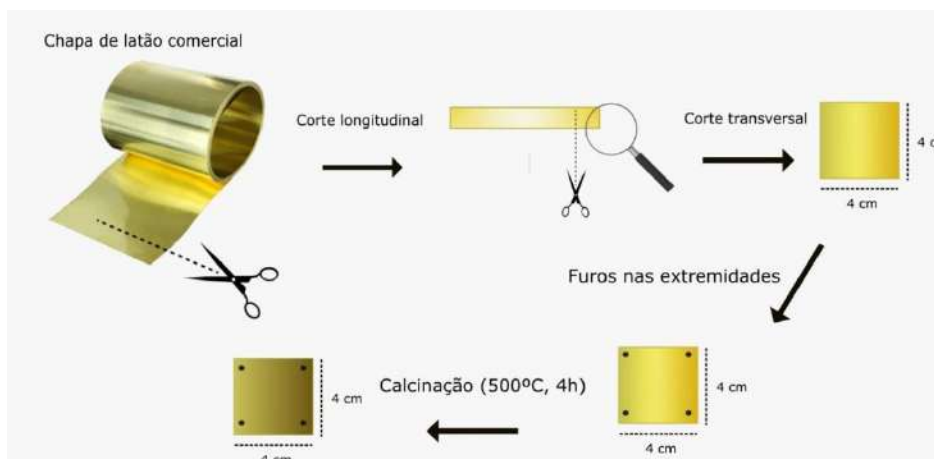
As soluções de corante RB5 após finalizadas as reações fotocatalíticas foram analisadas por absorção atômica por espectrofotômetro de absorção atômica Shimadzu, modelo AA-6300. O equipamento é constituído de lâmpadas de cátodo oco e os padrões para preparação da curva de calibração utilizados são da marca specsol para Cu e Zn. Esta análise foi feita em parceria com o laboratório de análises minerais solos e água (LAMSA) da UFPE.

3.1.2 Tratamento das placas de latão

A preparação do fotocatalisador ocorreu em quatro etapas: a primeira consistiu na preparação das placas de latão que foram imobilizadas com óxido de zinco, seguido da síntese de nanopartículas de prata e por último foi realizada a impregnação das NPs de Ag ao ZnO recoberto nas placas de latão.

As placas de latão foram preparadas através do corte da folha de latão comercial (C-260, constituído de 70% de Cu e 30% de Zn) em dimensões 4 x 4 cm. Em seguida, ocorreu a lavagem com água destilada e detergente neutro a 10%. Para eliminar qualquer resquício de sujidade na superfície das placas, as mesmas foram imersas em álcool etílico por 30 min. Após esse tempo, as placas foram secas por jato de ar comprimido. Por último a formação de ZnO nas placas de latão decorreu do tratamento térmico nas placas, por meio da calcinação a 500°C por 4 h, condição definida por estudos preliminares do grupo (SILVA *et al.* 2019). A Figura 7 mostra a preparação das placas de latão.

Figura 7 – Etapas de preparação das placas de latão.



Fonte: Costa (2020).

O recobrimento das placas foi realizado através da técnica *washcoating*, na qual ocorreu a imersão das placas calcinadas em solução comercial de ZnO (NPs ZnO, DP5370, da NYACOL™) por meio de um equipamento desenvolvido pelo grupo de pesquisa. A imobilização foi feita para aumentar a concentração de ZnO na superfície das placas. O equipamento responsável pelos recobrimentos foi um robô que realiza movimentos de sobe e desce de um suporte. O tempo de permanência da placa dentro da solução, sua posição inicial e final foram programados previamente. A velocidade da operação foi de 3 cm.min^{-1} e o tempo de permanência na solução foi de 1 min.

Entre cada imersão, as placas foram centrifugadas, secas em estufa por $150^\circ\text{C}/10 \text{ min}$ e por fim, pesadas em balança analítica. Esses processos se repetiram até que a massa de 40 mg de ZnO fosse alcançada. Em seguida, foi realizada a etapa de recozimento das placas com a calcinação a $500^\circ\text{C}/2 \text{ h}$. A Figura 8 mostra o esquema simplificado da etapa de imobilização por *washcoating* das placas de latão calcinadas.

Figura 8- Imobilização das placas de latão.



Fonte: O autor (2021).

Após finalizadas as etapas descritas na Figura 8, a imobilização do ZnO nas placas de latão calcinadas, foi realizada a síntese de nanopartículas de prata.

3.1.3 Síntese e impregnação de nanopartículas de prata

A síntese de NPs de Ag foi executada a partir de modificações na metodologia de Jana, Gearheart e Murphy (2001). A síntese foi realizada na ausência de luz, 40 mL de AgNO_3 e 40 mL de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ foram misturados à 60 rpm durante 30 s. Em seguida, foi

adicionado gota a gota 1,3 mL de NaBH_4 sob agitação por 1 min. Posteriormente, uma amostra da solução sintetizada foi colhida e caracterizada por espectrofotometria de ultravioleta-visível (UV-VIS) para identificar através de varredura espectral, entre 300 e 600 nm, o comprimento de onda de absorção característico de NP de Ag.

A etapa de impregnação de NPs de Ag foi feita pela imersão da placa de latão calcinada e imobilizada com ZnO na solução de síntese recém preparada e permaneceram em contato, sob refrigeração, a $4^\circ\text{C}/2\text{h}$. Em seguida, a placa foi seca e armazenada em dessecador a vácuo, e permaneceu na ausência de oxigênio e luz durante 24 h antes do seu uso. A Figura 9 mostra o processo de síntese e impregnação de NPs de Ag.

Figura 9- Síntese de NPs de Ag e impregnação com a placa de latão calcinada e imobilizada com ZnO.



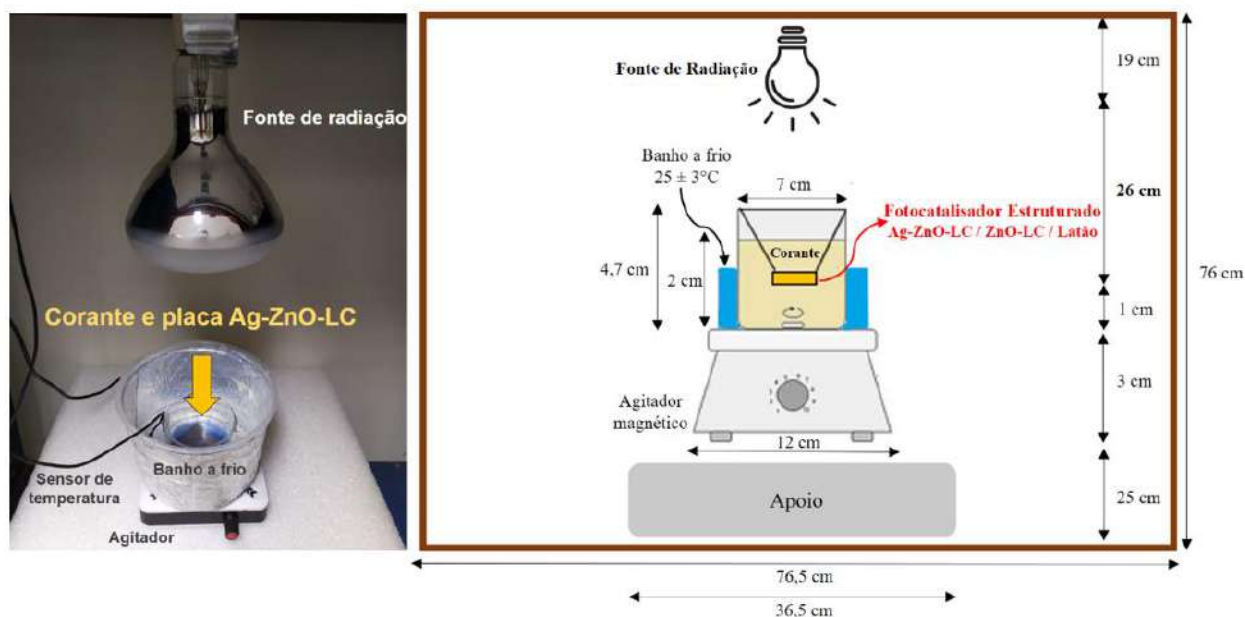
Fonte: O autor (2021).

3.1.4 Reator e ensaios fotocatalíticos

As reações de fotodegradação do corante RB5 foram realizadas dentro de câmara constituída de uma caixa de madeira reciclada, o sistema reacional foi montado dentro da mesma e a fonte de irradiação Sunlight (UVA/UVB 300W) foi colocada a uma distância de 26 cm do fotocatalisador.

A placa foi suspensa ao reator usando fios de kanthal, em seguida foram transferidos 50 mL de solução de corante a 25 mg.L^{-1} , sem correções de pH (pH da solução $\cong 6,5$) ao reator. A solução foi mantida sob agitação por toda a reação. A temperatura do reator foi mantida constante usando um banho de água fria e gelo (para manter a temperatura ambiente de $25 \pm 3^\circ\text{C}$) e sendo aferida por um sensor. Folhas de alumínio recobriram o recipiente usado para o banho, afim de proporcionar maior eficiência do processo fotocatalítico mediante o espalhamento da radiação ao sistema. A Figura 10 ilustra o sistema reacional.

Figura 10 - Reator de fotodegradação do corante RB5 sob luz artificial.



Fonte: O autor (2021).

A avaliação das placas sintetizadas foi realizada, qualitativamente, através dos espectros de absorção que permitiram verificar a redução dos picos característicos do corante durante a reação, e quantitativamente mediante o decaimento do pico principal do corante em 598 nm. Antes do início da reação, a solução de corante ficou sob agitação na ausência de luz por 30 min de modo a investigar o equilíbrio de adsorção/dessorção entre a superfície do fotocatalisador e o corante. Já a reação de fotodegradação ocorreu ao longo de 180 min. Durante a primeira hora de reação, foram tomadas alíquotas antes e após o período de adsorção, sendo estas tomadas a cada 10 min. Nas últimas duas horas, as alíquotas foram tomadas em intervalos de 30 min. Após a leitura, as alíquotas eram imediatamente retornadas ao sistema reacional.

A intensidade de fótons das reações realizadas foi medida por meio de radiômetros, equipamentos diferentes foram usados no estudo de diferentes fontes de radiação. O radiômetro da marca Instrutherm modelo MRUR 2020 mediu a intensidade de fótons na região ultravioleta (290 a 390 nm) e o da marca Norm modelo TA8121 mediu a intensidade na região do visível (480 a 660 nm), sob luz *sunlight* (fonte usada nos estudos de síntese de fotocatalisadores) – foi usado o radiômetro com sensibilidade espectral na região do ultravioleta, e sob fonte visível - foi usado o radiômetro com sensibilidade espectral na região do visível. Ambos os radiômetros foram usados na reação solar.

As variáveis estudadas na síntese de fotocatalisadores foram: a concentração de NP de Ag (0,10 mM, 0,25 mM e 0,40 mM) no preparo do fotocatalisador Ag-ZnO-Latão, onde as

concentrações foram selecionadas pelas colocações de Jana, Gearheart e Murphy (2001) e de outros autores (PANI *et al.* 2016; GÓMEZ-GRAÑA *et al.* 2017; KUMAR *et al.* 2018; YUSOF *et al.* 2020); a ativação do fotocatalisador por 1 hora de exposição sob fonte de radiação UV (*Sunlight* UVA/UVB); e por último o efeito da calcinação (400°C/2h) após a impregnação de NP de Ag nas placas de latão imobilizadas com ZnO. As melhores condições operacionais foram fixadas para o estudo das variáveis de fotodegradação. A Tabela 5 traz a identificação e a descrição dos sistemas fotocatalíticos preparados.

Tabela 5 - Codificação e descrição dos ensaios fotocatalíticos realizados.

Código	Ensaio
ZnO-LC	Placa de latão calcinada, recoberta de ZnO e sem a presença de NPs de Ag.
Luz-Ag-ZnO-LC	Placa de latão calcinada, recoberta com ZnO, impregnada com NPs de Ag e ativada na luz UV.
Calc-Ag-ZnO-LC	Placa de latão calcinada, recoberta com ZnO, impregnada com NPs de Ag e calcinada.
Luz-Calc-Ag-ZnO-LC	Placa de latão calcinada, recoberta com ZnO, impregnada com NPs de Ag, calcinada e ativada na luz UV.

Fonte: O autor (2021).

Buscou-se ainda identificar o melhor sistema fotocatalítico preparado, e em seguida, estudar outras variáveis do processo. O melhor ensaio foi determinado diante dos resultados dos efeitos da concentração de NPs de Ag, da ativação das NPs de Ag na fonte UV e da calcinação após impregnação das NPs de Ag sobre a fotodegradação do corante RB5, totalizando 12 reações fotocatalíticas.

3.2 ESTUDO DO EFEITO DAS VARIÁVEIS DE FOTODEGRADAÇÃO

Após a determinação do melhor ensaio fotocatalítico do estudo preliminar, foi iniciado o estudo do efeito do pH 4, 7 e 10 da solução de corante RB5. Em seguida, a melhor condição do pH foi aplicada aos demais estudos: efeito da concentração inicial de RB5 (25 mg.L⁻¹; 40 mg.L⁻¹ e 55 mg.L⁻¹); efeito da fonte (*Sunlight* UVA/UVB 300 W; visível com 2 lâmpadas Led de 140W cada; e solar com a reação realizada das 10:30 às 13:30); efeito do tipo de corante (*remazol black 5* e *vermelho reativo 83*).

3.3 TESTE DE REÚSO

O teste de reuso foi feito após a identificação da placa Ag-ZnO-Latão de melhor resultado fotocatalítico. Após cada ciclo, o fotocatalisador foi lavado com água destilada, seco em estufa por 120°C/10min e armazenado na ausência de luz e umidade. Antes das reações o mesmo foi ativado na fonte UVA/UVB por uma hora. Foram avaliados 5 ciclos de reutilização do material.

3.4 ESTUDO CINÉTICO

Por fim os dados de melhor resultado fotocatalítico foram ajustados ao modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood, para verificar se a fotodegradação do corante RB5 a partir do fotocatalisador impregnado de NPs de ZnO e Ag acontece como consolidado por L-H. Também foi avaliada a cinética de degradação de corante pelo fotocatalisador sem a presença de NPs de Ag, placa ZnO-LC. Foi calculado a correção dos dados ao modelo, a velocidade de reação, os resultados obtidos foram relacionados a outros trabalhos da literatura.

4 RESULTADOS

Os resultados obtidos são discutidos separadamente nas seções seguintes para uma melhor compreensão das etapas de desenvolvimento desta dissertação.

4.1 SÍNTESE DE FOTOCATALISADORES DE PRATA SOBRE ÓXIDO DE ZINCO

O resultado da síntese de fotocatalisadores de prata sobre óxido de zinco foi dividido nas seções caracterizações, nos efeitos da concentração de NP de Ag, ativação do fotocatalisador na fonte UV e calcinação.

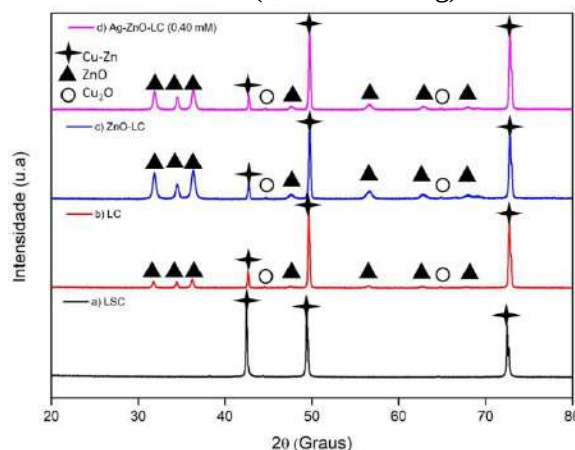
4.1.1 Caracterizações

Os sistemas sintetizados foram caracterizados por difratometria de raios X e as NPs de Ag por espectroscopia UV-VIS.

4.1.1.1 Difratometria de Raios X

A difratometria de raios X foi realizada para caracterizar a estrutura cristalina dos fotocatalisadores produzidos (Figura 11). Foram submetidos a caracterização os fotocatalisadores: latão sem calcinar (LSC), latão calcinado (LC), latão calcinado e imobilizado com ZnO (ZnO-LC), latão calcinado, imobilizado com ZnO e impregnado com NPs Ag (Ag-ZnO-LC).

Figura 11 – Difrátogramas de Raios X para os fotocatalisadores: a) LSC, b) LC, c) ZnO-LC, d) Ag-ZnO-LC (0,40 mM de Ag).



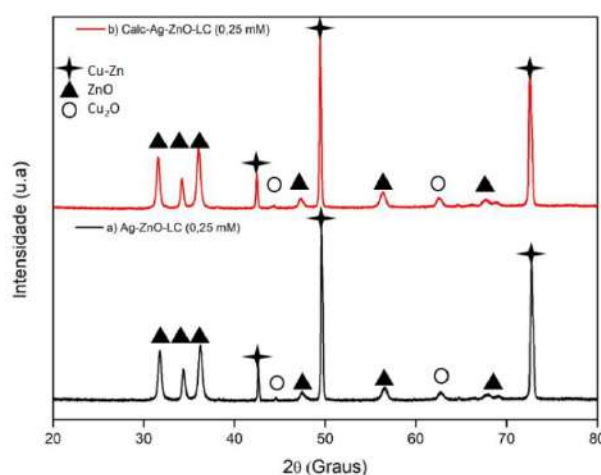
Fonte: O autor (2021).

Observando os difratogramas apresentados na Figura 11 a), é possível perceber que a placa de latão apenas lavada contém a presença dos picos de difração referentes a liga Cu-Zn nos ângulos $2\theta = 42,46^\circ$; $49,43^\circ$ e $72,50^\circ$. O tratamento térmico aplicado pela calcinação levou a formação de ZnO (Figura 11 b), identificado por $2\theta = 31,75^\circ$; $34,45^\circ$; $36,24^\circ$; $47,5^\circ$; $56,6^\circ$; $62,79^\circ$ e $67,79^\circ$ que são indexados por (100), (002), (101), (102), (110), (103) e (112) e equivalem a fase wurtzite do ZnO (JCPDS nº36-1451). Além do ZnO, também foi identificado o Cu_2O em $2\theta = 44,53$ e $64,82$ que são respectivos aos planos (200) e (220) da estrutura cúbica de face centrada do Cu_2O (JCPDS nº05-0667). O padrão cristalográfico do ZnO é condizente com os obtidos nos trabalhos de Basnet *et al.* 2019; Abdullah *et al.* 2017; Madhumitha *et al.* 2019. Já Khatami (2017), Zhang (2019) e Menazea e colaboradores (2020) obtiveram resultado de DRX semelhante para o Cu_2O .

A imobilização de ZnO pela técnica *washcoating* proporcionou uma maior intensidade dos picos de difração do ZnO (Figura 11 c) devido a maior concentração de ZnO nesta placa. O ZnO foi identificado em $2\theta = 31,86^\circ$; $34,5^\circ$; $36,35^\circ$; $47,57^\circ$; $56,64^\circ$; $62,8^\circ$ e $67,93$. Já o Cu_2O foi identificado em $2\theta = 44,04$ e $64,82$. Ambos os óxidos são representados pelos mesmos planos da placa de latão calcinada. Não foi possível identificar as NPs de Ag na Figura 11 d), por serem estudadas em concentrações muito baixas. Sugere-se que esta identificação não foi possível por uma possível sobreposição dos picos de difração da Ag com os de Cu_2O . Análise de DRX em ângulo rasante pode identificar melhor essas NPs no fotocatalisador.

Também foi avaliado por DRX o efeito da calcinação nos fotocatalisadores Ag-ZnO-LC (0,25 mM de Ag) após a impregnação de NPs de Ag. A Figura 12 compara os difratogramas do fotocatalisador calcinado e sem calcinar.

Figura 12 – Difratogramas de Raios X para os fotocatalisadores: a) Calc-Ag-ZnO-LC (0,25 mM) e b) Ag-ZnO-LC (0,25 mM).



Fonte: O autor (2021).

A Tabela 6 resume as informações sobre os ângulos e os planos de difração para o ZnO e o Cu₂O dos fotocatalisadores Ag-ZnO-LC antes e após a calcinação.

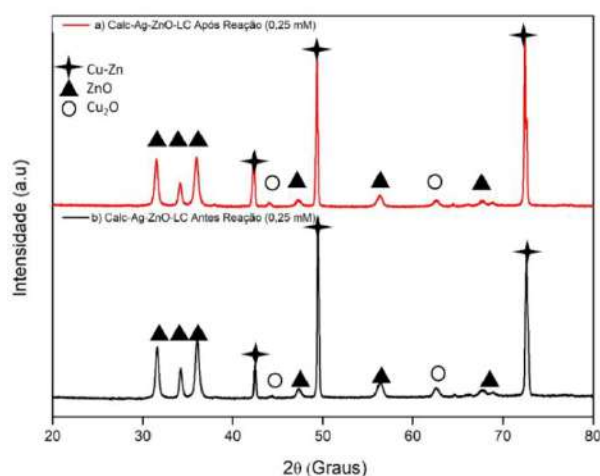
Tabela 6 – Ângulos e planos de difração para os óxidos de cobre e zinco presente no fotocatalisador Ag-ZnO-LC antes e após a calcinação.

	Ângulos		Planos	
	ZnO	Cu ₂ O	ZnO	Cu ₂ O
Antes de calcinar	31,76°; 34,37°; 36,27°, 47,5°; 56,55° 62,77° e 67,82°	44,54° e 64,75°	(100), (002), (101), (102), (110), (103) e (112)	(200) e (220)
Após calcinar	31,77°; 34,17°; 36,26°; 47,21°; 56,35°; 62,76° e 67,86°	44,58° e 64,81°	(100), (002), (101), (102), (110), (103) e (112)	(200) e (220)

Fonte: O autor (2021).

Observando a Figura 12 e os dados dispostos da Tabela 6 é possível afirmar que a calcinação não promoveu em diferenças significativas nos padrões cristalográficos das estruturas presente no fotocatalisador. Também foram comparados os DRX antes e após a reação de fotodegradação dos sistemas Calc-Ag-ZnO-LC na concentração de impregnação de 0,25 mM. A Figura 13 contém os difratogramas do fotocatalisador Calc-Ag-ZnO-LC antes e após a reação fotocatalítica.

Figura 13 – Difratogramas de Raios X para o fotocatalisador Calc-Ag-ZnO-LC (impregnação de 0,25 mM de Ag): a) antes da reação de fotodegradação do corante RB5 e b) após a reação de fotodegradação do corante RB5.



Fonte: O autor (2021).

A Tabela 7 resume as informações sobre os ângulos e os planos de difração para o ZnO e o Cu₂O dos fotocatalisadores Ag-ZnO-LC antes e após um ciclo de aplicação fotocatalítica.

Tabela 7 - Ângulos e planos de difração para os óxidos de cobre e zinco presente no fotocatalisador Ag-ZnO-LC antes e após uma reação de fotodegradação do RB5.

	Ângulos		Planos	
	ZnO	Cu ₂ O	ZnO	Cu ₂ O
Antes da reação	31,77°; 34,17°; 36,26°; 47,21°; 56,35°; 62,76° e 67,86°	44,58° e 64,81°	(100), (002), (101), (102), (110), (103) e (112)	(200) e (220)
Após a reação	31,59°; 34,19°; 36,12°; 47,35°; 56,24°; 62,62° e 67,73°	44,00° e 64,46°	(100), (002), (101), (102), (110), (103) e (112)	(200) e (220)

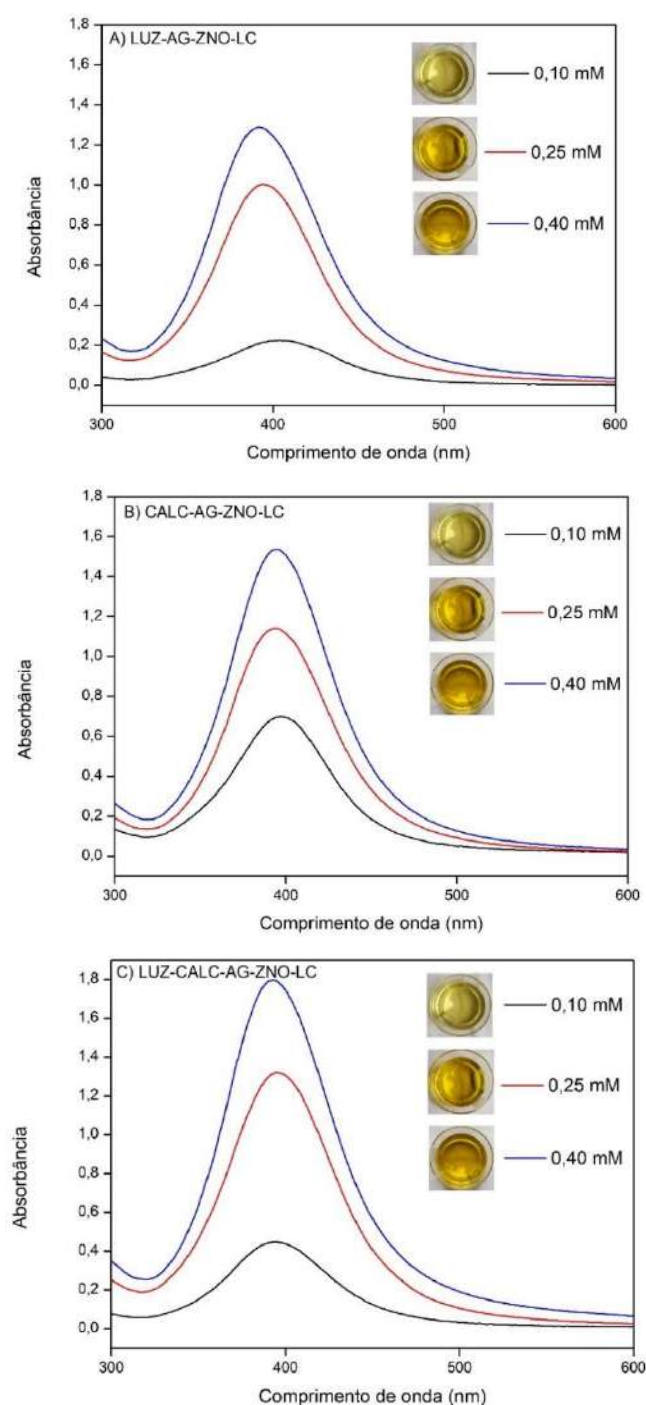
Fonte: O autor (2021).

Constata-se ao analisar a Figura 13 e a Tabela 7 que não foram sofridas modificações após o processo de degradação do contaminante, já que não foi observado mudança nos planos cristalinos dos óxidos existentes nas placas após a reação. Portanto, não houve mudança cristalina no fotocatalisador e o mesmo se manteve estável após a fotodegradação do corante têxtil.

4.1.1.2 Espectrofotometria ultravioleta-visível

As soluções de NPs de Ag sintetizadas nas concentrações de 0,10; 0,25 e 0,40 mM foram caracterizadas por espectrofotometria ultravioleta-visível para identificar entre 300 e 600 nm o pico característico de formação das NPs. A Figura 14 exibe os espectros de UV-Vis das nanopartículas ancoradas nos diferente fotocatalisadores produzidos.

Figura 14 – Espectros de absorção das NPs de Ag (concentrações 0,10 mM, 0,25 mM e 0,40 mM) que foram depositadas nos fotocatalisadores a) Luz-Ag-ZnO-LC, b) Calc-Ag-ZnO-LC e c) Luz-Calc-Ag-ZnO-LC.



Fonte: O autor (2021).

Como apresentado na Figura 14, foi possível identificar as NPs de Ag nas três concentrações estudadas. Foram verificados picos de absorção em 397 ± 5 nm, que comprovam a presença de prata em todas as sínteses realizadas. Considerando a faixa de

comprimento de onda em que foram identificadas as NP de Ag, em torno de 400 nm, elas tendem a apresentar um formato de partícula esférico conforme descrito por (KIM *et al.* 2017). É possível observar também que quanto maior a concentração inicial de AgNO_3 na síntese, mais intensa é a absorção do espectro bem como a coloração amarela da solução, sugerindo uma maior concentração de nanopartículas de prata.

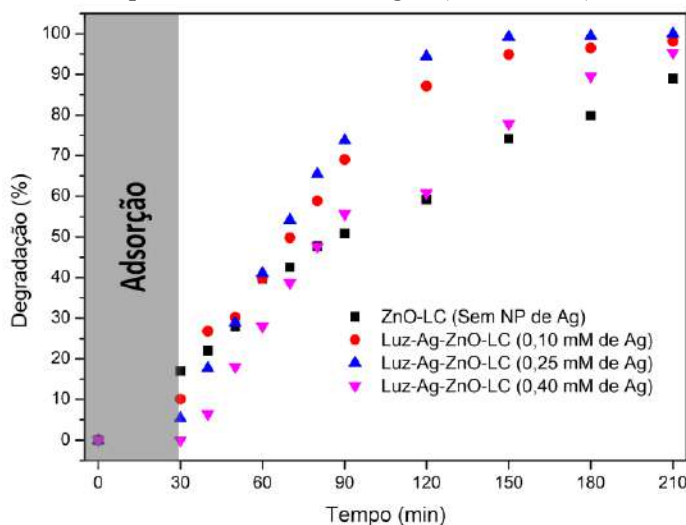
Lee e colaboradores (2015) fizeram um estudo de revisão sobre diferentes rotas de sínteses de NPs de Ag e as aplicações mais recentes em nanomedicina. Foi constatado que estas NPs absorvem radiação eletromagnética na faixa de 380 a 450 nm. Mais especificamente, picos de absorção em torno de 400 nm são conferidos a partículas esféricas de tamanho de 10 a 40 nm (PYATENKO; YAMAGUCHI; SUZUKI, 2007).

Dessa forma, a metodologia adaptada de síntese de Jana, Gearheart e Murphy (2001) se mostrou eficaz na síntese de NPs de Ag depositadas sobre placas de latão recobertas com NPs de ZnO.

4.1.2 Efeito da concentração de NP de Ag

A Figura 15 mostra a comparação da degradação dos sistemas sem a adição de NPs de Ag e nas três concentrações de Ag estudadas. As concentrações de NPs de Ag (0,10 mM, 0,25 mM e 0,40 mM) impregnadas com ZnO nas placas de latão se mostraram eficientes na degradação do corante têxtil RB5.

Figura 15 – Efeito da concentração de NPs de Ag 0,10 mM, 0,25 mM e 0,40 mM na degradação (%) de corante RB5 ao longo de 180 min de reação fotocatalítica, concentração inicial de corante 25 mg.L^{-1} , pH neutro, fonte *Sunlight* (UVA/UVB).



Fonte: O autor (2021).

Analisando a Figura 15 é possível observar que a adição de NPs de Ag nos fotocatalisadores imobilizados com ZnO proporciona maior degradação de corante, onde em 120 min de reação a placa ZnO-LC conduziu a uma degradação de apenas 59,1%. As placas impregnadas de NPs de Ag sob a concentração de 0,40 mM degradou de 60,8% do corante; 0,10 mM degradou 87,0% e 0,25 mM obteve degradação de 94,4%. Também foi possível perceber que o aumento da concentração das NPs de Ag não proporcionou um aumento de degradação, isso não ocorreu apenas no ensaio Luz-Ag-ZnO-LC, a Tabela 8 mostra os resultados de fotodegradação dos demais ensaios estudados.

Tabela 8 - Degradação % de corante RB5 em 120 min de reação, concentração inicial de corante 25 mg.L⁻¹, pH neutro, sob fonte Sunlight (UVA/UVB), nas concentrações de NPs de Ag 0,10 mM, 0,25 mM e 0,40 mM.

Ensaio	Degradação (%)		
	0,10 mM	0,25 mM	0,40 mM
Luz-Ag-ZnO-LC	87,0	94,4	60,8
Calc-Ag-ZnO-LC	78,4	75,1	80,6
Luz-Calc-Ag-ZnO-LC	94,8	87,9	76,5

Fonte: O autor (2021).

Diante do exposto na Tabela 8, dentre as três concentrações de NPs de Ag estudadas é possível perceber que a maior concentração trabalhada não proporcionou nos maiores resultados degradação do RB5. Isso pode ser explicado porque deve-se obter uma concentração ideal de Ag na superfície do ZnO com o objetivo de conquistar a maior atividade fotocatalítica. A quantidade ideal de Ag realiza a separação de cargas na superfície do ZnO que proporciona transferência eficiente de elétrons para a prata metálica (MOLLA *et al.* 2019). Por outro lado, a alta concentração de Ag pode aglomerar as NPs na superfície do ZnO e reduzir a absorção por luz (CHAI *et al.* 2014). Os resultados das concentrações 0,10 mM e 0,25 mM foram muito similares, porém foi optado em fixar a concentração de 0,25 mM nos demais estudos por proporcionar o preparo da síntese com maior facilidade, aja vista que as concentrações trabalhadas são baixas e a menor delas é de mais complexa reprodutibilidade.

Ao imobilizar as concentrações de 1, 3 5, 7, e 9% de NPs de Ag na superfície do ZnO, El-Bindary e colaboradores (2019) observaram que a concentração de 7% de NP de Ag proporcionou o melhor resultado fotocatalítico (92,66%) de degradação do corante amarelo ácido 99. Os autores verificaram ainda através das análises de caracterizações que o

catalisador Ag/ZnO sob 7% de impregnação de Ag obteve menor tamanho de cristalito, maior área superficial e maior carga de NPs dentre os catalisadores estudados.

Chelli e colaboradores (2018) produziram o nanofotocatalisador Ag-ZnO em diferentes concentrações de Ag (0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,18 e 1,58%) para degradar o fármaco dipirona sob radiação UV. A concentração ótima de ancoragem foi de 1,2% com degradação de 78,5% do fármaco.

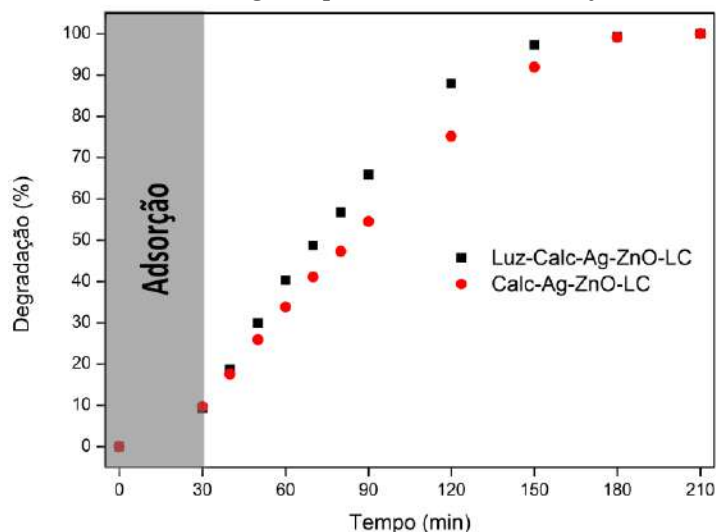
Liu e colaboradores (2019) produziram o nanocomposto Ag-ZnO sob diferentes concentrações de Ag (1% a 10%) para avaliar a capacidade de degradação do corante estudado. Os pesquisadores constataram que a concentração ideal de Ag para promover maior degradação do azul de metileno foi do nanocomposto Ag-ZnO ancorado com 6% de prata. Nessa condição as NPs de Ag aumentaram a taxa de reação na superfície do fotocatalisador, proporcionando uma melhor atividade fotocatalítica. Já o aumento da concentração de NPs de Ag ancoradas levou à diminuição da atividade fotocatalítica pois o excesso de NPs de Ag reduz a penetração de luz na superfície do catalisador.

Desta forma, a impregnação com 0,25 mM de NP de Ag foi a concentração escolhida para a ancoragem de Ag no fotocatalisador imobilizado com ZnO em latão calcinado para fornecer o melhor resultado de fotodegradação do corante RB5.

4.1.3 Efeito da ativação das NPs de Ag sob radiação UV

O efeito da ativação das NPs de Ag sob radiação UV foi analisado comparando o resultado de degradação do corante RB5 pelos fotocatalisadores submetidos previamente a 1 hora de ativação em fonte UV (fonte *sunlight* UVA/UVB) com os dados dos fotocatalisadores que não passaram pela ativação prévia. A Figura 16 mostra o efeito da ativação das NPs de Ag na degradação do corante RB5, nesta etapa do estudo catalisador foi ancorado com 0,25 mM de NP de Ag.

Figura 16 – Efeito da ativação das NPs de Ag por 1 hora em fonte Sunlight (UVA/UVB) na degradação (%) do corante RB5 ao longo de 180 min de reação fotocatalítica na mesma radiação, concentração inicial de corante 25 mg.L⁻¹, pH neutro e concentração de NPs de Ag 0,25 mM,



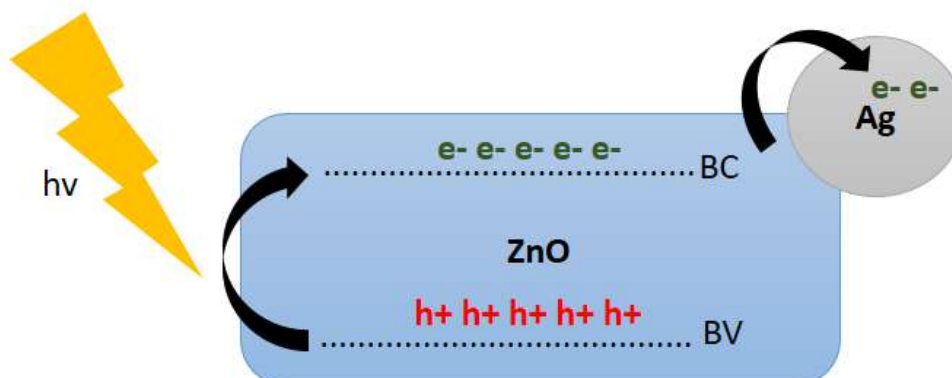
Fonte: O autor (2021).

A Figura 16 revela que a degradação do corante RB5 com as NPs de Ag ativadas previamente na fonte UV apresentou uma velocidade de degradação levemente maior do que o sistema com NPs de Ag sem a ativação. Em 120 min de reação o fotocatalisador ativado apresentou 87,9% de degradação enquanto que o mesmo material sem ativação degradou apenas 75,1%.

Segundo os trabalhos de Abdel Messih e colaboradores (2019) e Yang e colaboradores (2016) quando a fonte de irradiação UV é ativada com energia superior ao *gap*, elétrons da BV são excitados para a BC do ZnO, formando lacunas h⁺ na BV. Em seguida, ocorre uma transferência de elétrons para BC do ZnO para a Ag. A prata prende os elétrons e o ZnO prende as lacunas, que reagem com o oxigênio adsorvido da superfície do catalisador e grupos hidroxilas formando radicais hidroxilas, que degradam mais rapidamente o contaminante por reações de oxidação.

Nesse trabalho, como o fotocatalisador esteve exposto a fonte UV antes do contato com a solução de corante, sugere-se que essa transferência de elétrons do ZnO para Ag já tinha acontecido antes da reação, durante o processo de ativação, onde a prata foi reduzida de Ag⁰ para Ag⁺ (Figura 17). Dessa forma, no início da reação a formação de radicais hidroxilas ocorreu mais rapidamente e com mais eficiência no fotocatalisador fotoativado.

Figura 17 – Redução da prata após ativação de fonte de irradiação.



Fonte: Espid; Taghipour (2018).

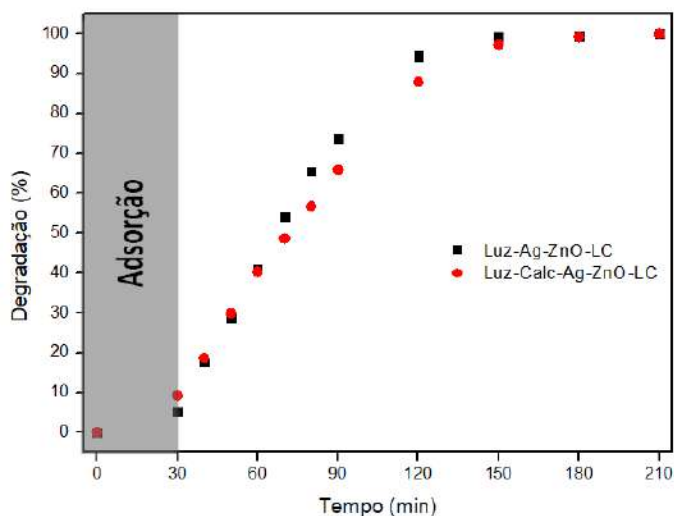
Após verificado que a ativação das NPs de Ag sob fonte de radiação UV apresentou maior atividade fotocatalítica na degradação do corante RB5, nos demais estudos os fotocatalisadores foram ativados antes das reações.

4.1.4 Efeito da calcinação após a impregnação de Ag nas placas de latão recobertas por ZnO

A calcinação é empregada após processos de deposição de fases metálicas ativas para converter óxidos metálicos parcialmente hidrolisados e nitratos metálicos em óxidos metálicos por deposição térmica e processos de transição de fases. Após a calcinação os compostos metálicos são mecânica e quimicamente estáveis (MONTEBELLI *et al.* 2014). A calcinação após imobilização proporciona em melhor dispersão e estabilidade das NPs ancoradas (LIU; CORMA, 2018).

Visando uma maior estabilidade das NPs foi realizada a calcinação a 400°C/2h após o processo de impregnação das NPs de Ag nas placas recobertas de ZnO para avaliar sua influência na atividade fotocatalítica de degradação de RB5. Segundo Georgekutty e colaboradores (2008) a calcinação a 400°C promove maior fotoatividade de Ag devido a segregação de partículas metálicas de prata ao redor dos grãos altamente cristalinos de ZnO. A Figura 18 compara os resultados de degradação do RB5 decorrente do uso do fotocatalisador calcinado após a impregnação de NPs de Ag com o do fotocatalisador apenas seco após a impregnação.

Figura 18 – Efeito da calcinação 400°C/2h após a impregnação de 25 mM de NPs de Ag na degradação (%) de RB5 ao longo de 180 min de reação fotocatalítica, concentração inicial do corante de 25mg.L⁻¹, pH neutro, fonte de radiação Sunlight (UVA/UVB).



Fonte: O autor (2021).

A Figura 18 exibe que não há diferença significativa entre calcinar ou não o catalisador após a impregnação de NPs de Ag. O comportamento da degradação do corante RB5 é análogo nas duas condições. Sugere-se que o efeito da calcinação após a impregnação de NPs de Ag não proporcionou alterações, porque as placas de latão já passaram por uma calcinação prévia após a imobilização do ZnO, então a segregação da Ag pode ter acontecido durante o processo de impregnação entre as NPs de Ag e o ZnO, independentemente da segunda calcinação, já que os cristais de ZnO já estavam formados na superfície do latão.

Temperaturas maiores de calcinação não foram cogitadas por ocasionar uma agregação de partículas metálicas e impedir a distribuição mais homogênea do ZnO, causando a redução da área superficial e consequentemente uma diminuição da atividade fotocatalítica. Liu e colaboradores (2004) observaram severa deformação de *clusters* de partículas de Ag após o processo de calcinação a 550°C. O mesmo comportamento foi observado por Oualid e colaboradores (2017), no qual foi observado uma formação de aglomerados de nanopartículas na produção de catalisador híbrido Ag-ZnO após calcinação a 500°C com circulação de ar.

Sendo assim, pode-se afirmar que o efeito da calcinação sob 400°C/2h após imobilização de NPs de Ag não proporcionou melhora significativa nos resultados de fotodegradação do corante têxtil RB5. Por consequência, a etapa de calcinação após a impregnação de NPs de Ag foi suprimida nos estudos seguintes.

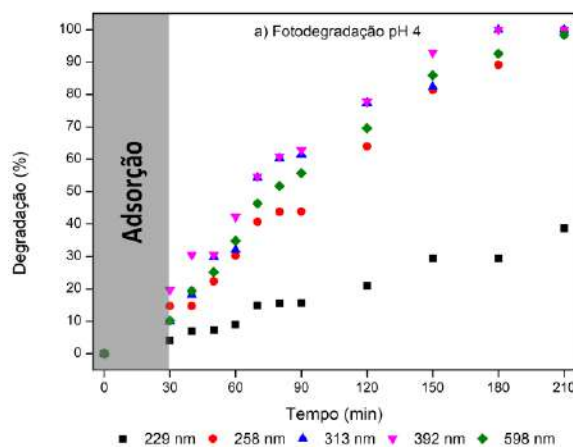
4.2 EFEITO DAS VARIÁVEIS DE FOTODEGRADAÇÃO

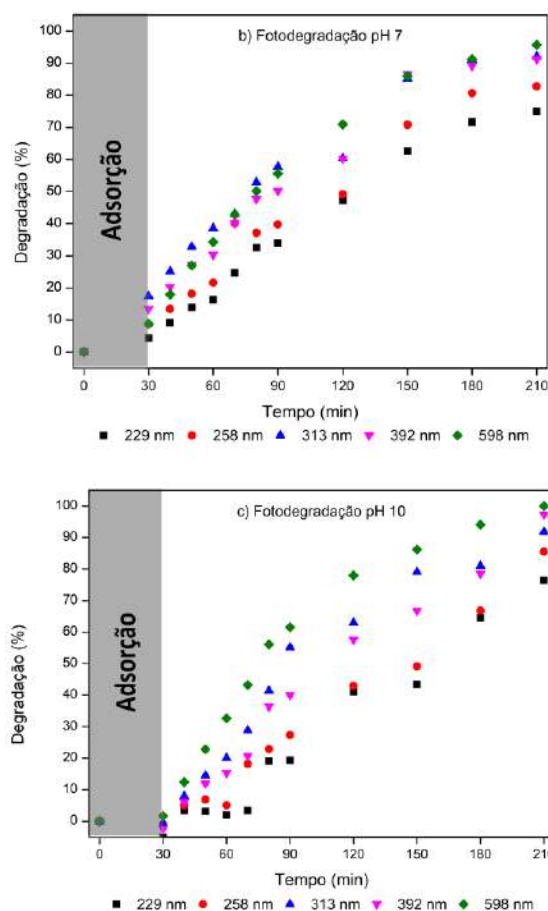
Foram avaliados os efeitos das variáveis de fotodegradação: pH, superfície, concentração inicial de corante, fonte de radiação, tipo de corante, reúso e estudo cinético. Cada resultado será abordado em seções individuais.

4.2.1 Efeito do pH

Foi estudada a degradação do corante RB5 por fotocatalisador ancorado com 0,25 mM de NPs de Ag ao ZnO sob concentração inicial de corante 25 mg.L⁻¹, em fonte de radiação *sunlight* (UVA/UVB) variando o pH da solução de corante em 4, 7 e 10. As Figuras 19 a), 19 b) e 19 c) trazem o efeito de cada condição de pH na degradação do RB5, os espectros de absorção avaliados ao longo do tempo estão disponíveis no Apêndice B. Diferentemente dos resultados mostrados nas seções anteriores, a fotodegradação do RB5 é avaliada em todos os picos característicos (comprimento de onda, λ) do RB5. Nos espectros obtidos verifica-se que $\lambda = 229$ nm representa um grupamento aromático, $\lambda = 258$ nm pode ser relativo ao anel benzeno, $\lambda = 313$ nm pode ser referente ao anel naftaleno, $\lambda = 392$ nm pode está ligado a grupos sulfonatos e $\lambda = 598$ nm corresponde ao grupamento cromóforo respectivo as insaturações entre nitrogênios (LAN; WANG; QU, 2019).

Figura 19 – Fotodegradação do corante RB5 em 180 min de reação fotocatalítica, concentração inicial de corante 25 mg.L⁻¹, em fonte de radiação *Sunlight* (UVA/UVB). em a) pH 4, b) em pH 7 e c) pH 10.





Fonte: O autor (2021).

De acordo com o mostrado nas Figuras 19 a), 19 b) e 19 c) o uso combinado de NPs de Ag e ZnO em placas de latão calcinadas ocasionou na degradação do RB5 nas condições de pH ácido, neutro e básico. A Tabela 9 resume o percentual de degradação dos picos característicos do RB5 após a reação.

Tabela 9 – Remoção (%) do RB5 nos pH 4, 7 e 10 após a reação fotocatalítica.

Remoção (%) do RB5 em cada λ do RB5 após reação					
pH	229 nm	258 nm	313 nm	392 nm	598 nm
4	38,62	100	100	100	98,36
7	74,93	82,75	92,10	91,23	95,71
10	76,40	85,50	91,84	97,41	100

Fonte: O autor (2021).

Diante do exposto nas Figuras 19 a), 19 b) e 19 c) e na Tabela 9, em pH 4 aconteceu baixa degradação do corante em $\lambda = 229$ nm. Este fato está associado a influência do ácido nítrico usado no ajuste do pH, segundo Ershov e Panich (2018) o ácido nítrico absorve

fortemente na região de 200 nm. Em $\lambda = 258, 313$ e 392 nm foi verificado maior degradação do que no grupamento cromóforo, este comportamento é devido a influência de lixiviação de metais que será melhor discutida na próxima seção. Comparando os pHs trabalhados, a condição ácida apresentou de forma geral maior degradação do que os meios neutro e básico. Esse resultado está de acordo com outros autores (MORADI *et al.* 2017; EL-BINDARY, 2019) e está relacionado com o melhor transporte de cargas que as NPs de Ag proporcionam ao fotocatalisador.

A degradação do corante RB5 das condições neutra e básica foram muito próximas. Pode-se perceber que as NPs de Ag mantêm seu potencial de fotodegradação na região entre essas faixas de pH. Do ponto de vista ambiental, é melhor tratar corante em pH neutro para não adicionar mais reagente no tratamento. Mas, independentemente da condição de pH que a solução de corante esteja, o fotocatalisador formado de NPs de Ag e ZnO pode ser usado tratar adequadamente o poluente sob luz UV.

Segundo o trabalho de Moradi *et al.* (2017) NPs de Ag combinadas com ZnO tem alta degradação do corante laranja ácido de pH ácido a básico, porém não é aconselhado aplicar a condição ácida nos fotocatalisadores a base de ZnO devido a dissolução do óxido, acontece formação de sais por interação do óxido com grupos ácidos. Ding e colaboradores (2020) perceberam que a ancoragem de NPs de Ag ao ZnO proporciona em um ponto de carga zero (PCZ= 7,12) menor do que o ponto de carga zero do ZnO puro (PZC $\cong$ 9), essa redução proporciona ao fotocatalisador Ag-ZnO eficiência fotocatalítica sob maior faixa de pH.

Ao estudar o efeito do pH (variando de pH 3 a 11) de solução de corante violeta de metila usando catalisador Ag-ZnO, Ashebir e colaboradores (2018) perceberam que a partir de pH 7 a eficiência de degradação se mantinha até pH 11. Usando o mesmo fotocatalisador para degradar o corante ácido azul 113 variando o pH de 3 a 12, Mohammadzadeh e colaboradores (2015) obtiveram alta degradação na faixa de pH de 5,5 a 11,5, e afirmaram que a força eletrostática entre catalisador e poluente não é suficiente para explicar esse comportamento.

Portanto diante destes resultados, a condição de pH neutro foi fixada para o estudo das próximas variáveis de fotodegradação.

4.2.2 Efeito da superfície

Para um completo entendimento da influência dos processos de calcinação e imobilização do ZnO das placas de latão na degradação do RB5, as superfícies LSC, LC e

ZnO-LC e Ag-ZnO-LC foram estudados na fotodegradação do RB5 variando o pH em condição ácida, neutra e básica. As Figuras de 20 a) até 20 l) apresentam os espectros de absorção do corante em cada ensaio realizado.

Figura 20 – Espectro de absorção do RB5 nas condições: a) LSC pH 4, b) LSC pH 7, c) LSC pH 10, d) LC pH 4, e) LC pH 7, f) LC pH 10, em 180 min de reação fotocatalítica, concentração inicial de corante 25 mg.L^{-1} , em fonte de radiação *Sunlight* (UVA/UVB).

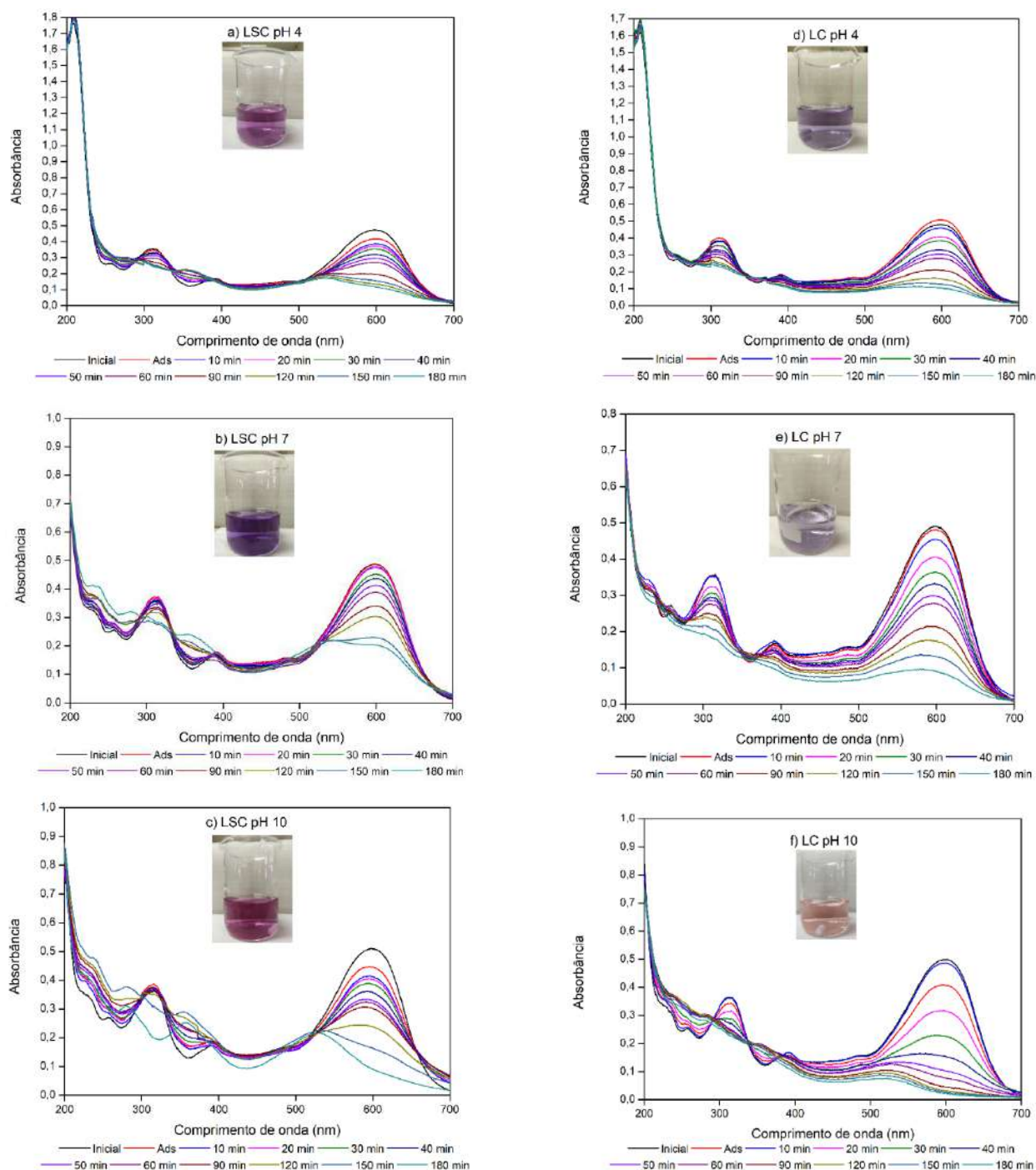
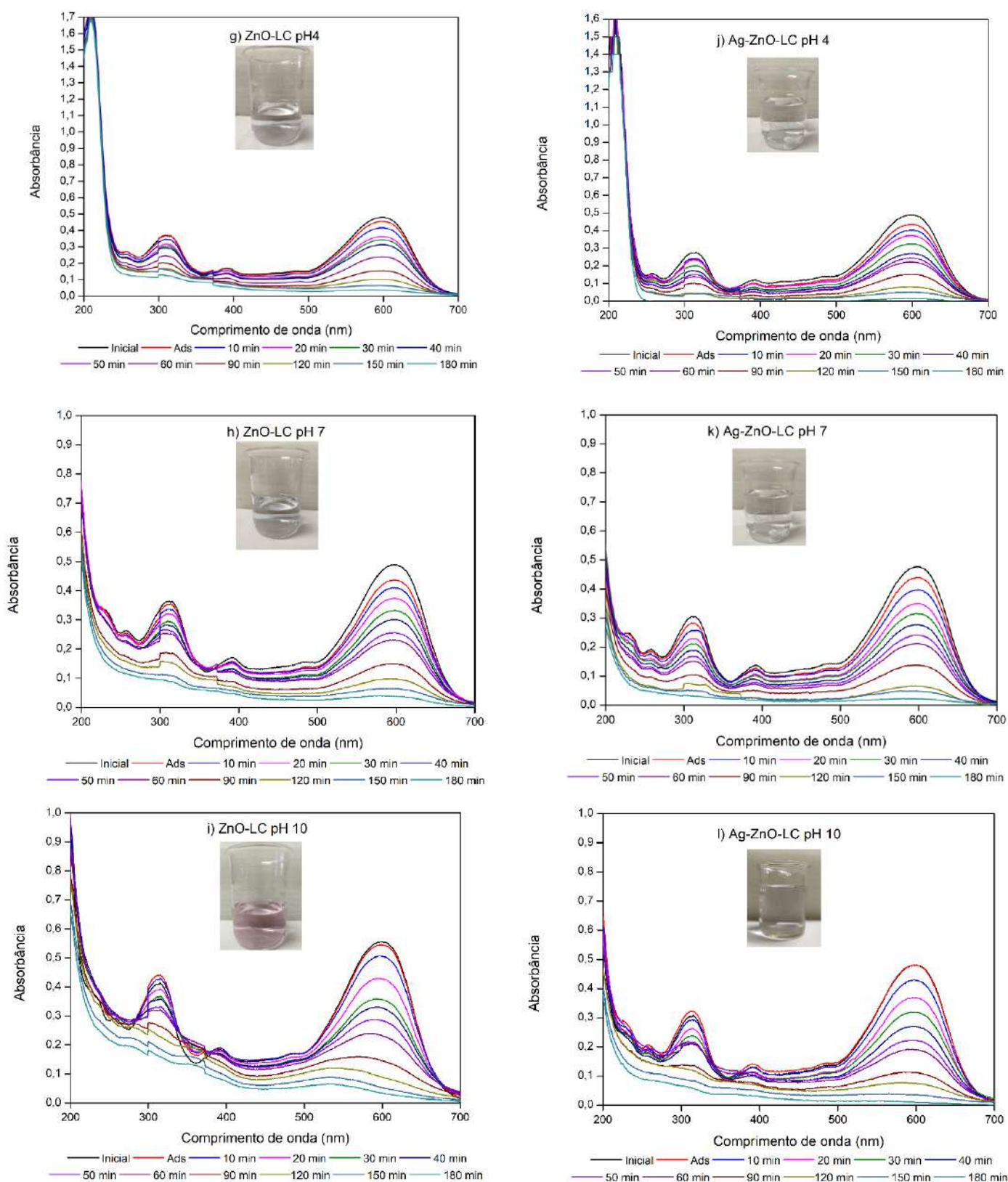


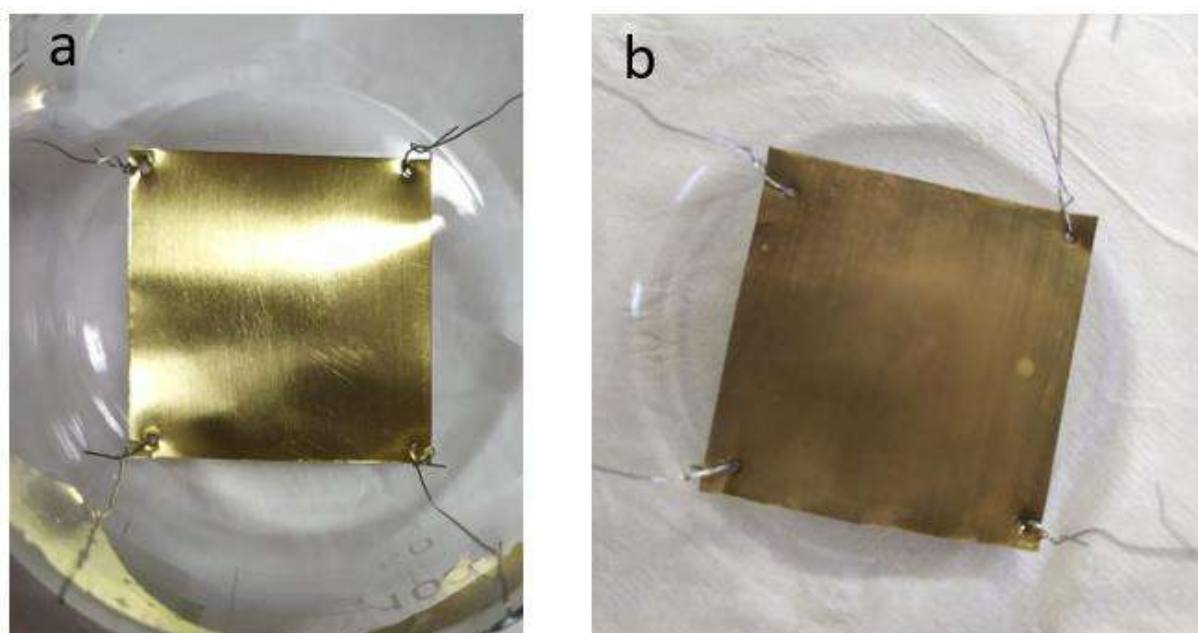
Figura 20 – Espectro de absorção do RB5 em g) ZnO-LC pH 4, h) ZnO-LC pH 7, i) ZnO-LC pH 10, j) Ag-ZnO-LC pH 4, k) Ag-ZnO-LC pH 7, l) Ag-ZnO-LC pH 10, em 180 min de reação fotocatalítica, concentração inicial de corante 25 mg.L⁻¹, em fonte de radiação Sunlight (UVA/UVB).



Fonte: O autor (2021).

Os espectros de absorção plotados na Figura 20 a), 20 b) e 20 c) mostram que durante a reação de fotodegradação do RB5 com a placa de latão apenas lavada, aconteceu o deslocamento dos picos característicos do corante têxtil sugerindo a formação de intermediários de reação. Além disso, foi notado de forma qualitativa a corrosão da placa de latão *in natura* após a reação de degradação do RB5 em pH ácido, Figura 21. Devido à alta taxa de corrosão e formação de intermediários nas aplicações de fotocatalise, Ramire-Sanches e colaboradores (2020) não indicam o uso da liga latão em aplicações fotocatalíticas em pH ácidos. Segundo os autores para atingir a mineralização de contaminantes é necessário a aplicação de um POA combinado ou tratamentos térmicos e de incorporação de outros materiais na liga *in natura*.

Figura 21 – Placa de LSC a) antes e b) após a reação de fotodegradação sob pH=4.



Fonte: O autor (2021).

As reações realizadas com a placa de latão calcinada (Figuras 20 d), 20 e) e 20 f)) não apresentaram deslocamento dos picos como na placa apenas lavada. Houve uma redução da intensidade dos comprimentos de onda ao longo do tempo, indicando que a formação de ZnO nas placas reproduz em um melhor resultado catalítico do que na liga Zn-Cu. Mesmo assim, é possível perceber que não houve uma degradação significativa dos compostos aromáticos $\lambda = 229$ e 258 nm. As placas imobilizadas com ZnO (Figuras 20 g), 20 h) e 20 i)) apresentaram redução intensa de todos os comprimentos de onda do RB5. Informações sobre a degradação do RB5 em cada λ estão disponíveis na Tabela 10.

Tabela 10 – Degradação do RB5 após 3 horas de reação utilizando diferentes fotocatalisadores e pH.

Degradação do RB5 em cada λ					
Ensaios	229 nm	258 nm	313 nm	392 nm	598 nm
LSC pH 4	0	0	43,1	24,2	80,7
LSC pH 7	0	0	13,6	0	62,8
LSC pH 10	0	0	24,4	0	83
LC pH 4	0	15,5	49,4	38,2	84
LC pH 7	21,2	20,2	54,0	54,8	84,5
LC pH 10	0	0	48,8	44,5	100
ZnO-LC pH 4	74,7	58,5	70,5	97,6	97,6
ZnO-LC pH 7	51,7	57,6	71,2	95,9	95,9
ZnO-LC pH 10	34,1	35,6	65,4	99,1	99,1
Ag-ZnO-LC pH 4	38,6	100	100	100	98,4
Ag-ZnO-LC pH 7	74,9	82,7	92,1	91,2	95,7
Ag-ZnO-LC pH 10	76,4	85,5	91,4	97,4	100

Fonte: O autor (2021).

Os dados apresentados na Tabela 10 mostram que a superfície do latão apenas lavada não degrada os compostos de $\lambda=229$ nm e $\lambda=258$ nm do RB5 em nenhum pH. Só é detectada alguma degradação desses compostos na placa calcinada, só sendo percebidos resultados favoráveis e eles só são degradados em maior quantidade após a imobilização do ZnO. Nos $\lambda = 598, 392$ e 313 nm tem de forma geral maiores degradações porque correspondem as primeiras ligações do RB5 que são quebradas durante a fotocatalise. Ainda assim, maiores taxas de degradação só são alcançadas em todos os comprimentos onda, após a imobilização do ZnO no latão calcinado. A impregnação de NPs de Ag proporcionou aumento significativo da degradação do RB5 em todos os λ avaliados principalmente entre as condições neutra e básica.

De modo a verificar a lixiviação de metais zinco e cobre, as amostras pós-tratamento empregando os diferentes fotocatalisadores foram analisadas via absorção atômica. A Tabela 11 exhibe as concentrações de Zn^{2+} e Cu^{2+} obtidas.

Tabela 11 – Concentração de Zn^{2+} e Cu^{2+} nas soluções de RB5 após os ensaios fotocatalíticos.

Absorção atômica (mg.L^{-1})		
Ensaios	Zn^{2+}	Cu^{2+}
LSC pH 4	7,900	0,790
LSC pH 7	1,652	0,704
LSC pH 10	0,025	0,630
LC pH 4	5,800	0,009
LC pH 7	4,742	ND
LC pH 10	1,770	ND
ZnO-LC pH 4	5,068	ND
ZnO-LC pH 7	3,156	ND
ZnO-LC pH 10	1,152	ND

ND = não detectado

Fonte: O autor (2021).

Analisando a Tabela 11, é possível perceber que as placas de latão apenas lavadas apresentaram soluções pós reação de colorações mais intensas devido à maior concentração de Zn^{2+} e Cu^{2+} . Segundo Herro (1993), as ligas de cobre e zinco estão sujeitas a lixiviação de seus metais em pH ácido conferindo um ataque severo a liga.

Sabe-se que a calcinação do latão forma ZnO e CuO na superfície da liga. A placa calcinada teve a presença de Cu^{2+} e Zn^{2+} apenas sob pH ácido, em condição neutra e alcalina foi observado um aumento da lixiviação do Zn^{2+} em 65,16% e 98,58% quando comparada a liga sem tratamento térmico. Bian e colaboradores (2011) verificaram que NPs de ZnO sofrem dissolução em pH neutro ($\text{pH} \cong 7,5$) e a taxa de dissolução é proporcional a área superficial das partículas, visto que quando menores são lixiviadas com maior facilidade. O alto teor de lixiviação em $\text{pH} = 10$ é explicado pela influência do hidróxido de amônio que é bastante utilizado em aplicações metalúrgicas para lixiviar com eficiência o Zn^{2+} na reciclagem de materiais (LÓPEZ *et al.* 2017).

Em suma, o ZnO sofre ataques em condições ácidas, neutras e básicas. Em condições muito ácidas acontece o ataque direto de prótons ao ZnO, em condições de pH de 6 a 9 o ZnO se dissolve em Zn(OH)_2 e em pH maior que 9 a dissolução do óxido está relacionada ao seu hidróxido que forma espécies solúveis na forma de complexos hidroxil como o Zn(OH)_2 , Zn(OH)_3 e Zn(OH)_4 (BIAN *et al.* 2011).

Comparando percentualmente a lixiviação de Zn^{2+} das placas de latão após a imobilização de ZnO (LC com ZnO-LC) é possível perceber uma redução por lixiviação de

Zn^{2+} , em torno de 12,62% em meio ácido, 33,44% em meio neutro e 34,91% em meio básico. A formação dos filmes de ZnO nas placas de latão calcinado por *washcoating*, possivelmente diminuiu o ataque por lixiviação, haja vista que a concentração de ZnO nessas placas é maior (40 mg) e as mesmas sofreram menos lixiviação. Aparentemente, as NPs de ZnO são menos suscetíveis a lixiviação do que agulhas de ZnO formadas sobre o substrato após a calcinação. Por outro lado, o aumento da alcalinidade nos fotocatalisadores suportados com NPs de ZnO está relacionado a uma menor lixiviação, e consequentemente, isso reflete no processo de fotocatalise, onde são observadas descoloração quase completa.

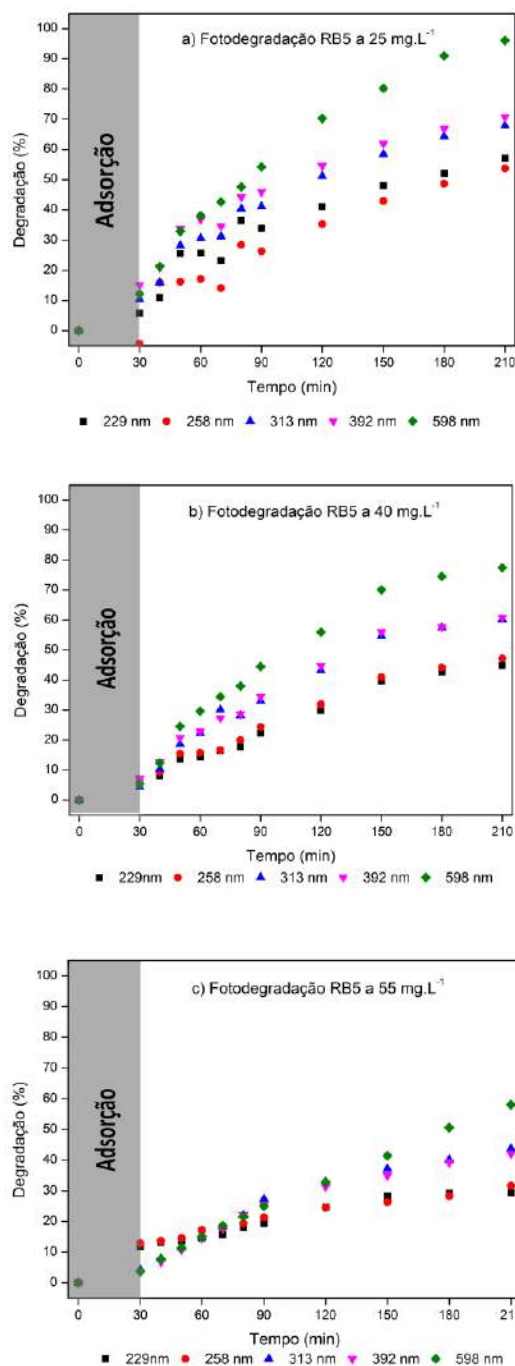
De forma geral o pH ácido ocasionou em maiores perdas de Zn^{2+} para a solução de corante durante a reação, devido a rápida dissolução de ZnO em meio ácido (AVRAMESCU *et al.* 2017). Por outro lado, o aumento de pH levou a menores taxas de lixiviação de metais nas placas e apresentou colorações de intensidade mais suave após as reações fotocatalíticas.

Diante dos resultados, é perceptível a necessidade de realizar os tratamentos de calcinação, imobilização com ZnO e impregnação com NPs de Ag na superfície do latão. Estes três processos reduzem a lixiviação de metais para a solução de corante, reduzem a formação de novos compostos e intensificam a atividade fotocatalítica.

4.2.3 Efeito da concentração inicial de corante

Foi estudada a degradação do corante RB5 nas concentrações iniciais de corante RB5 de 25, 40 e 55 mg.L^{-1} , em pH 7 e sob fonte de radiação *Sunlight* (UVA/UVB). Os espectros de absorção do corante ao longo do tempo estão disponíveis no Apêndice C e as Figuras 22 a), 22 b) e 22 c) mostram a fotodegradação do RB5 em cada concentração estudada.

Figura 22 – a) Fotodegradação do RB5 em 180 min de reação fotocatalítica, em pH=7 e em fonte de radiação *Sunlight* (UVA/UVB) para: a) Concentração inicial de 25 mg.L⁻¹, b) Concentração inicial de 40 mg.L⁻¹ e c) Concentração inicial de 55 mg.L⁻¹.



Fonte: O autor (2021).

Os resultados das Figuras 22 a), 22 b) e 22 c) mostram que o sistema imobilizado Ag-ZnO-Latão é capaz de promover a parcialmente a degradação do corante RB5 nas três concentrações estudadas. O aumento da concentração inicial de corante proporcionou menor

degradação (%) do RB5 em todos os λ avaliados. A Tabela 12 resume a degradação após reação em cada concentração de corante estudada.

Tabela 12 – Efeito da concentração inicial de RB5 na degradação fotocatalítica, 180 min de reação, pH=7 e fonte de radiação *Sunlight* (UVA/UVB).

Degradação (%) do RB5 em cada λ					
Concentração inicial de RB5 (mg.L⁻¹)	229 nm	258 nm	313 nm	392 nm	598 nm
25	54,1	53,7	67,9	70,7	96,0
40	44,8	47,1	60,2	60,8	77,4
55	29,3	31,6	43,7	42,0	58,0

Fonte: O autor (2021).

A Tabela 12 mostra que o aumento da concentração inicial de RB5 proporcionou percentuais menores de degradação, essa redução é mais intensa após o aumento de concentração inicial de 40 para 55 mg.L⁻¹.

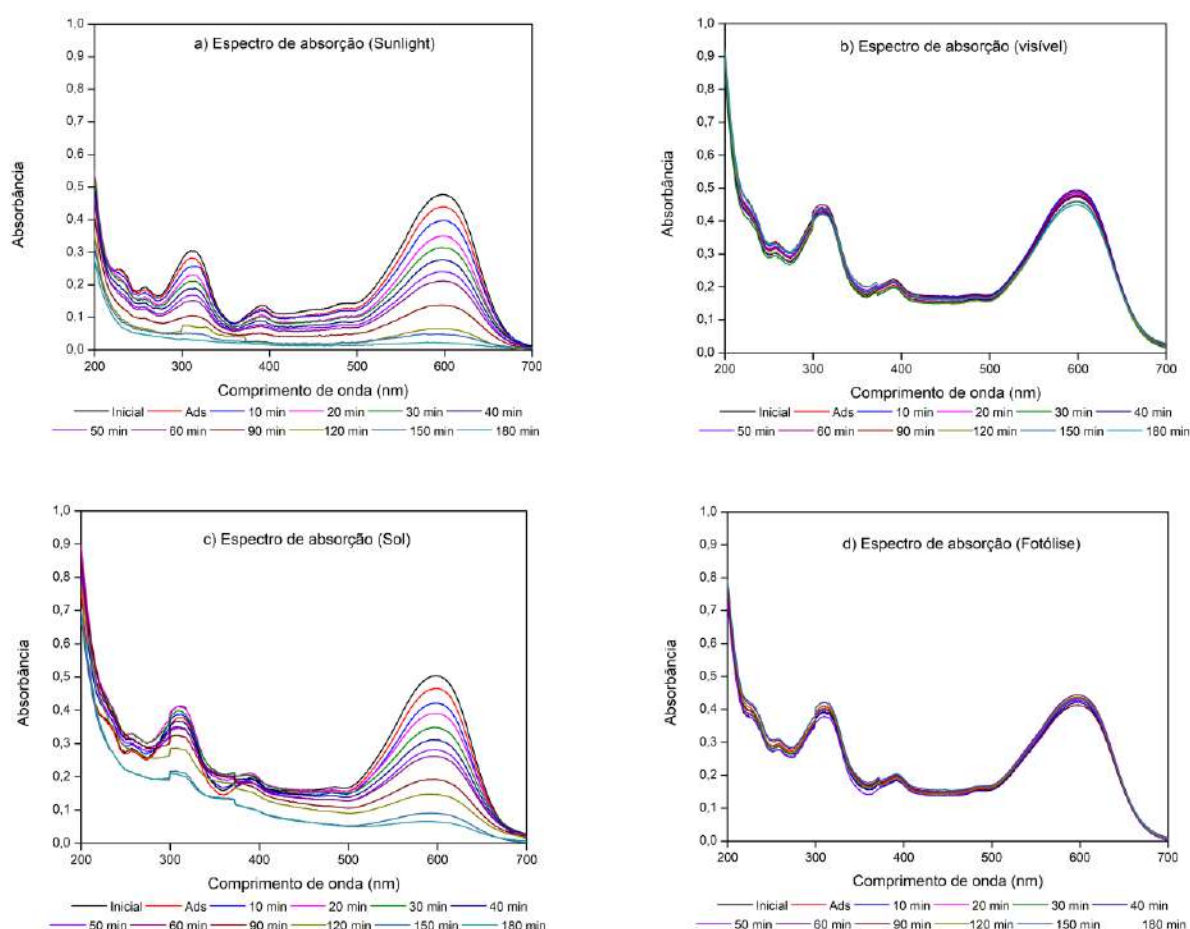
El-Bindary, Ismail e Eladl (2019) estudaram o efeito da concentração inicial do corante azul reativo 21 variando a concentração inicial de 10 a 80 mg.L⁻¹, por meio de fotocatalise foi usado catalisador ancorado com 3% NPs de Ag em ZnO em 30 minutos de radiação UV. Os autores notaram altas taxas de degradação (80%) quando a concentração de corante aumentou até 40 mg.L⁻¹, acima dessa concentração a degradação caiu consideravelmente. Altas concentrações de corantes prejudicam a ativação do catalisador, visto que menos fótons atingem a superfície do catalisador e consequentemente a geração de radicais hidroxila e a atividade fotocatalítica são prejudicadas (ASHEBIR *et al.* 2018).

Para efeito de comparação entre outras variáveis, bem como a continuação da pesquisa, a concentração inicial de corante RB5 de 25 mg.L⁻¹ foi a fixada para os estudos subsequentes.

4.2.4 Efeito da fonte de radiação

O efeito das fontes de radiação *Sunlight* (UVA/UVB), visível, solar e sob a ausência de catalisador (fotólise da lâmpada *Sunlight*) foi estudado para compreender o comportamento fotocatalítico das NPs de Ag juntamente com o ZnO nas diferentes regiões do espectro eletromagnético. A Figura 23 dispõe de todos os espectros de absorção do RB5 dos ensaios realizados.

Figura 23 – Espectros de absorção das diferentes fontes de radiação estudadas a) *Sunlight* (UVA/UVB), b) Visível, c) Solar, d) Fotólise, sob 180 min de reação fotocatalítica, concentração inicial de RB5 de 25 mg.L⁻¹ de reação e pH = 7.



Fonte: O autor (2021).

Os espectros mostrados na Figura 23, indicam que a redução da intensidade da absorbância dos λ característicos do RB5 seguiram a ordem Fotólise < Visível < Solar < *Sunlight*. A Tabela 13 informa sobre o percentual de degradação do corante RB5 obtido por cada fonte de radiação estudada. Os resultados das fontes visível, solar e fotólise estão disponíveis tanto no resultado de degradação quantificado, como no percentual de proximidade aos resultados da fonte *Sunlight* (resultado representado entre parênteses).

Tabela 13 – Percentual de degradação em função da fonte de radiação.

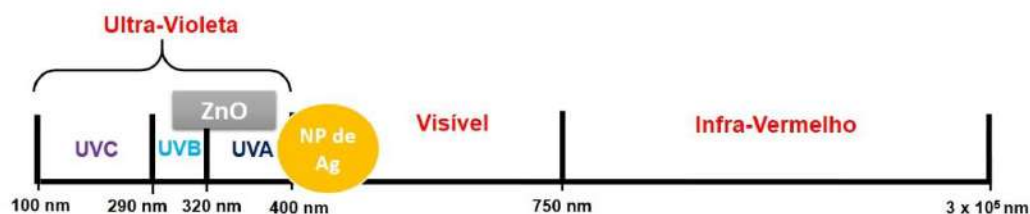
Degradação (%) do RB5 em cada λ										
Fonte	229 nm		258 nm		313 nm		392 nm		598 nm	
<i>Sunlight</i>	74,9		82,7		92,1		91,2		95,7	
(UVA/UVB)										
Visível	9,5	(12,7)	8,8	(10,6)	2,2	(2,4)	11,2	(12,3)	13,5	(14,1)
Solar natural	24,5	(32,7)	32,6	(39,4)	55,2	(59,9)	55,9	(61,2)	88,8	(92,8)
Fotólise	3,67	(4,9)	6,6	(7,9)	5,6	(6,0)	12,7	(13,9)	9,5	(9,9)
(<i>Sunlight</i>)										
() = valor relativo a degradação da fonte <i>Sunlight</i> .										

Fonte: O autor (2021).

A Tabela 13 exibe que a fonte que proporcionou a degradação da molécula do RB5 de forma mais eficiente foi a *Sunlight* (UVA/UVB), onde constatou-se degradações de 74,9%, 82,7%, 92,1%, 91,2% e 95,7% para os $\lambda = 229, 258, 313, 392$ e 598 nm, respectivamente. O segundo melhor resultado de degradação foi sob a fonte de luz solar, com degradação eficiente em $\lambda = 313, 392$ e 598 nm e baixa remoção em $\lambda = 229$ nm e 258 nm. É verificada baixa degradação em todos os λ sob fonte de luz visível, principalmente em relação aos componentes em $\lambda = 313, 392$ nm, o resultado de degradação desses grupos foram menores que sob fotólise, dessa forma é possível afirmar estes compostos não são degradados pela fonte visível. O ensaio de fotólise apresentou os menores resultados de degradação do RB5 com redução da ligação azo de apenas 9,5%.

O espectro de radiação eletromagnética solar é dividido em 5% de radiação ultravioleta (UVA, UVB e UVC), 39% de radiação visível e 56% de radiação infra-vermelho (BALOGH *et al.* 2011). As NPs de ZnO e de Ag são ativados em regiões diferentes do espectro, o ZnO na região do ultravioleta, entre as frações UVA/UVB, já as NPs de Ag são ativadas entre parte do espectro UVA e a região do visível, Figura 24. Dessa maneira, o comportamento fotocatalítico das diferentes fontes estudadas é decorrente da forma que o fotocatalisador é ativado.

Figura 24 – Espectro eletromagnético solar (adaptado).



Fonte: O autor (2021).

Primeiramente, a fonte de radiação UVC não foi estudada nessa seção porque o princípio da radiação eletromagnética diz que a energia de um fóton é proporcional a frequência, ou seja, altas frequências estão relacionadas a pequenos λ , que proporcionam em ondas de maior energia (EMERY; CAMPS, 2017). A região do espectro UVC, mesmo com bastante energia, não ativa nem o ZnO nem as NPs de Ag (Figura 24), então não é esperado que este tipo de fonte consiga quebrar a estrutura molecular do RB5 por fotocatalise heterogênea. Como já mencionado, dentre as fontes estudadas, a fonte *sunlight* (UVA/UVB) foi a fonte que proporcionou maior degradação em todos os λ do corante RB5. Este resultado foi devido a influência das NPs de ZnO que são ativadas nas regiões UVA e UVB alcançando ativação entre 300 nm a 380 nm (MRIDHA; BASAK, 2007; BALCHA; YADAVDEY, 2016) e pela contribuição sinérgica das NPs de Ag que têm parcela de ativação na região UVA entre 390 a 400 nm, como mostrado na Figura 24.

A fonte solar foi a segunda fonte de maior degradação do corante têxtil, esse resultado foi bastante promissor pois mesmo realizando essa reação entre 10:30 e 13:30, buscando máxima intensidade de radiação, a condição meteorológica estava sob clima nublado, que diminui a incidência de fótons durante a reação. Condições climáticas de maior exposição dos raios solares, pode proporcionar contribuição máxima da ativação das NPs de Ag na região do visível combinada com a ativação do ZnO nas regiões UVA e UVB (Figura 24), aumentando a taxa das reações de oxidação e consequentemente proporcionando maior eficiência fotocatalítica.

A fonte de radiação visível apresentou baixa remoção do composto orgânico quando comparada com as fontes *sunlight* (UVA/UVB) e solar. O espectro da lâmpada visível utilizada nesse estudo (disponível nos anexos) apresenta intensidade luminosa entre 400 a 700 nm, com pico de maior intensidade em $\lambda \cong 440$ nm. Já outros trabalhos da literatura (YANG *et al.* 2016; ZIASHAHABI *et al.* 2019, NAHAR *et al.* 2019; LI *et al.* 2020) ao estudarem o efeito da fonte visível, utilizaram lâmpada de xenônio que possui contribuição mútua das

regiões UVA/UVB e visível. Conforme mostrado na Figura 24, como o ZnO é ativado na região ultravioleta e as NPs de Ag são ativadas com maior intensidade na região do visível, os trabalhos que usaram a lâmpada de xenônio, tiveram ativação máxima do fotocatalisador Ag/ZnO, justificando o alto percentual de degradação de poluentes. Já a lâmpada visível utilizada neste trabalho ativou apenas as NPs de Ag isoladamente, justificando o resultado encontrado, pois não aconteceu efeito sinérgico entre as NPs de Ag e o ZnO durante a fotocatalise sob essa fonte.

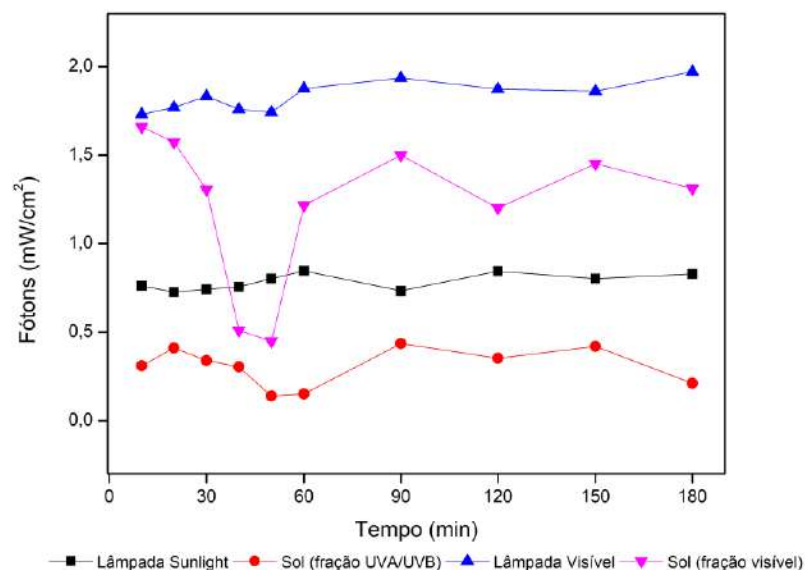
O resultado da fonte visível também corrobora com os resultados de caracterização das NPs de Ag por espectrofotometria ultravioleta-visível (Seção 4.1.1.2), foi verificado que as NPs de Ag sintetizadas apresentam banda plasmônica de absorção em 397 ± 5 nm, ou seja, as NPs de Ag sintetizadas são ativadas no começo do espectro visível (Figura 24), as mesmas contribuem para a degradação do corante RB5 e a ativação combinada das regiões ultravioleta e visível podem degradar corantes com alta eficiência.

Saoud e colaboradores (2018) compararam o efeito das fontes UV e visível na degradação do corante azul de metileno usando o catalisador Ag-ZnO. Os autores identificaram que sob radiação UV a taxa de degradação do corante era três vezes mais rápida do que sob luz visível. Hua-Yi Wu e colaboradores (2016) também encontraram resultados semelhantes ao comparar as fontes UV e visível na degradação do mesmo corante, a reação com catalisador Ag-ZnO sob fonte UV foi 55% mais rápida que sob fonte visível. Os resultados dos trabalhos citados corroboram com os resultados encontrados no presente estudo, visto que fotocatalisadores a base NPs de Ag e ZnO apresentam atividade fotocatalítica sob ambas as fontes, porém sob luz visível apresentam menores taxas de degradação de corante.

A fotólise não apresentou degradação significativa do RB5 e, consequentemente, o corante RB5 não é degradado apenas sob fonte de radiação, é indispensável a presença do catalisador Ag-ZnO-Latão para proporcionar em bons resultados de degradação do contaminante. Esse resultado já era esperado e está de acordo com a literatura (ABDELSAMAD *et al.* 2018; SANTOS *et al.* 2019; PASCARIU *et al.* 2020).

Para efeito de comparação entre as fontes estudadas, foram medidas a intensidade de geração de fótons por meio de radiômetros. A intensidade de fótons emitidas no estudo das fontes solar, *sunlight* e visível foram comparadas na Figura 25.

Figura 25 – Comparação de fótons gerados sob as radiações *Sunlight*, Visível, Solar (fração UVA/UVB) e Solar (fração visível).



Fonte: O autor (2021).

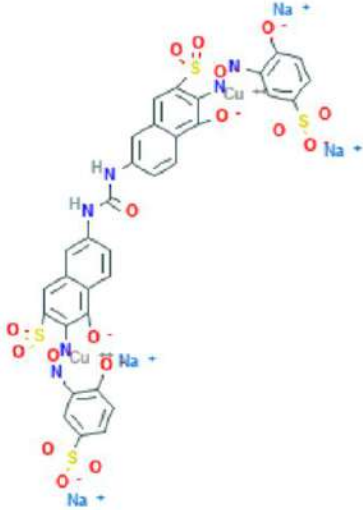
A Figura 25 mostra que a intensidade de fótons gerados foi crescente na seguinte ordem: Sol (fração UVA/UVB) < lâmpada *Sunlight* < Sol (fração visível) < lâmpada visível, com incidência média para cada fonte de $0,3077 \text{ mW.cm}^{-2} < 0,7835 \text{ mW.cm}^{-2} < 1,2176 \text{ mW.cm}^{-2} < 1,8356 \text{ mW.cm}^{-2}$. O sol em ambas as frações do espectro medidas, ultravioleta e visível, obteve menor incidência de fótons do que as fontes artificiais *sunlight* e visível. Oliveira e colaboradores (2020) realizou reação de degradação fotocatalítica de RB5 no mesmo tempo de exposição solar (3 horas), durante o mesmo horário (10:30 às 13:30) e obteve maior incidência de fótons $0,419 \text{ mW.cm}^{-2}$ para fração UVA/UVB. Esse resultado reforça a afirmação que diante de melhores condições climáticas uma incidência maior de fótons podem ser obtidos e consequentemente podem levar a maiores resultados de degradação de corante sob fonte solar.

Diante dos resultados discutidos, a fonte de radiação *sunlight* (UVA/UVB) foi fixada para estudos das demais variáveis: efeito do tipo corante, reúso do catalisador e estudo cinético. Vale salientar que, apesar dos resultados da radiação solar serem promissores, há uma necessidade de estudar os demais parâmetros sem interferência de outras variáveis como é o caso da intensidade da radiação em dias ensolarados e nublados.

4.2.5 Efeito do tipo de corante

Efluentes têxteis possuem em sua composição uma ampla mistura de corantes variante com a escala de produção na indústria (YASEEN; SCHOLZ, 2019). Diversos corantes têxteis têm sido degradados com eficiência a partir do uso do catalisador Ag-ZnO, dentre eles já foram estudados os corantes reativos laranja 122, vermelho 195 e amarelo 145 (ABDELSAMAD *et al.* 2018); laranja de metila, azul de metileno e rodamina B (BAI *et al.* 2019) e azul direto 15 (EBRAHIMI *et al.* 2019). Para comprovar a eficiência fotocatalítica do catalisador Ag-ZnO-Latão na remoção de corantes têxteis, foram estudadas as degradações do corante *Reactive Black 5* a degradação do corante vermelho direto 83 (conhecido comercialmente de rubinol aracqcel SFRGN). A avaliação do tratamento dos corantes foi verificada pela quebra da ligação azo de cada estrutura ($\lambda = 598$ nm no RB5 e $\lambda = 526$ nm no vermelho direto 83). As propriedades dos dois corantes utilizados estão disponíveis na Tabela 14.

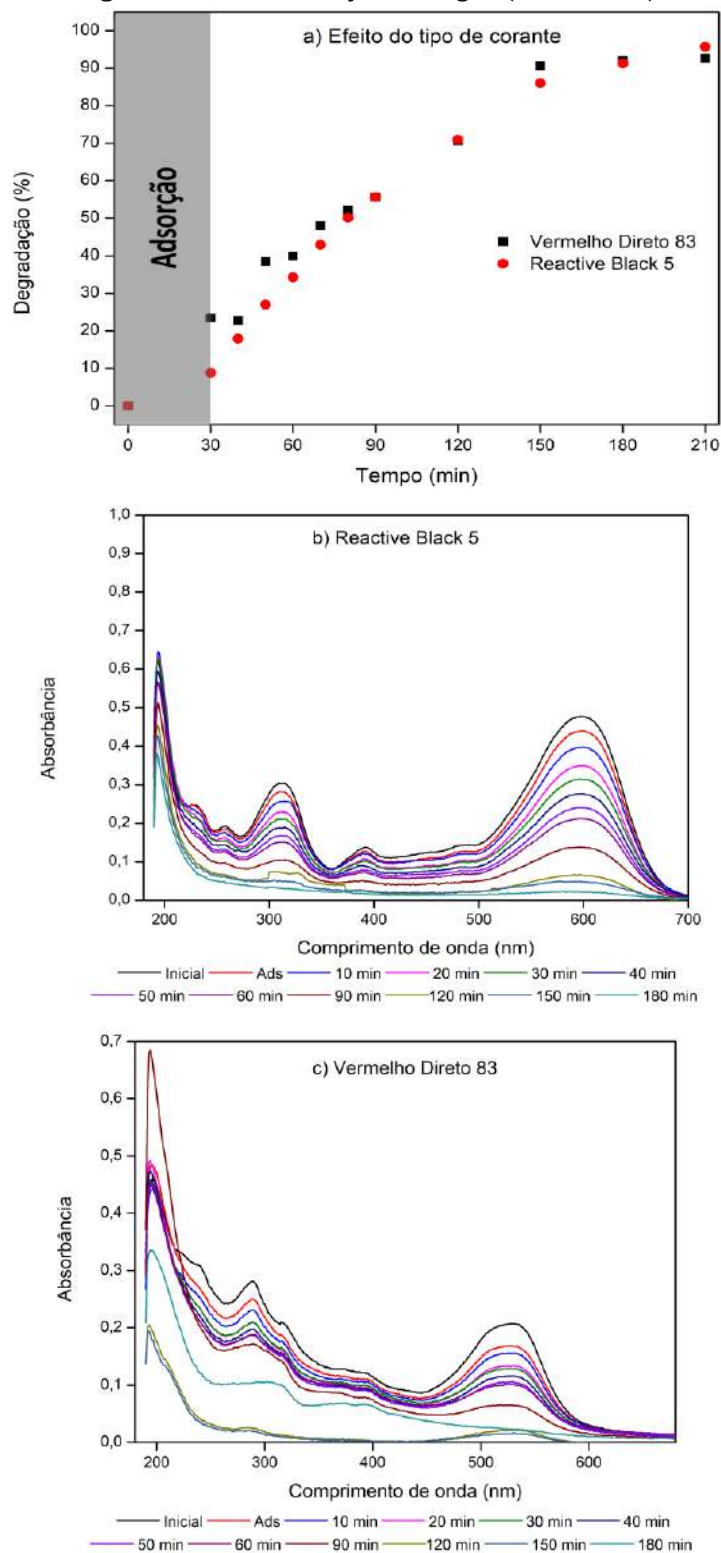
Tabela 14- Propriedades dos corantes RB5 e vermelho direto 83.

Propriedades dos corantes estudados	
Reactive Black 5	Vermelho direto 83
Estrutura molecular	Estrutura molecular
	
Peso molecular 991,8 g.mol ⁻¹	Peso molecular 1115,8 g.mol ⁻¹
Fórmula molecular	Fórmula molecular
C ₂₆ H ₂₁ N ₅ Na ₄ O ₁₉ S ₆	C ₃₃ H ₁₆ Cu ₂ N ₆ Na ₄ O ₁₇ S ₄

Fonte: PubChem, (2021)

Os resultados para ambos os corantes e os espectros de absorção de cada um deles estão disponibilizados na Figura 26.

Figura 26 – a) Efeito do tipo de corante, b) Espectros de absorção do RB5 e c) Espectros de absorção do vermelho direto 83, 180 min de reação fotocatalítica, corantes em pH neutro, concentração 25 mg.L⁻¹ e fonte de radiação *Sunlight* (UVA/UVB).



Fonte: O autor (2021).

A partir dos resultados da Figura 26 é possível perceber que mesmo diante de diferentes corantes, o catalisador Ag-ZnO-Latão teve alta eficiência na degradação de ambos os compostos orgânicos 95,71% para o RB5 e 92,67% para o vermelho direto 87, os corantes também apresentaram o mesmo comportamento de fotodegradação. A Figura 27 mostra a comparação de descoloração dos corantes vermelho direto 83 e do RB5 antes e após a reação fotocatalítica.

Figura 27 – Comparação da coloração das soluções antes e após reação fotocatalítica dos corantes a) corante vermelho direto 83 e b) *Reactive Black 5*, sob concentração de inicial de corante 25 mg.L⁻¹, pH 7, fonte *Sunlight* (UVA/UVB) por 180 min de reação fotocatalítica.

a) Solução de vermelho direto 83 antes e após reação.



b) Solução de RB5 antes e após a reação.



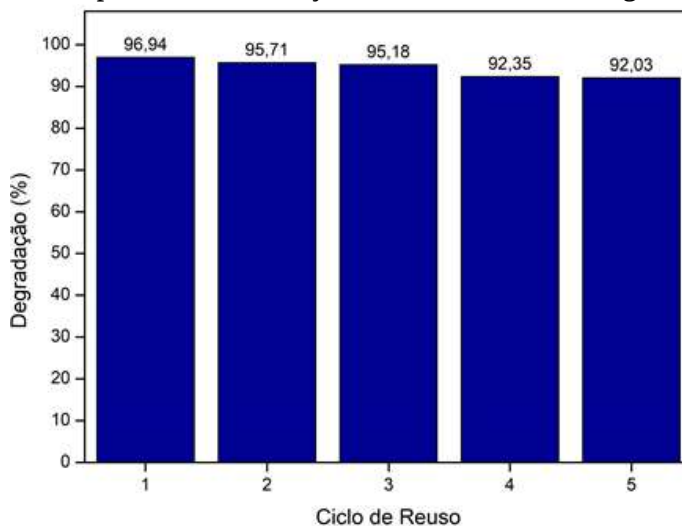
Fonte: O autor (2021).

A Figura 27 mostrou qualitativamente a degradação das soluções de corantes RB5 e vermelho direto 83. Foi possível perceber que após 180 min de reação, ambos os corantes pós-tratamento adquiriram solução hialina. Dessa forma o catalisador Ag-ZnO-latão parece ser promissor na fotodegradação de diferentes tipos de soluções de corantes têxteis.

4.3 TESTE DE REÚSO

A avaliação de reúso de fotocatalisadores tem como principal finalidade verificar se novos materiais sintetizados podem ser reutilizados sem perda de eficiência fotocatalítica. Desta forma, reduzindo os custos de produção e tornando uma aplicação viável economicamente e sem prejuízos ao meio ambiente. Sendo assim, foi avaliada a estabilidade fotocatalítica do catalisador Ag-ZnO-Latão ao longo de 5 ciclos de reúso conforme mostra a Figura 28.

Figura 28 – Ciclos de reúso do fotocatalisador Ag-ZnO-Latão na degradação do RB5 ao longo de 180 min de reação fotocatalítica, pH = 7, concentração inicial de corante 25 mg.L⁻¹ sob radiação *sunlight*.



Fonte: O autor (2021).

Conforme pode ser observado na Figura 28, após 5 ciclos de reúso o fotocatalisador Ag-ZnO-Latão diminui sua atividade fotocatalítica em apenas 4,9%, se mostrando estável em manter alta atividade fotocatalítica durante este período. Por outro lado, sabe-se que seriam necessário teste por um período de tempo e ciclos visando uma aplicação industrial.

Catalisadores compostos apenas de ZnO apresentam a cada ciclo de uso perdas de Zn²⁺ para o meio reacional, o que provoca em redução expressiva de eficiência catalítica após cada uso. Muthulingam e colaboradores (2015) quantificaram a perda de 30% de atividade catalítica na degradação do corante verde de malaquita após 3 ciclos de reúso de ZnO puro. Oliveira (2020) obteve perda da atividade catalítica do fotocatalisador latão calcinado em 45% após cinco ciclos de reúso de degradação do RB5. A adição de NPs de Ag ao ZnO confere novas propriedades ao catalisador, a Ag tem efeito inibitório contra a corrosão

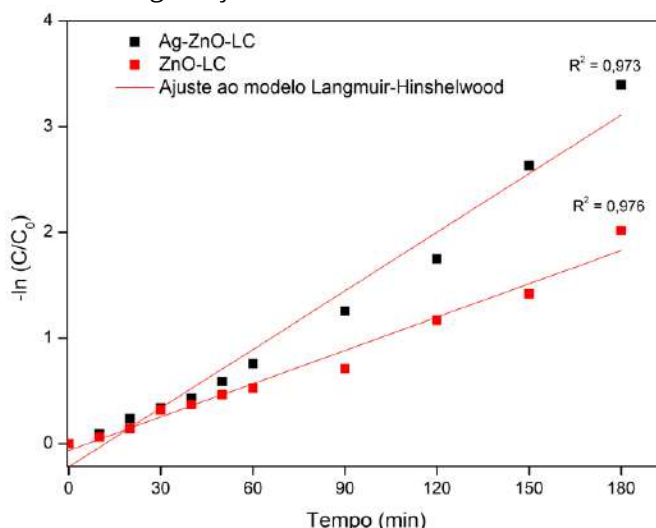
seletiva permitindo uso contínuo do fotocatalisador, sem perdas expressivas de fotodegradação (MA *et al.* 2017).

Shi e colaboradores (2020) perceberam que após 10 ciclos de reuso do catalisador Ag-ZnO a degradação do corante laranja de metila se manteve constante. Outros trabalhos também verificaram que após diversos ciclos de reuso o fotocatalisador Ag-ZnO manteve alta remoção de corantes (JARAMILLO-PÁEZ *et al.* 2017; CHOUDHARY *et al.* 2019; SAED *et al.* 2020; RAJI; SIBI; GOPCHANDRAN, 2018; KADAM *et al.* 2018). Assim, fotocatalisadores a base de NPs de Ag e ZnO podem ser aplicados em fotocatalise por vários ciclos no tratamento de corantes têxteis.

4.4 ESTUDO CINÉTICO

A melhor condição de degradação do RB5 estudada ao longo deste trabalho usando o fotocatalisador Ag-ZnO-Latão foi sob pH 7, concentração inicial de corante 25 mg.L^{-1} , fonte *sunlight* (UVA/UVB). A cinética de Langmuir-Hinshelwood foi utilizada na comparação do ajuste cinético da melhor condição de degradação do RB5 (usando NPs de Ag e ZnO) com o uso apenas de ZnO imobilizado, (Figura 29).

Figura 29 – Cinética de degradação do RB5 sob os fotocatalisadores Ag-ZnO-LC e ZnO-LC.



Fonte: O autor (2021).

Diante do que foi mostrado na Figura 29, ambos os conjuntos de dados se ajustaram bem ao modelo de L-H, o sistema Ag-ZnO-LC teve coeficiente de regressão linear (R^2) de 97,3% e o ZnO-LC teve 97,6%. A cinética de degradação do RB5 ao usar o sistema Ag-ZnO-LC foi levemente mais rápida do que usando o sistema ZnO-LC, onde foi obtido $k = 0,0105$

min^{-1} para ZnO-LC e $k = 0,0185 \text{ min}^{-1}$ para o uso de Ag-ZnO-LC, a adição de NPs de Ag aumentou a taxa de degradação do corante em 76,2%.

Os resultados encontrados neste estudo corroboram com a literatura, a Tabela 15 mostra os resultados de velocidade de degradação de corantes ao utilizar ZnO e após adicionar NPs de Ag aos fotocatalisadores.

Tabela 15 – Comparação da velocidade de degradação de corantes sob ZnO e Ag-ZnO.

Autor/Ano	Corante	Velocidade de degradação k	
Este trabalho, (2021)	Reactive Black 5	ZnO	$0,0105 \text{ min}^{-1}$
		Ag-ZnO	$0,0185 \text{ min}^{-1}$
Rajbongshi <i>et al.</i> (2014)	Azul de metila	ZnO	$0,0026 \text{ min}^{-1}$
		Ag-ZnO	$0,0014 \text{ min}^{-1}$
Xin <i>et al.</i> (2018)	Rodamina B	ZnO	$0,0074 \text{ min}^{-1}$
		Ag/ZnO	$0,1714 \text{ min}^{-1}$
Liu <i>et al.</i> (2019)	Vermelho congo	ZnO	$0,0050 \text{ min}^{-1}$
		Ag-ZnO	$0,0211 \text{ min}^{-1}$
El-Bindary <i>et al.</i> (2019)	Amarelo ácido 99	ZnO	$0,0033 \text{ min}^{-1}$
		Ag-ZnO	$0,0023 \text{ min}^{-1}$
Mendoza-Mendoza <i>et al.</i> (2018)	Azul de metileno	ZnO	$0,0168 \text{ min}^{-1}$
		Ag-ZnO	$0,0291 \text{ min}^{-1}$
Yang <i>et al.</i> (2018)	Rodamina B	ZnO	$0,1540 \text{ min}^{-1}$
		Ag-ZnO	$0,2410 \text{ min}^{-1}$

Fonte: Autor, (2021).

A Tabela 15 mostrou que nos diferentes trabalhos, os fotocatalisadores compostos de Ag/ZnO apresentam maior velocidade de degradação de corantes que o uso apenas de ZnO, devido ao sinergismo entre as NPs de Ag e o ZnO.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As considerações finais mais relevantes desse trabalho estão descritas na conclusão e o que não pode ser explorado é proposto em trabalhos futuros.

5.1 CONCLUSÃO

As NPs de Ag foram sintetizadas com sucesso sobre a superfície do latão e as mesmas possuem formato esférico. As caracterizações por DRX identificaram a formação de ZnO e de Cu₂O após o tratamento térmico. Esta técnica classificou o ZnO como hexagonal wurzite e o Cu₂O de estrutura cúbica de face centrada.

A síntese de fotocatalisadores mostrou que o melhor resultado desse estudo foi sob 0,25 mM de NPs de Ag, sob ativação prévia na fonte UV e sem a necessidade de calcinar após a impregnação. O resultado do estudo das variáveis de fotodegradação mostrou que a melhor condição de fotodegradação do RB5 foi sob pH neutro, em concentração inicial de 25 mg.L⁻¹ e sob a fonte de radiação *Sunlight* (UVA/UVB). O teste de reúso indicou alta estabilidade do fotocatalisador Ag-ZnO-Latão após 5 ciclos de reúso, com perda de menos de 5% de eficiência fotocatalítica. Já o estudo cinético apresentou correlação de 97% tanto do uso do catalisador Ag-ZnO-Latão como ZnO-Latão ao modelo de L-H. A adição de NPs de Ag elevou a taxa de degradação do RB5 em 76,2%.

O estudo de diferentes variáveis ao longo desse trabalho possibilitou uma melhor compreensão do comportamento fotocatalítico das NPs de Ag sobre os óxidos de zinco mesmo diante de uma baixa concentração de NPs de Ag. A sinergia entre as NPs de Ag e o ZnO minimizaram os processos de fotocorrosão e recombinação do par elétron-lacuna, e consequentemente, proporcionou uma degradação de corante mais rápida e mais eficiente.

5.2 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros sugere-se:

- Caracterizar os sistemas sintetizados pelas técnicas: DRX em ângulo rasante, MEV-EDS e DRS.
- Estudar a degradação de corantes sob mistura de soluções.
- Realizar a fotólise na fonte visível e solar;
- Comparar o reúso do fotocatalisador ZnO-LC com o Ag-ZnO-LC.

- Avaliar o fotocatalisador Ag-ZnO-LC por mais ciclos.

REFERÊNCIAS

- ABDEL MESSIH, M. F., AHMED, M. A., SOLTAN, A., ANIS, S. S. (2019). Synthesis and characterization of novel Ag/ZnO nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue under UV and solar irradiation. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 135(July), 109086. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.109086>
- ABDELSAMAD, A. M. A., GAD-ALLAH, T. A., MAHMOUD, F. A., BADAWY, M. I. (2018a). Enhanced photocatalytic degradation of textile wastewater using Ag/ZnO thin films. **Journal of Water Process Engineering**, 25(April), 88–95. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.07.002>
- ABDULLAH, K., AWAD, S., ZARAKET, J., & SALAME, C. (2017). Synthesis of ZnO Nanopowders by Using Sol-Gel and Studying Their Structural and Electrical Properties at Different Temperature. *Energy Procedia*, 119, 565–570. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.07.080>
- ABEBE, B., MURTHY, H. C. A., AMARE, E. (2020). Enhancing the photocatalytic efficiency of ZnO: Defects, heterojunction, and optimization. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, 14, 100336. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100336>
- ABIT. **Perfil do Setor: Dados gerais do setor referentes a 2017**. Publicado em 2017. Disponível em: <<https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Acesso em 10/08/2019.
- ABREU, M. C. S. et al. Social and environmental strategic conduct profile: Studies of Northeast Brazil textile industry. **Gestao e Producao**, v. 15, n. 1, p. 159–172, 2008.
- AISSANI, T., YAHIAOUI, I., BOUDRAHEM, F., YAHIA CHERIF, L., FOURCAD, F., AMRANE, A., AISSANI-BENISSAD, F. (2020). Sulfamethazine degradation by heterogeneous photocatalysis with ZnO immobilized on a glass plate using the heat attachment method and its impact on the biodegradability. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 131(1), 471–487. <https://doi.org/10.1007/s11144-020-01842-4>
- ANA. (2015). Diretor Da ANA: **Crise Hídrica de 2015 é Mais Grave Que a de 2014**. Fonte: Agência Câmara de Notícias. <https://www.camara.leg.br/noticias/457566-diretor-da-ana-crise-hidrica-de-2015-e-mais-grave-que-a-de-2014/>
- ANA (2017). **Quase metade dos municípios decretou emergência ou calamidade de 2003 a 2016**. <https://agenciabrasil.ebc.com.br/geral/noticia/2017-12/quase-metade-dos-municipios-decretou-emergencia-ou-calamidade-de-2003-a-2016>
- ANGELINA, J. T. T., NARAYANI, R., GANESAN, S., PANICKER, T. M. R., JAGADEESAN, K. (2019). In vitro haemocompatibility and cytocompatibility evaluation of silver thin film-deposited heart valve prosthesis material. **Materials Technology**, 34(8), 471–479. <https://doi.org/10.1080/10667857.2019.1578465>
- ARAUJO; K. S.; ANTONELLI; R.; GAYDECZKA; B.; GRANADO; A. C.; MALPASS; G.R.P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no

tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Ambiente Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, vol. 11, n. 2. Taubaté, 2016.

ASHEBIR, M. E., TEFAMARIAM, G. M., NIGUSSIE, G. Y., GEBREAB, T. W. (2018). Structural, optical, and photocatalytic activities of Ag-Doped and Mn-Doped ZnO Nanoparticles. **Journal of Nanomaterials**, 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/9425938>

AUGUSTO, L. G. DA S., GURGEL, I. G. D., CÂMARA NETO, H. F., DE MELO, C. H., COSTA, A. M. (2012). [The global and national context regarding the challenges involved in ensuring adequate access to water for human consumption]. **Ciencia Saude Coletiva**, 17(6), 1511–1522.

AVRAMESCU, M. L., RASMUSSEN, P. E., CHÉNIER, M., GARDNER, H. D. (2017). Influence of pH, particle size and crystal form on dissolution behaviour of engineered nanomaterials. **Environmental Science and Pollution Research**, 24(2), 1553–1564. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7932->

BACCARO, A. L. B., GUTZ, I. G. R. (2018). FOTOELETROCATÁLISE EM SEMICONDUTORES: DOS PRINCÍPIOS BÁSICOS ATÉ SUA CONFORMAÇÃO À NANOESCALA. **Química Nova**, 41(3), 326–339.

BALOGH, T. S., VELASCO, M. V. R., PEDRIALI, C. A., KANEKO, T. M., BABY, A. R. (2011). Ultraviolet radiation protection: Current available resources in photoprotection. **Anais Brasileiros de Dermatologia**, 86(4), 732–742. <https://doi.org/10.1590/S0365-05962011000400016>

BASNET, P., SAMANTA, D., INAKHUNBI CHANU, T., MUKHERJEE, J., & CHATTERJEE, S. (2019). Assessment of synthesis approaches for tuning the photocatalytic property of ZnO nanoparticles. *SN Applied Sciences*, 1(6), 1–13. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0642-x>.

BEATON, G. C., BOTTOMLEY, A. J., PREZGOT, D., IANOUL, A., STAMPLECOSKIE, K. G. (2020). Shape control of silver nanoparticles and their stability on Al₂O₃. **Journal of Materials Chemistry C**, 8(31), 10755–10760. <https://doi.org/10.1039/d0tc01280g>

BEN AMEUR, S., BELHADJLTAIEF, H., DUPONCHEL, B., LEROY, G., AMLOUK, M., GUERMAZI, H., GUERMAZI, S. (2019). Enhanced photocatalytic activity against crystal violet dye of Co and In doped ZnO thin films grown on PEI flexible substrate under UV and sunlight irradiations. **Heliyon**, 5(6), e01912. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01912>

BHATTI, M. A., SHAH, A. A., ALMANI, K. F., TAHIRA, A., CHALANGAR, S. E., CHANDIO, A. DAD, NUR, O., WILLANDER, M., IBUPOTO, Z. H. (2019). Efficient photo catalysts based on silver doped ZnO nanorods for the photo degradation of methyl orange. **Ceramics International**, 45(17), 23289–23297. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.027>

BIAN, S. W., MUDUNKOTUWA, I. A., RUPASINGHE, T., GRASSIAN, V. H. (2011). Aggregation and dissolution of 4 nm ZnO nanoparticles in aqueous environments: Influence of pH, ionic strength, size, and adsorption of humic acid. **Langmuir**, 27(10), 6059–6068. <https://doi.org/10.1021/la200570n>

BOCZKAJ, G., FERNANDES, A. (2017). *Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review.*

BORGES, S. S., XAVIER, L. P. S., SILVA, A. C. DA, AQUINO, S. F. DE. (2016). Immobilized Titanium Dioxide (TiO₂) in Different Support Materials To Use in Heterogeneous Photocatalysis. **Química Nova**, 39(7), 836–844.
<https://doi.org/10.5935/0100-4042.20160106>

BRASIL, **Resolução CONAMA nº357**, de 17 de março de 2005. Classificação de águas, doces, salobras e salinas do Território Nacional. Publicado no D.O.U. nº053, de 18 de março de 2005. BRASIL, **Resolução CONAMA nº430**, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, publicado no DOU nº 92, de 16 de maio de 2011.

BRITO, N. N., MARINHO SILVA, V. B. (2012). Processo Oxidativo Avançado E Sua Aplicação Ambiental. **REEC - Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, 3(1), 36–47.
<https://doi.org/10.5216/reec.v3i1.17000>

CAMPBELL, J. **The new metallurgy of cast metals Castings**. Elsevier Science Ltd., 1991. CAMPOS, V. M., BRITO, N. N. DE. (2014). Tratamento de Efluente Têxtil Utilizando Coagulação/Floculação e Fenton. **Revista de Química Industrial**, 82, 11–17. 0370694X

CANTARELLA, M., DI MAURO, A., GULINO, A., SPITALERI, L., NICOTRA, G., PRIVITERA, V., IMPELLIZZERI, G. (2018). Selective photodegradation of paracetamol by molecularly imprinted ZnO nanonuts. **Applied Catalysis B: Environmental**, 238, 509–517.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.07.055>

CARVALHO, KARINA Q. DE; PASSIG, F. H.; KREUTZ, C. **Tratamento de efluentes**. 1. ed. Campos Mourão, Paraná: 2011.

CATITA, L., JOLIMAITRE, E., QUOINEAUD, A. A., DELPOUX, O., PICHON, C., SCHWEITZER, J. M. (2021). Mathematical modeling and Magnetic Resonance Imaging experimental study of the impregnation step: A new tool to optimize the preparation of heterogeneous catalysts. **Microporous and Mesoporous Materials**, 312, 110756.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110756>

CAVALCANTE, M. A; TAVOLARO, C. R. C. (2002). Efeito fotoelétrico. **Física Na Escola**, 3(1), 6.

CHAI, B., WANG, X., CHENG, S., ZHOU, H., ZHANG, F. (2014). One-pot triethanolamine-assisted hydrothermal synthesis of Ag/ZnO heterostructure microspheres with enhanced photocatalytic activity. **Ceramics International**, 40(1 PART A), 429–435.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.06.019>

CHAUHAN, P. S., KANT, R., RAI, A., GUPTA, A., BHATTACHARYA, S. (2019). Facile synthesis of ZnO/GO nanoflowers over Si substrate for improved photocatalytic decolorization of MB dye and industrial wastewater under solar irradiation. **Materials Science in Semiconductor Processing**, 89(August 2018), 6–17.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.08.022>

- CHELLI, V. R., GOLDER, A. K. (2018). Ag-doping on ZnO support mediated by bio-analytes rich in ascorbic acid for photocatalytic degradation of dipyrone drug. **Chemosphere**, 208, 149–158. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.05.158
- CHEN, C. C. (2007). Degradation pathways of ethyl violet by photocatalytic reaction with ZnO dispersions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 264(1–2), 82–92. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.09.013>
- CHEN, H., SUN, F., WANG, J., LI, W., QIAO, W., LING, L., LONG, D. (2013). Nitrogen doping effects on the physical and chemical properties of mesoporous carbons. **Journal of Physical Chemistry C**, 117(16), 8318–8328. <https://doi.org/10.1021/jp4017773>
- CHEN, L. T., LIAO, U. H., CHANG, J. W., LU, S. Y., TSAI, D. H. (2018). Aerosol-Based Self-Assembly of a Ag-ZnO Hybrid Nanoparticle Cluster with Mechanistic Understanding for Enhanced Photocatalysis. **Langmuir**, 34(17), 5030–5039. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b00577>
- CHEN, X., WU, Z., LIU, D., GAO, Z. (2017). Preparation of ZnO Photocatalyst for the Efficient and Rapid Photocatalytic Degradation of Azo Dyes. **Nanoscale Research Letters**, 12(1), 4–13. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1904-4>
- CHOU, C.-M., CHANG, Y.-C., LIN, P.-S., LIU, F.-K. (2017). Growth of Cu-doped ZnO nanowires or ZnO-CuO nanowires on the same brass foil with high performance photocatalytic activity and stability. **Materials Chemistry and Physics**, 201, 18–25. doi:10.1016/j.matchemphys.2017.08.023
- CHOUDHARY, M. K., KATARIA, J., BHARDWAJ, V. K., SHARMA, S. (2019). Green biomimetic preparation of efficient Ag-ZnO heterojunctions with excellent photocatalytic performance under solar light irradiation: A novel biogenic-deposition-precipitation approach. **Nanoscale Advances**, 1(3), 1035–1044. <https://doi.org/10.1039/c8na00318a>
- CIRILO, J.A. Crise hídrica: desafios e superação. **Revista USP**, São Paulo, nº 106, jul./ago./set. 2015: 45-58.
- CNI (2017). O setor têxtil e de confecção e os desafios da sustentabilidade. *Associação Brasileira Da Indústria Têxtil e de Confecção*, 102.
- COSTA, F. O., ALBUQUERQUE, J. S., SOUSA, B. V. DE, FEDERAL, U., GRANDE, D. C. (2016). Comparação De Diferentes Técnicas De Incorporação Do Óxido De Cobalto Na Peneira Molecular Sba-15. *Congresso Brasileiro de Ciências Dos Materiais*.
- COSTA, G., CANGERANA, F. (2016). Estudo Do Processo Oxidativo Avançado Como Uma Alternativa Tecnológica E Eficaz No Tratamento De. *Revista Eletrônica de Tecnologia e Cultura*, 19, 63–84.
- COSTA; J. L. Síntese e Aplicação de Sistemas Prata e Óxido De Zinco Sobre Placas de Latão na Degradação de Corante Reactive Black 5. Trabalho de Conclusão do Curso de graduação em Química Industrial, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, 2020

DA FONSECA ARAUJO, F. V., YOKOYAMA, L., TEIXEIRA, L. A. C. (2006). Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV. **Química Nova**, 29(1), 11–14. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422006000100003>

DANTAS, R. **Pernambuco tem papel de destaque no setor têxtil**. O estado registrou faturamento de R\$ 4,9 bilhões no ano passado e foram contabilizadas 2.561 empresas, gerando mais de 24 mil empregos formais. Publicado em 2018. Disponível em: <<https://www.diariodepernambuco.com.br/noticia/economia/2018/11/pernambuco-tem-papel-de-destaque-no-setor-textil.html>>. Acesso 07/09/2019.

DERAZ, N. M. (2018). comparative jurisprudence of catalysts preparation methods: I. precipitation and impregnation methods. J. Ind. Environ. Chem., vol. 2, no. 1, pp. 19–21, 2018. The comparative jurisprudence of catalysts preparation methods: I. precipitation and impregnation. **Journal of Industrial and Environmental Chemistry**, 2(1), 19–21.

DIAS, F. F., OLIVEIRA, A. A. S., ARCANJO, A. P., MOURA, F. C. C., PACHECO, J. G. A. (2016). Residue-based iron catalyst for the degradation of textile dye via heterogeneous photo-Fenton. **Applied Catalysis B: Environmental**, 186, 136–142. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.12.049>

DIAS, F. F. DA S. et al. Tratamento de efluente têxtil através de processo oxidativo avançado (H₂O₂/TiO₂/UV). **Revista Geama**, v. 4, n. 3, p. 4–9, 2018.

DILLEN, A. J., TERÖRDE, R. J. A. M., LENSVELD, D. J., GEUS, J. W., & DE JONG, K. P. (2003). Synthesis of supported catalysts by impregnation and drying using aqueous chelated metal complexes. **Journal of Catalysis**, 216(1-2), 257–264. doi:10.1016/s0021-9517(02)00130-6.

DING, C., FU, K., PAN, Y., LIU, J., DENG, H., SHI, J. (2020). Comparison of Ag and Ag-modified ZnO as heterogeneous photocatalysts for simulated sunlight driven photodegradation of metronidazole. **Catalysts**, 10(9), 1–26. <https://doi.org/10.3390/catal10091097>

DOZZI, M. V., SELLI, E. (2013). Doping TiO₂ with p-block elements: Effects on photocatalytic activity. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, 14(1), 13–28. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.09.002>

EBRAHIMI, R., HOSSIENZADEH, K., MALEKI, A., GHANBARI, R., REZAEI, R., SAFARI, M., SHAHMORADI, B., DARAEI, H., JAFARI, A., YETILMEZSOY, K., PUTTAIAH, S. H. (2019). Effects of doping zinc oxide nanoparticles with transition metals (Ag, Cu, Mn) on photocatalytic degradation of Direct Blue 15 dye under UV and visible light irradiation. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, 17(1), 479–492. <https://doi.org/10.1007/s40201-019-00366-x>

EL-BINDARY, A. A., EL-MARSAFY, S. M., EL-MADDAH, A. A. (2019). Enhancement of the photocatalytic activity of ZnO nanoparticles by silver doping for the degradation of AY99 contaminants. **Journal of Molecular Structure**, 1191, 76–84. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.04.064>

EMERY, W., CAMPS, A. (2017). Basic Electromagnetic Concepts and Applications to Optical Sensors. **Introduction to Satellite Remote Sensing**, 43–83. doi:10.1016/b978-0-12-809254-5.00002-6

- ERSHOV, B. G., PANICH, N. M. (2018). Chemical and spectral behavior of nitric acid in aqueous sulfuric acid solutions: Absorption spectrum and molar absorption coefficient of nitronium ion. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 188, 179–182. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.06.042>
- ESKANDARI, S., DONG, A., DE CASTRO, L. T., AB RAHMAN, F. BIN, LIPP, J., BLOM, D. A., REGALBUTO, J. R. (2019). Pushing the limits of electrostatic adsorption: charge enhanced dry impregnation of SBA-15. **Catalysis Today**, 338(June), 60–71. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.06.082>
- ESKANDARI, S., LI, Y., F. TAO, F., REGALBUTO, J. R. (2019). The Use of Salts to Control Silica Supported Pt Particle Size in Charge Enhanced Dry Impregnation Syntheses. **Catalysis Today**, 334, 187–192. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.11.033>
- ESPID, E., TAGHIPOUR, F. (2018). Facile Synthesis and UV-Activated Gas Sensing Performance of Ag:ZnO Nano-Ellipsoids. **ECS Journal of Solid State Science and Technology**, 7(7), Q3089–Q3093. <https://doi.org/10.1149/2.0141807jss>
- FLOREA, M., AVRAM, D., MARALOIU, V. A., COJOCARU, B., TISEANU, C. (2018). Heavy doping of ceria by wet impregnation: A viable alternative to bulk doping approaches. **Nanoscale**, 10(37), 18043–18054. <https://doi.org/10.1039/c8nr03695k>
- FREIRE, L. F. A., FORMIGA, W. J. F., LAGDEN, M. G., LUNA, F. L. A., ALVES, F. L., CORRÊA, M. A., SANTOS, M. A. G. (2018). Avaliação da adsorção de efluente têxtil por compósitos de quitosana. **Revista Processos Químicos**.
- GADGIL, D. J., SHETTY KODIALBAIL, V. (2020). Suspended and polycaprolactone immobilized Ag @TiO₂/polyaniline nanocomposites for water disinfection and endotoxin degradation by visible and solar light-mediated photocatalysis. **Environmental Science and Pollution Research**. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11206-z>
- GARZA-CERVANTES, J. A., MENDIOLA-GARZA, G., DE MELO, E. M., DUGMORE, T. I. J., MATHARU, A. S., MORONES-RAMIREZ, J. R. (2020). Antimicrobial activity of a silver-microfibrillated cellulose biocomposite against susceptible and resistant bacteria. **Scientific Reports**, 10(1), 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-64127-9>
- GAUTAM, P., KUMAR, S., LOKHANDWALA, S. (2019). Advanced oxidation processes for treatment of leachate from hazardous waste landfill: A critical review. **Journal of Cleaner Production**, 237, 117639. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117639>
- GAVADE, N. L., KADAM, A. N., GAIKWAD, Y. B., DHANAVADE, M. J., GARADKAR, K. M. (2016). Decoration of biogenic AgNPs on template free ZnO nanorods for sunlight driven photocatalytic detoxification of dyes and inhibition of bacteria. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 27(10), 11080–11091. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5225-7>
- GEMEAY, A.; EL-HALWAGY, M. Immobilization Impact of Photocatalysts onto Graphene Oxide. **Graphene Oxide - Applications and Opportunities**, 2018.
- GEORGEKUTTY, R., SEERY, M. K., PILLAI, S. C. (2008). A highly efficient Ag-ZnO photocatalyst: Synthesis, properties, and mechanism. **Journal of Physical Chemistry C**,

112(35), 13563–13570. <https://doi.org/10.1021/jp802729a>.

GOUDARZI, M., MOUSAVI-KAMAZANI, M., SALAVATI-NIASARI, M. (2017). Zinc oxide nanoparticles: solvent-free synthesis, characterization and application as heterogeneous nanocatalyst for photodegradation of dye from aqueous phase. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(12), 8423–8428. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6560-z>

GNANASEKARAN, L., HEMAMALINI, R., SARAVANAN, R., RAVICHANDRAN, K., GRACIA, F., AGARWAL, S., GUPTA, V. K. (2017). Synthesis and characterization of metal oxides (CeO₂, CuO, NiO, Mn₃O₄, SnO₂ and ZnO) nanoparticles as photo catalysts for degradation of textile dyes. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 173(May), 43–49. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2017.05.027>

GUNASEKAR, V., PONNUSAMI, V. (2015). Plasmonic photocatalysis and kinetics of reactive dye degradation in aqueous solution using enzymatically synthesized Ag/ZnO. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 74(1), 84–93. <https://doi.org/10.1007/s10971-014-3580-5>

GUO, Q., ZHOU, C., MA, Z., YANG, X. (2019). Fundamentals of TiO₂ Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges. *Advanced Materials*, 31(50), 1–26. <https://doi.org/10.1002/adma.201901997>

GUPTA, R., ESWAR, N. K. R., MODAK, J. M., MADRAS, G. (2018). Ag and CuO impregnated on Fe doped ZnO for bacterial inactivation under visible light. *Catalysis Today*, 300(April), 71–80. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.05.032>

GÜY, N., ÖZACAR, M. (2019). Ag/Ag₂CrO₄ nanoparticles modified on ZnO nanorods as an efficient plasmonic photocatalyst under visible light. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 370, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.10.035>

GNANASEKARAN, L., HEMAMALINI, R., SARAVANAN, R., RAVICHANDRAN, K., GRACIA, F., AGARWAL, S., GUPTA, V. K. (2017). Synthesis and characterization of metal oxides (CeO₂, CuO, NiO, Mn₃O₄, SnO₂ and ZnO) nanoparticles as photo catalysts for degradation of textile dyes. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 173(May), 43–49. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2017.05.027>

HASHIGUCHI, K., KAMIYA, M., TANIMOTO, H. (2018). Visible-Light-Assisted Silver Ion Reduction through Silver Diammine and Citrate Aggregation, and Silver Nanoparticle Formation. *MATERIALS TRANSACTIONS*, 59(4), 648–655. doi:10.2320/matertrans.m2017405.

HAYAT, H., MAHMOOD, Q., PERVEZ, A., BHATTI, Z. A., & BAIG, S. A. (2015). Comparative decolorization of dyes in textile wastewater using biological and chemical treatment. *Separation and Purification Technology*, 154, 149–153. doi:10.1016/j.seppur.2015.09.025

HE, T., ZENG, X., RONG, S. (2020). The controllable synthesis of substitutional and interstitial nitrogen-doped manganese dioxide: The effects of doping sites on enhancing the catalytic activity. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(17), 8383–8396. <https://doi.org/10.1039/d0ta01346c>

HE, Z., LIN, L., SONG, S., XIA, M., XU, L., YING, H., CHEN, J. (2008). Mineralization of C.I. Reactive Blue 19 by ozonation combined with sonolysis: Performance optimization and degradation mechanism. **Separation and Purification Technology**, 62(2), 376–381. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.02.005>

HERRO, H. M., The nalco guide cooling water system failure analysis. Nalco chemical company, 1993.

HINCE, N. H. (2018). Ultrasound-assisted advanced oxidation processes for water decontamination. **Ultrasonics Sonochemistry**, 40, 97–103. [doi:10.1016/j.ultsonch.2017.04.009](https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.04.009)

HOFFMANN, M. R., MARTIN, S. T., CHOI, W., BAHNEMANN, D. W. (1995). Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, 95(1), 69–96. <https://doi.org/10.1021/cr00033a004>

HOU, Y., PU, S., SHI, Q., MANDAL, S., MA, H., XUE, S., CAI, G., BAI, Y. (2019). Ultrasonic impregnation assisted in-situ photoreduction deposition synthesis of Ag/TiO₂/rGO ternary composites with synergistic enhanced photocatalytic activity. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 104(xxxx), 139–150. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.08.023>

HU, Y. M., LI, J. Y., CHEN, N. Y., CHEN, C. Y., HAN, T. C., YU, C. C. (2017). Effect of sputtering power on crystallinity, intrinsic defects, and optical and electrical properties of Al-doped ZnO transparent conducting thin films for optoelectronic devices. **Journal of Applied Physics**, 121(8). <https://doi.org/10.1063/1.4977104>

HTWE, Y. Z., CHOW, W. S., SUDA, Y., MARIATTI, M. (2019). Effect of Silver Nitrate Concentration on the Production of Silver Nanoparticles by Green Method. **Materials Today: Proceedings**, 17, 568–573. [doi:10.1016/j.matpr.2019.06.336](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.336)

INAGAKI, C. S., REIS, A. E. DA S., OLIVEIRA, N. M., PASCHOAL, V. H., MAZALI, Í. O., ALFAYA, A. A. S. (2015). USE OF SiO₂/TiO₂ NANOSTRUCTURED COMPOSITES IN TEXTILE DYES AND THEIR PHOTODEGRADATION IN RESPONSE TO NATURAL SUNLIGHT. **Química Nova**, 38(8), 1037–1043. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20150105>

JAFARIAN, S., TAVASOLI, A., NIKKHAH, H. (2019). Catalytic hydrotreating of pyro-oil derived from green microalgae spirulina the (Arthrospira) plantensis over NiMo catalysts impregnated over a novel hybrid support. **International Journal of Hydrogen Energy**, 44(36), 19855–19867. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.182>

JAMIL, A., BOKHARI, T. H., JAVED, T., MUSTAFA, R., SAJID, M., NOREEN, S., ZUBER, M., NAZIR, A., IQBAL, M., JILANI, M. I. (2019). Photocatalytic degradation of disperse dye Violet-26 using TiO₂ and ZnO nanomaterials and process variable optimization. **Journal of Materials Research and Technology**, 9(1), 1119–1128. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.11.035>

JANA, N. R., GEARHEART, L., MURPHY, C. J. (2001). Wet chemical synthesis of silver nanorods and nanowires of controllable aspect ratio. **Chemical Communications**, 7, 617–

618. <https://doi.org/10.1039/b100521i>.

JARAMILLO-PÁEZ, C., NAVÍO, J. A., HIDALGO, M. C. (2018). Silver-modified ZnO highly UV-photoactive. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 356, 112–122. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.12.044>

JIANG, X.; HERRICKS, T.; XIA, Y. CuO Nanowires Can Be Synthesized by Heating Copper Substrates in Air. **Nano Letters**, v. 2, n. 12, 2002.

KADAM, A. N., BHOPATE, D. P., KONDALKAR, V. V., MAJHI, S. M., BATHULA, C. D., TRAN, A. V., LEE, S. W. (2018). Facile synthesis of Ag-ZnO core-shell nanostructures with enhanced photocatalytic activity. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 61, 78–86. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.12.003>

KALANTARI, K., MOSTAFAVI, E., AFIFI, A. M., IZADIYAN, Z., JAHANGIRIAN, H., RAFIEE-MOGHADDAM, R., WEBSTER, T. J. (2020). Wound dressings functionalized with silver nanoparticles: Promises and pitfalls. **Nanoscale**, 12(4), 2268–2291. <https://doi.org/10.1039/c9nr08234d>

KAROSHI, G., KOLAR, P., SHAH, S. B., GILLESKIE, G. (2019). Valorization of Eggshell Waste into Supported Copper Catalysts for Partial Oxidation of Methane. **International Journal of Environmental Research**. doi:10.1007/s41742-019-00238-0

KHATAEE, A. et al. Sonocatalytic degradation of a textile dye over Gd-doped ZnO nanoparticles synthesized through sonochemical process. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 23, p. 219–230, 2015.

KHATAMI, M., HELI, H., JAHANI, P. M., AZIZI, H., & NOBRE, M. A. L. (2017). Copper/copper oxide nanoparticles synthesis using *Stachys lavandulifolia* and its antibacterial activity. **IET Nanobiotechnology**, 11(6), 709–713. <https://doi.org/10.1049/iet-nbt.2016.0189>.

KHLYUSTOVA, A., SIROTKIN, N., KUSOVA, T., KRAEV, A., TITOV, V., AGAFONOV, A. (2020). Doped TiO₂: the effect of doping elements on photocatalytic activity. **Materials Advances**, 1(5), 1193–1201. <https://doi.org/10.1039/d0ma00171f>

KIM, D. H., PARK, J. C., JEON, G. E., KIM, C. S., & SEO, J. H. (2017). Effect of the size and shape of silver nanoparticles on bacterial growth and metabolism by monitoring optical density and fluorescence intensity. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, 22(2), 210–217. doi:10.1007/s12257-016-0641-3

KIM, H. J., YOON, Y. S., YANG, K. H., KWON, S. J. (2019). Durability and purification performance of concrete impregnated with silicate and sprayed with photocatalytic TiO₂. **Construction and Building Materials**, 199, 106–114. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.035>

KRISHNAN, P. D., BANAS, D., DURAI, R. D., KABANOV, D., HOSNEDLOVA, B., KEPINSKA, M., FERNANDEZ, C., RUTTKAY-NEDECKY, B., NGUYEN, H. V., FARID, A., SOCHOR, J., NARAYANAN, V. H. B., KIZEK, R. (2020). Silver nanomaterials for wound dressing applications. **Pharmaceutics**, 12(9), 1–27. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics12090821>

KOOHESTANI, H., SADRNEZHAAD, S. K. (2015). Photocatalytic Activity of Immobilized Geometries of TiO₂. **Journal of Materials Engineering and Performance**, 24(7), 2757–2763. <https://doi.org/10.1007/s11665-015-1535-9>

KOPPALA, S., XIA, Y., ZHANG, L., PENG, J., CHEN, Z., XU, L. (2019). Hierarchical ZnO/Ag nanocomposites for plasmon-enhanced visible-light photocatalytic performance. **Ceramics International**, 45(12), 15116–15121. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.252>

KOVÁČOVÁ M, DANEU N, TKÁČIKOVÁ L, BÚREŠ R, DUTKOVÁ E, STAHOŘSKÝ M, BUJŇÁKOVÁ ZL, BALÁŽ M. Sustainable One-Step Solid-State Synthesis of Antibacterially Active Silver Nanoparticles Using Mechanochemistry. **Nanomaterials** (Basel). 2020 Oct 25;10(11):2119. doi: 10.3390/nano10112119. PMID: 33113789; PMCID: PMC7692266.

KUNZ, A., PERALTA-ZAMORA, P., DE MORAES, S. G., DURÁN, N. (2002). Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, 25(1), 78–82. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000100014>

LACERDA, L. H. S. et al. **Simulação da estrutura cristalina do material ZnO:N**. São Carlos, São Paulo: Embrapa, 2013.

LA SPINA, R., MEHN, D., FUMAGALLI, F., HOLLAND, M., RENIERO, F., ROSSI, F., & GILLILAND, D. (2020). Synthesis of Citrate-Stabilized Silver Nanoparticles Modified by Thermal and pH Preconditioned Tannic Acid. **Nanomaterials**, 10(10), 2031. doi:10.3390/nano10102031.

LAIDER, K. J. Chemical Kinetics, 3rd Edition. University of Ottawa, 1987.
LAMPADAS.NET. **Cod.SUNLAMP - Lâmpada Ultravitalux UVA-UVB 220V 300W – OSRAM**. 2020. Disponível em <<http://www.lampadas.net/lampadas-fisioterapia/lampadaultravitalux-220v-300w->>. Acesso em 23 jan. 2020.

LAN, Z., WANG, C., QU, J. (2019). In-situ growth of ZIF-8 nanocrystals to prepare cotton-based composites with dye degradation and antibacterial abilities. **Materials Research Bulletin**, 116, 40–43. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.04.009>

LAOHAPRAPANON, S., MATAHUM, J., TAYO, L., YOU, S. J. (2015). Photodegradation of Reactive Black 5 in a ZnO/UV slurry membrane reactor. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 49, 136–141. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.11.017>

LATHA, A., PARTHEEBAN, P., GANESAN, R. (2017). Treatment of textile wastewater by electrochemical method. **Water Research**, 28(2), 277–282. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)90264-X](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)90264-X)

LEAL, T. W., LOURENÇO, L. A., BRANDÃO, H. DE L., DA SILVA, A., DE SOUZA, S. M. A. G. U., DE SOUZA, A. A. U. (2018). Low-cost iron-doped catalyst for phenol degradation by heterogeneous Fenton. **Journal of Hazardous Materials**, 359, 96–103. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.07.018>

LEE, S. H., JUN, B. H. (2019). Silver nanoparticles: Synthesis and application for

nanomedicine. **International Journal of Molecular Sciences**, 20(4).
<https://doi.org/10.3390/ijms20040865>

LI, D., HANEDA, H. (2003). Morphologies of zinc oxide particles and their effects on photocatalysis. **Chemosphere**, 51(2), 129–137. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00787-7](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00787-7)

LI, J. F., LIU, Y. C., CHOKKALINGAM, M., RUPA, E. J., MATHIYALAGAN, R., HURH, J., AHN, J. C., PARK, J. K., YU PU, J., YANG, D. C. (2020). Phytosynthesis of silver nanoparticles using rhizome extract of *Alpinia officinarum* and their photocatalytic removal of dye under UV and visible light irradiation. **Optik**, 208(March), 164521.
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164521>

LIANG, Y., GUO, N., LI, L., LI, R., JI, G., GAN, S. (2016). Facile synthesis of Ag/ZnO micro-flowers and their improved ultraviolet and visible light photocatalytic activity. **New Journal of Chemistry**, 40(2), 1587–1594. <https://doi.org/10.1039/c5nj02388b>

LIN, L., DAUTTA, M., HAJIAGHAJANI, A., ESCOBAR, A. R., TSENG, P., KHINE, M. (2020). Paint-On Epidermal Electronics for On-Demand Sensors and Circuits. **Advanced Electronic Materials**, 2000765, 1–8. <https://doi.org/10.1002/aelm.202000765>

LIU, J. H., WANG, A. Q., CHI, Y. S., LIN, H. P., MOU, C. Y. (2004). Synergistic effect in an Au-Ag alloy nanocatalyst: CO oxidation. **Journal of Physical Chemistry B**, 109(1), 40–43. <https://doi.org/10.1021/jp044938g>

LIU, D., DING, S., WU, C., GAN, W., WANG, C., CAO, D., REHMAN, Z. U., SANG, Y., CHEN, S., ZHENG, X., WANG, Y., GE, B., SONG, L. (2018). Synergistic effect of an atomically dual-metal doped catalyst for highly efficient oxygen evolution. **Journal of Materials Chemistry A**, 6(16), 6840–6846. <https://doi.org/10.1039/c8ta00550h>

LIU, H., ZHONG, L., GOVINDARAJU, S., YUN, K. (2019). ZnO rod decorated with Ag nanoparticles for enhanced photocatalytic degradation of methylene blue. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 129(December 2018), 46–53. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.12.040>

LIU, L., CORMA, A. (2018). Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles. **Chemical Reviews**, 118(10), 4981–5079. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00776>

LIU, Y., XU, C., ZHU, Z., LU, J., MANOHARI, A. G., SHI, Z. (2018). Self-assembled ZnO/Ag hollow spheres for effective photocatalysis and bacteriostasis. **Materials Research Bulletin**, 98, 64–69. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.09.057>

LÓPEZ-CALIXTO, C. G., CABRERA, S., PÉREZ-RUIZ, R., BARAWI, M., ALEMÁN, J., DE LA PEÑA O'SHEA, V. A., LIRAS, M. (2019). Conjugated porous polymer based on BOPHY dyes as photocatalyst under visible light. **Applied Catalysis B: Environmental**, 258. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117933>

LÓPEZ CISNEROS, R.; GUTARRA ESPINOZA, A.; LITTER, M. I. Photodegradation of an azo dye of the textile industry. **Chemosphere**, v. 48, n. 4, p. 393–399, 2002.

LÓPEZ, F. A., CEBRIANO, T., GARCÍA-DÍAZ, I., FERNÁNDEZ, P., RODRÍGUEZ, O., FERNÁNDEZ, A. L. (2017). Synthesis and microstructural properties of zinc oxide nanoparticles prepared by selective leaching of zinc from spent alkaline batteries using ammoniacal ammonium carbonate. **Journal of Cleaner Production**, 148(3), 795–803. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.02.031>

LUO, F., ROY, A., SILVIOLI, L., CULLEN, D. A., ZITOLO, A., SOUGRATI, M. T., OGUZ, I. C., MINEVA, T., TESCHNER, D., WAGNER, S., WEN, J., DIONIGI, F., KRAMM, U. I., ROSSMEISL, J., JAOUEN, F., STRASSER, P. (2020). P-block single-metal-site tin/nitrogen-doped carbon fuel cell cathode catalyst for oxygen reduction reaction. **Nature Materials**, 19(11), 1215–1223. <https://doi.org/10.1038/s41563-020-0717-5>

MA, X., LI, H., LIU, T., DU, S., QIANG, Q., WANG, Y., YIN, S., SATO, T. (2017). Comparison of photocatalytic reaction-induced selective corrosion with photocorrosion: Impact on morphology and stability of Ag-ZnO. **Applied Catalysis B: Environmental**, 201, 348–358. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.029>

MADHUMITHA, G., FOWSIYA, J., GUPTA, N., KUMAR, A., & SINGH, M. (2019). Green synthesis, characterization and antifungal and photocatalytic activity of Pithecellobium dulce peel-mediated ZnO nanoparticles. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 127(December 2018), 43–51. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.12.005>

MANASSERO, A., SATUF, M. L., ALFANO, O. M. (2017). Photocatalytic reactors with suspended and immobilized TiO₂: Comparative efficiency evaluation. **Chemical Engineering Journal**, 326, 29–36. doi:10.1016/j.cej.2017.05.087

MARTINS, FERNANDA LISBOA. Remoção de 17 α -etinilestradiol por meio de fotocatalise em reator de leito fluidizado. 2017. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental e Sanitária) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2017.

MATAMOROS-AMBROCIO, M., DE LOURDES RUIZ-PERALTA, M., CHIGO-ANOTA, E., GARCÍA-SERRANO, J., PÉREZ-CENTENO, A., SÁNCHEZ-CANTÚ, M., RUBIO-ROSAS, E., ESCOBEDO-MORALES, A. (2018). A comparative study of gold impregnation methods for obtaining metal/semiconductor nanophotocatalysts: Direct turkevich, inverse turkevich, and progressive heating methods. **Catalysts**, 8(4). <https://doi.org/10.3390/catal8040161>

MAUČEC, D., ŠULIGOJ, A., RISTIĆ, A., DRAŽIĆ, G., PINTAR, A., TUŠAR, N. N. (2018). Titania versus zinc oxide nanoparticles on mesoporous silica supports as photocatalysts for removal of dyes from wastewater at neutral pH. **Catalysis Today**, 310(February), 32–41. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.05.061>

MENAZEA, A. A., MOSTAFA, A. M., & AL-ASHKAR, E. A. (2020). Effect of nanostructured metal oxides (CdO, Al₂O₃, Cu₂O) embedded in PVA via Nd:YAG pulsed laser ablation on their optical and structural properties. *Journal of Molecular Structure*, 1203, 127374. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127374>

MENDOZA-MENDOZA, E., NUÑEZ-BRIONES, A. G., GARCÍA-CERDA, L. A., PERALTA-RODRÍGUEZ, R. D., MONTES-LUNA, A. J. (2018). One-step synthesis of ZnO and Ag/ZnO heterostructures and their photocatalytic activity. **Ceramics International**,

44(6), 6176–6180. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.001>

MERONI, D., GASPARINI, C., DI MICHELE, A., ARDIZZONE, S., BIANCHI, C. L. (2020). Ultrasound-assisted synthesis of ZnO photocatalysts for gas phase pollutant remediation: Role of the synthetic parameters and of promotion with WO₃. **Ultrasonics Sonochemistry**, 66(March), 105119. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105119>.

MO, L., GUO, Z., YANG, L., ZHANG, Q., FANG, Y., XIN, Z., CHEN, Z., HU, K., HAN, L., LI, L. (2019). Silver nanoparticles based ink with moderate sintering in flexible and printed electronics. **International Journal of Molecular Sciences**, 20(9). <https://doi.org/10.3390/ijms20092124>

MOHAMMADZADEH, S., OLYA, M. E., ARABI, A. M., SHARIATI, A., KHOSRAVI NIKOU, M. R. (2015). Synthesis, characterization and application of ZnO-Ag as a nanophotocatalyst for organic compounds degradation, mechanism and economic study. **Journal of Environmental Sciences (China)**, 35, 194–207. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.03.030>

MOLLA, M. A. I., FURUKAWA, M., TATEISHI, I., KATSUMATA, H., KANECO, S. (2019). Fabrication of Ag-doped ZnO by mechanochemical combustion method and their application into photocatalytic Famotidine degradation. **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, 54(9), 914–923. <https://doi.org/10.1080/10934529.2019.1608793>

MONTABELLI, A., VISCONTI, C. G., GROPPI, G., TRONCONI, E., KOHLER, S., VENVIK, H. J., MYRSTAD, R. (2014). Washcoating and chemical testing of a commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst for the methanol synthesis over copper open-cell foams. **Applied Catalysis A: General**, 481, 96–103. doi:10.1016/j.apcata.2014.05.005

MORADI, M., HAGHIGHI, M., ALLAHYARI, S. (2017). Precipitation dispersion of Ag–ZnO nanocatalyst over functionalized multiwall carbon nanotube used in degradation of Acid Orange from wastewater. **Process Safety and Environmental Protection**, 107, 414–427. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.03.010>

MOU, H., SONG, C., ZHOU, Y., ZHANG, B., WANG, D. (2018). Design and synthesis of porous Ag/ZnO nanosheets assemblies as super photocatalysts for enhanced visible-light degradation of 4-nitrophenol and hydrogen evolution. **Applied Catalysis B: Environmental**, 221(July 2017), 565–573. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.09.061>

MRIDHA, S., BASAK, D. (2007). Effect of thickness on the structural, electrical and optical properties of ZnO films. **Materials Research Bulletin**, 42(5), 875–882. doi:10.1016/j.materresbull.2006.08.019

MUANGMORA, R., KEMACHEEVAKUL, P., PUNYAPALAKUL, P., CHUANGCHOTE, S. (2020). Enhanced Photocatalytic Degradation of Caffeine Using Titanium Dioxide Photocatalyst Immobilized on Circular Glass Sheets under Ultraviolet C Irradiation. **Catalysts**, 10(9), 964. doi:10.3390/catal10090964

MUNNIK, P., DE JONGH, P. E., DE JONG, K. P. (2015). Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts. **Chemical Reviews**, 115(14), 6687–6718.

<https://doi.org/10.1021/cr500486u>

MUTHULINGAM, S., BAE, K. BIN, KHAN, R., LEE, I. H., UTHIRAKUMAR, P. (2015). Improved daylight-induced photocatalytic performance and suppressed photocorrosion of N-doped ZnO decorated with carbon quantum dots. **RSC Advances**, 5(57), 46247–46251. <https://doi.org/10.1039/c5ra07811c>

NAHAR, S., HASAN, M. R., KADHUM, A. A. H., HASAN, H. A., ZAIN, M. F. M. (2019). Photocatalytic degradation of organic pollutants over visible light active plasmonic Ag nanoparticle loaded Ag₂SO₃ photocatalysts. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 375(October 2018), 191–200. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.02.025>

NAVES, F.L.; Utilização dos processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes a base de resinafenólica, proveniente de indústria de tintas e derivados. Tese de Mestrado, Escola de Engenharia de Lorena. Lorena, Brasil, 2009.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69–72, 1998.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; DA SILVA, M. R. A.; VILLA; R. D.; OLIVEIRA, M. C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 400-408, Apr. 2007. Available from <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&id=S010040422007000200030&lng=en&m=iso>. access on 24 Jan. 2021. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422007000200030>.

NORTHEAST, N. A crise hídrica como reflexo da seca: o Nordeste Setentrional em alerta. **Revista de Geociências do Nordeste**, v. 02, n. Especial, p. 623–632, 2016.

NOSCHANG, P. G., SCHELEDER, A. F. P. (2018). A (in)sustentabilidade hídrica global e o direito humano à água. **Sequência: Estudos Jurídicos e Políticos**, 39(79), 119–138. <https://doi.org/10.5007/2177-7055.2018v39n79p119>

OLIVEIRA, CLÉLIA APARECIDA DA SILVA. Tratamento de corante têxtil por eletrólise, fotólise e fotocatalise utilizando LED UV = Treatment of textile dye by electrolytic, photolytic and photocatalytic processes. 2013. 81 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Tecnologia, Limeira, SP. Disponível em: <<http://www.repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/267750>>. Acesso em: 23 ago. 2018.

OLIVEIRA; E. D. C.; Desenvolvimento de um foto reator estruturado de folhas de latão para degradação do corante RB5 e da água residual de uma indústria têxtil. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2020.

OLIVEIRA; E. D. C.; BATISTA; T. S.; SILVA, E. F. M.; DANTAS, E. J. M; COSTA, J. L.; RIBEIRO, A. T. S.; ALMEIDA, L. C. Aplicação da fotocatalise heterogênea na degradação do corante RB5 em um fotorreator estruturado com placas de latão. XXVII CONGRESSO IBERO-AMERICANO DE CATALISIS, 2020.

OUALID, H. A., ESSAMLALI, Y., AMADINE, O., DAANOUN, K., ZAHOUILY, M. (2017). Green synthesis of Ag/ZnO nanohybrid using sodium alginate gelation method.

Ceramics International, 43(16), 13786–13790.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.097>.

PAI, S., KINI, M. S., SELVARAJ, R. (2019). A review on adsorptive removal of dyes from wastewater by hydroxyapatite nanocomposites. **Environmental Science and Pollution Research**. doi:10.1007/s11356-019-07319-9

PAJOOTAN, E., RAHIMDOKHT, M., ARAMI, M. (2017). Carbon and CNT fabricated carbon substrates for TiO₂ nanoparticles immobilization with industrial perspective of continuous photocatalytic elimination of dye molecules. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 55, 149–163. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.06.039>

PASCARIU, P., COJOCARU, C., SAMOILA, P., AIRINEI, A., OLARU, N., RUSU, D., ROSCA, I., SUCHEA, M. (2020). Photocatalytic and antimicrobial activity of electrospun ZnO:Ag nanostructures. **Journal of Alloys and Compounds**, 834, 155144. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155144>

PEREGO, C., VILLA, P. 1997. Catalyst preparation methods. **Catalysis Today** 34 (3–4):281–305. doi:10.1016/s0920-5861(96)00055-7.

PERMIAKOV, N. V., MATYUSHKIN, L. B., BELORUS, A. O., KOSHEVOI, V. L. (2018). Investigation of a program-controlled process of impregnation of porous semiconductors with silver nanoparticles to create an electrical contact. **Proceedings of the 2018 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering, ElConRus 2018, 2018-Janua**, 539–543. <https://doi.org/10.1109/ElConRus.2018.8317154>

PHILIPS. **Standard LEDBulb 19W E27 6500K W A97 1PF/6 BR**. 2020. Disponível em <https://www.lighting.philips.com.br/prof/lampadas-e-tubos-led/lampadas-led/standard-ledbulbs/929001863292_EU/product>. Acesso em 23 jan. 2020.

POLEZI, M. **Aplicação De Processo Oxidativo Avançado (H 2 O 2 / Uv) No Efluente De Uma Ete para fins de reuso**. Universidade Estadual de Campinas, 2003.

PRAVEENA, R., SAMEERA, V. S., MOHIDDON, M. A., KRISHNA, M. G. (2019). Surface plasmon resonance, photoluminescence and surface enhanced Raman scattering behaviour of Ag/ZnO, ZnO/Ag and ZnO/Ag/ZnO thin films. **Physica B: Condensed Matter**, 555, 118–124. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.11.035>

PRINS, R. (2018). Eley–Rideal, the Other Mechanism. **Topics in Catalysis**, 61(9–11), 714–721. <https://doi.org/10.1007/s11244-018-0948-8>

PUBCHEM. Bethesda (MD): National Library of Medicine (US), National Center for Biotechnology Information; 2004-. PubChem Compound Summary for CID 137242521, Direct Red 83; [cited 2021 Jan. 21]. Available from: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Direct-Red-83>

PUBCHEM. Bethesda (MD): National Library of Medicine (US), National Center for Biotechnology Information; 2004-. PubChem Compound Summary for CID 135442967, Reactive Black 5; [cited 2021 Jan. 21]. Available from: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Reactive-Black-5>

PYATENKO, A., YAMAGUCHI, M., SUZUKI, M. (2007). Synthesis of spherical silver nanoparticles with controllable sizes in aqueous solutions. **Journal of Physical Chemistry C**, 111(22), 7910–7917. <https://doi.org/10.1021/jp071080x>

QUALINOX. **Ficha técnica latão liga 260**. Disponível em: <http://www.qualinox.com.br/ficha-tecnica-latao.htm>. Acesso em 01/10/2019.

RAJBONGSHI, B. M., RAMCHIARY, A., JHA, B. M., SAMDARSHI, S. K. (2014). Synthesis and characterization of plasmonic visible active Ag/ZnO photocatalyst. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 25(7), 2969–2973. <https://doi.org/10.1007/s10854-014-1968-1>

RAJI, R., SIBI, K. S., GOPCHANDRAN, K. G. (2018). ZnO:Ag nanorods as efficient photocatalysts: Sunlight driven photocatalytic degradation of sulforhodamine B. **Applied Surface Science**, 427, 863–875. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.050>

RAMASANY, R.; AHMED, H. A. M.; KARTHIK, S. S. Development of microbial consortium for the biodegradation and biodecolorization of textile effluents. **Journal of Urban and Environmental Engineering**, v. 6, n. 1, p. 36–41, 2012.

RAMIREZ-SANCHEZ, I. M., APUL, O. G., SALEH, N. B. (2020). Photocatalytic activity of micron-scale brass on emerging pollutant degradation in water: Mechanism elucidation and removal efficacy assessment. **RSC Advances**, 10(65), 39931–39942. <https://doi.org/10.1039/d0ra06153k>

RAMON, E., MARTINEZ-DOMINGO, C., ALCALDE-ARAGONES, A., CARRABINA, J. (2017). Development of a simple manufacturing process for all-inkjet printed organic thin film transistors and circuits. **IEEE Journal on Emerging and Selected Topics in Circuits and Systems**, 7(1), 161–170. <https://doi.org/10.1109/JETCAS.2016.2617205>

REDDY, K. R., ALONSO-MARROQUIN, F. (2017). Graphene oxide functionalized with silver nanoparticles as conducting electrodes for solar cells and electrochemical energy storage devices. **AIP Conference Proceedings**, 1856. <https://doi.org/10.1063/1.4985555>

REDDY, N. K., DEVIKA, M., TU, C. W. (2014). High-quality ZnO nanorod based flexible devices for electronic and biological applications. **RSC Advances**, 4(71), 37563–37568. <https://doi.org/10.1039/c4ra05712k>

REZAPOUR, M., TALEBIAN, N. (2011). Comparison of structural, optical properties and photocatalytic activity of ZnO with different morphologies: Effect of synthesis methods and reaction media. **Materials Chemistry and Physics**, 129(1–2), 249–255. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.04.012>

RIZZO, L., MALATO, S., ANTAKYALI, D., BERETSOU, V. G., ĐOLIĆ, M. B., GERNJAK, W., FATTA-KASSINOS, D. (2018). Consolidated vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater. **Science of The Total Environment**. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.11.265

RODRIGUES, J., HATAMI, T., ROSA, J. M., TAMBOURGI, B., HELENA, L., MEI, I. (2019). of. **Chemical Engineering Research and Design**.

<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.10.021>

ROKESH, K., MOHAN, S. C., KARUPPUCHAMY, S., JOTHIVENKATACHALAM, K. (2018). Photo-assisted advanced oxidation processes for Rhodamine B degradation using ZnO-Ag nanocomposite materials. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 6(3), 3610–3620. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.01.023>

ROMERO-SÁEZ, M., DONGIL, A. B., BENITO, N., ESPINOZA-GONZÁLEZ, R., ESCALONA, N., GRACIA, F. (2018). Applied Catalysis B: Environmental CO₂ methanation over nickel-ZrO₂ catalyst supported on carbon nanotubes: A comparison between two impregnation strategies. **Applied Catalysis B: Environmental**, 237(June), 817–825. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.06.045>

ROSHAN, H., MOSAHEBFARD, A., SHEIKHI, M. H. (2018). Effect of Gold Nanoparticles Incorporation on Electrical Conductivity and Methane Gas Sensing Characteristics of Lead Sulfide Colloidal Nanocrystals. **IEEE Sensors Journal**, 18(5), 1940–1945. doi:10.1109/jsen.2017.2756841

SAEED, M., SIDDIQUE, M., IBRAHIM, M., AKRAM, N., USMAN, M., ALEEM, M. A., BAIG, A. (2020). Calotropis gigantea leaves assisted biosynthesis of ZnO and Ag@ZnO catalysts for degradation of rhodamine B dye in aqueous medium. **Environmental Progress Sustainable Energy**. doi:10.1002/ep.13408

SAOUD, K., AL SOUBAIHI, R., SAEED, S., BENSALAH, N., AL-FANDI, M., SINGH, T. (2018). Heterogeneous Ag and ZnO based photocatalytic for waste water treatment under different irradiation conditions. **Journal of Materials and Environmental Science**, 9(2), 400–413. <https://doi.org/10.26872/jmes.2018.9.2.44>

SAKTHIVEL, S., NEPPOLIAN, B., SHANKAR, M. V., ARABINDOO, B., PALANICHAMY, M., MURUGESAN, V. (2003). Solar photocatalytic degradation of azo dye: Comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, 77(1), 65–82. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(02\)00255-6](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(02)00255-6)

SAMPAIO, M. J., LIMA, M. J., BAPTISTA, D. L., SILVA, A. M. T., SILVA, C. G., FARIA, J. L. (2017). Ag-loaded ZnO materials for photocatalytic water treatment. **Chemical Engineering Journal**, 318, 95–102. doi:10.1016/j.cej.2016.05.105

SANS, J., SOLER, L., DOMÍNGUEZ, M., LLORCA, J. (2018). Transforming a Compact Disk into a Simple and Cheap Photocatalytic Nanoreactor. **ACS Omega**, 3(6), 6971–6975. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00739>

SANTOS, P. B., SANTOS, J. J., CORRÊA, C. C., CORIO, P., ANDRADE, G. F. S. (2019). Plasmonic photodegradation of textile dye Reactive Black 5 under visible light: a vibrational and electronic study. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 371(August 2018), 159–165. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.11.005>

SARAVANAN, R., KARTHIKEYAN, S., GUPTA, V. K., SEKARAN, G., NARAYANAN, V., STEPHEN, A. (2013). Enhanced photocatalytic activity of ZnO/CuO nanocomposite for the degradation of textile dye on visible light illumination. **Materials Science and Engineering C**, 33(1), 91–98. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.08.011>

SARAVANAN, R., SACARI, E., GRACIA, F., KHAN, M. M., MOSQUERA, E., GUPTA, V. K. (2016). Conducting PANI stimulated ZnO system for visible light photocatalytic degradation of coloured dyes. **Journal of Molecular Liquids**, 221, 1029–1033.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.06.074>

SATDEVE, N. S., UGWEKAR, R. P., BHANVASE, B. A. (2019). Ultrasound assisted preparation and characterization of Ag supported on ZnO nanoparticles for visible light degradation of methylene blue dye. **Journal of Molecular Liquids**, 291, 111313.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111313>

SATHISHKUMAR, P., SWEENA, R., WU, J. J., ANANDAN, S. (2011). Synthesis of CuO-ZnO nanophotocatalyst for visible light assisted degradation of a textile dye in aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, 171(1), 136–140.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.074>.

SCHMAL, MARTIN, Catálise Heterogênea, Editora Synergia, Rio de Janeiro, 2011.
 SEBRAE. (2013). **Estudo econômico do Arranjo Produtivo Local de confecções do Agreste Pernambucano**, 2012. <http://www.sebrae.com.br/Sebrae/Portal>
 Sebrae/Anexos/Estudo Economico do APL de Confeccoes do Agreste - 07 de MAIO 2013 docx.pdf

SHARMA, S., MEHTA, S. K., KANSAL, S. K. (2017). N doped ZnO/C-dots nanoflowers as visible light driven photocatalyst for the degradation of malachite green dye in aqueous phase. **Journal of Alloys and Compounds**, 699, 323–333.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.408>

SHI, C., ZHANG, L., BIAN, H., SHI, Z., MA, J., WANG, Z. (2020). Construction of Ag-ZnO/cellulose nanocomposites via tunable cellulose size for improving photocatalytic performance. In **Journal of Cleaner Production**. Elsevier Ltd.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125089>

SHOKRI, M., ISAPOUR, G., HOSSEINI, M. G., ZARBPOOR, Q. (2016). Enhanced Photocatalytic Activity of Ag Doped ZnO Nanorods for Degradation of an Azo Dye. **Water Environment Research**, 88(11), 2001–2007.
<https://doi.org/10.2175/106143016x14733681695168>

SILVA, E.F.M.; SALES, L.B.; SIMÕES T.B.; OLIVEIRA, E.D.C; SANTOS, R.; NASCIMENTO, H.A.; RIBEIRO, A.T.S.; ARAÚJO, I.R.S.; MACHADO, G.; ALMEIDA, L.C. Degradação fotocatalítica de corante têxtil RB5 utilizando TiO₂ imobilizado. In: 20^a Congresso Brasileiro de Catálise, 2019, São Paulo, São Paulo. Anais. 2019

SINGH CHAUHAN, P. S., KANT, R., RAI, A., GUPTA, A., BHATTACHARYA, S. (2019). Facile synthesis of ZnO/GO nanoflowers over Si substrate for improved photocatalytic decolorization of MB dye and industrial wastewater under solar irradiation. **Materials Science in Semiconductor Processing**, 89(August 2018), 6–17.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.08.022>

SINGH, R., BARMAN, P. B., SHARMA, D. (2017). Synthesis, structural and optical properties of Ag doped ZnO nanoparticles with enhanced photocatalytic properties by photo degradation of organic dyes. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 28(8),

5705–5717. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-6242-2>

SILVA, E. F.; XIMENES, E.; SALES, L.; DANTAS, E.; OLIVEIRA, E.; SIMÕES, T.; RIBEIRO, A.; SANZ, O.; ALMEIDA, L. Photocatalytic degradation of RB5 textile dye using immobilized TiO₂ in brass structured systems. **Catalysis today**, 2021.

SO, C. M. et al. Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation. **Chemosphere**, v. 46, n. 6, p. 905–912, 2002.

SONI, HIRAL; NIRMAL KUMAR J. I., KHUSHAL PATEL, R. N. K. Highly active TiO₂ nanophotocatalysts for degradation of Methyl Orange under UV irradiation. **International Journal of Earth & Environmental Science**, v. 1, n. 1, p. 1-8, 2015.

SOLOMON, S. D.; MULFINGER, L.; BAHADORY, M.; JEYARAJASINGAM, A. V.; RUTKOWSKY, S. A.; BORITZ, C. Synthesis and study of silver nanoparticles. **Journal of chemical education**, 84(2):322, 2007.

SPIEKER, W. A.; REGALBUTO, J. R. A fundamental model of platinum impregnation onto alumina. **Chemical Engineering Science**, v. 56, n. 11, p. 3491-3504, 2001.

ŞUTEU, D. et al. Decolorization wastewaters from the textile industry – physical methods, chemical methods. **Industria Textila**, v. 60, n. 5, p. 254–263, 2009.

TEIXEIRA, I. F., QUIROZ, J., HOMSI, M. S., CAMARGO, P. H. C. (2020). An overview of the photocatalytic H₂ evolution by semiconductor-based materials for nonspecialists. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 31(2), 211–229. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20190255>

TANKOV, I., YANKOVA, R., VELI, A., NIKOLOVA, R., MUSTAFA, Z., STOYCHEVA, I. (2020). Effect of the active phase-support interaction on the electronic, thermal and catalytic properties of [H–Pyr]+[HSO₄]/support (support = rice husk ash; corundum). **Journal of Molecular Liquids**, 113725. doi:10.1016/j.molliq.2020.113725

TEKIN, D., TEKIN, T., KIZILTAS, H. (2019). Photocatalytic degradation kinetics of Orange G dye over ZnO and Ag/ZnO thin film catalysts. **Scientific Reports**, 9(1). doi:10.1038/s41598-019-54142-w

THATTIL, P. P., LEEMA ROSE, A. (2020). Enhanced removal of crystal violet dye using zinc oxide nanorods and air oxidation under sunlight radiation. **Rasayan Journal of Chemistry**, 13(2), 1166–1173. <https://doi.org/10.31788/RJC.2020.1325558>

TUN, P. P., WANG, K., NAING, H. H., WANG, J., ZHANG, G. (2019). Facile preparation of visible-light-responsive kaolin-supported Ag@AgBr composites and their enhanced photocatalytic properties. **Applied Clay Science**, 175(December 2018), 76–85. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.04.003>

UNESCO. "WWAP (UNESCO World Water Assessment Programme). The United Nations World Water Development Report 2019: **Leaving No One Behind**. Paris, UNESCO."

VAIANO, V., JARAMILLO-PAEZ, C. A., MATARANGOLO, M., NAVÍO, J. A., DEL

CARMEN HIDALGO, M. (2019). UV and visible-light driven photocatalytic removal of caffeine using ZnO modified with different noble metals (Pt, Ag and Au). **Materials Research Bulletin**, 112(September 2018), 251–260. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.12.034>

VIDYA, C., MANJUNATHA, C., SUDEEP, M., ASHOKA, S., LOURDU ANTONY RAJ, M. A. (2020). Photo-assisted mineralisation of titan yellow dye using ZnO nanorods synthesised via environmental benign route. **SN Applied Sciences**, 2(4). <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2537-2>

WANG, L., KAEPLER, A., FISCHER, D., SIMMCHEN, J. (2019). Photocatalytic TiO₂ Micromotors for Removal of Microplastics and Suspended Matter. **ACS Applied Materials and Interfaces**, 11(36), 32937–32944. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b06128>

WANG, M., YANG, G. JUN, YOU, M. YAN, XIE, Y. HUA, WANG, Y. ZHAO, HAN, J., ZHU, T. (2017). Effects of Ni doping contents on photocatalytic activity of B-BiVO₄ synthesized through sol-gel and impregnation two-step method. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, 27(9), 2022–2030. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(17\)60227-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60227-9)

WANG, Y., LI, X., WANG, N., QUAN, X., CHEN, Y. (2008). Controllable synthesis of ZnO nanoflowers and their morphology-dependent photocatalytic activities. **Separation and Purification Technology**, 62(3), 727–732. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.03.035>

WANG, YANG, QIU, L., ZHANG, L., TANG, D. M., MA, R., WANG, Y., ZHANG, B., DING, F., LIU, C., CHENG, H. M. (2020). Precise Identification of the Active Phase of Cobalt Catalyst for Carbon Nanotube Growth by in Situ Transmission Electron Microscopy. **ACS Nano**. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c05542>

WETCHAKUN, K., WETCHAKUN, N., SAKULSERMSUK, S. (2019). An overview of solar/visible light-driven heterogeneous photocatalysis for water purification: TiO₂- and ZnO-based photocatalysts used in suspension photoreactors. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 71, 19–49. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.11.025>

WITOON, T., NUMPILAI, T., PHONGAMWONG, T., DONPHAI, W., BOONYUEN, C., WARAKULWIT, C., CHAREONPANICH, M., LIMTRAKUL, J. (2018). Enhanced activity, selectivity and stability of a CuO-ZnO-ZrO₂ catalyst by adding graphene oxide for CO₂ hydrogenation to methanol. **Chemical Engineering Journal**, 334, 1781–1791. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.117>

WU, H. Y., JIAN, W. J., DANG, H. F., ZHAO, X. F., ZHANG, L. Z., LI, J. H. (2017). Hierarchical Ag-ZnO microspheres with enhanced photocatalytic degradation activities. **Polish Journal of Environmental Studies**, 26(2), 871–880. <https://doi.org/10.15244/pjoes/65363>

XIN, Z., LI, L., ZHANG, X., ZHANG, W. (2018). Microwave-assisted hydrothermal synthesis of chrysanthemum-like Ag/ZnO prismatic nanorods and their photocatalytic properties with multiple modes for dye degradation and hydrogen production. **RSC Advances**, 8(11), 6027–6038. <https://doi.org/10.1039/c7ra12097d>

- YAMAN, E., YARGIC, A. S., OZBAY, N., UZUN, B. B., KALOGIANNIS, K. G., STEFANIDIS, S. D., PACHATOURLIDOU, E. P., ILIOPOULOU, E. F., LAPPAS, A. A. (2018). Catalytic Upgrading of Pyrolysis Vapours: Effect of Catalyst Support and Metal Type on Phenolic Content of Bio-oil. **Journal of Cleaner Production**. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.033>
- YANG, Y., LI, H., HOU, F., HU, J., ZHANG, X., WANG, Y. (2016). Facile synthesis of ZnO/Ag nanocomposites with enhanced photocatalytic properties under visible light. **Materials Letters**, 180, 97–100. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.05.117>
- YASEEN, D. A., SCHOLZ, M. (2019). Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. In **International Journal of Environmental Science and Technology** (Vol. 16, Issue 2). Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-2130-z>
- YASHNI, G., ALGHEETHI, A., MOHAMED, R. M. S. R., ARIFIN, S. N. H., SHANMUGAN, V. A., KASSIM, A. H. M. (2020). Photocatalytic degradation of basic red 51 dye in artificial bathroom greywater using zinc oxide nanoparticles. **Materials Today: Proceedings**, 31(xxxx), 136–139.
- YASHNI, G., AL-GHEETHI, A., MOHAMED, R., HOSSAIN, M. S., KAMIL, A. F., ABIRAMA SHANMUGAN, V. (2020). Photocatalysis of xenobiotic organic compounds in greywater using zinc oxide nanoparticles: a critical review. **Water and Environment Journal**, 0–1. <https://doi.org/10.1111/wej.12619>
- ZAHARIA, C. et al. Textile wastewater treatment by homogeneous oxidation with hydrogen peroxide. **Environmental Engineering and Management Journal**, v. 8, n. 6, p. 1359–1369, 2009.
- ZHANG, D., ZENG, F. (2010). Synthesis of an Ag-ZnO nanocomposite catalyst for visible light-assisted degradation of a textile dye in aqueous solution. **Research on Chemical Intermediates**, 36(9), 1055–1063. <https://doi.org/10.1007/s11164-010-0219-1>
- ZHANG, N., HAN, C., XU, Y. J., FOLEY, J. J., ZHANG, D., CODRINGTON, J., GRAY, S. K., SUN, Y. (2016). Near-field dielectric scattering promotes optical absorption by platinum nanoparticles. **Nature Photonics**, 10(7), 473–482. <https://doi.org/10.1038/NPHOTON.2016.76>
- ZHANG, R., LIU, X., ZHOU, T., & ZHANG, T. (2019). Controllable construction of multishelled p-type cuprous oxide with enhanced formaldehyde sensing. *Journal of Colloid and Interface Science*, 535, 58–65. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.09.081>.
- ZHAO, X., WU, K., LIAO, W., WANG, Y., HOU, X., JIN, M., SUO, Z., GE, H. (2019). Improvement of low temperature activity and stability of Ni catalysts with addition of Pt for hydrogen production via steam reforming of ethylene glycol. **Green Energy and Environment**, 4(3), 300–310. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2018.11.002>
- ZHENG, Y., CHEN, C., ZHAN, Y., LIN, X., ZHENG, Q., WEI, K., ZHU, J., ZHU, Y. (2007). Luminescence and photocatalytic activity of ZnO nanocrystals: Correlation between structure and property. **Inorganic Chemistry**, 46(16), 6675–6682.

<https://doi.org/10.1021/ic062394m>

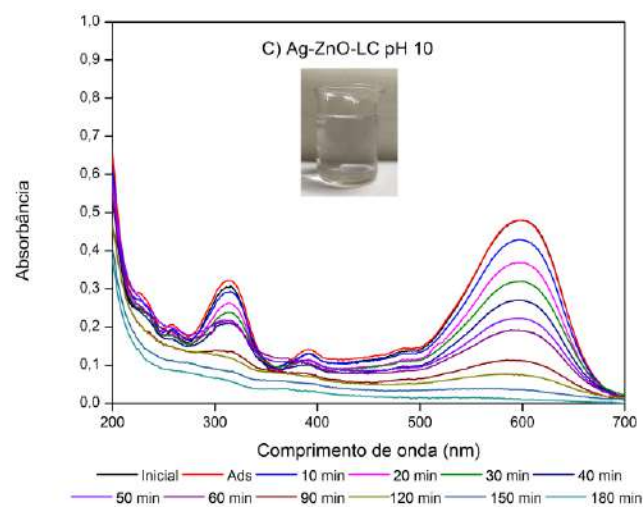
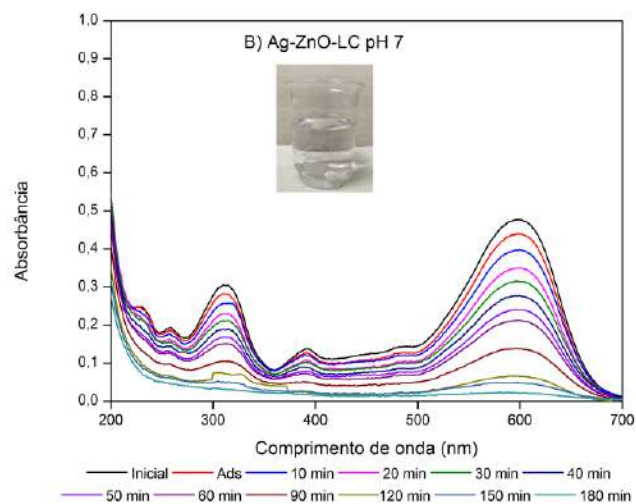
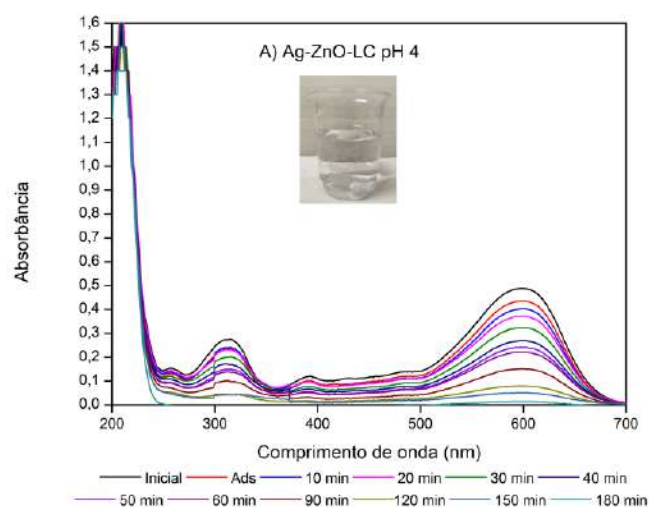
ZHU, Q., XU, Q. (2016). Immobilization of Ultrafine Metal Nanoparticles to High-Surface-Area Materials and Their Catalytic Applications. **Chem**, 1(2), 220–245.
<https://doi.org/10.1016/j.chempr.2016.07.005>

ZIASHAHABI, A., PRATO, M., DANG, Z., POURSALEHI, R., NASERI, N. (2019). The effect of silver oxidation on the photocatalytic activity of Ag/ZnO hybrid plasmonic/metal-oxide nanostructures under visible light and in the dark. **Scientific Reports**, 9(1), 1–12.
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-48075-7>

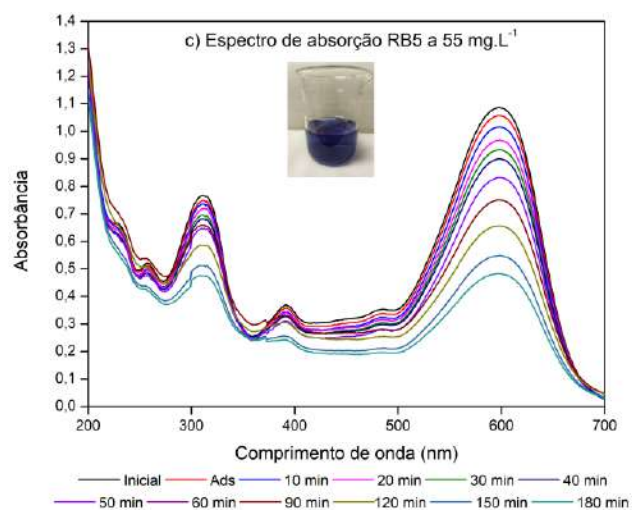
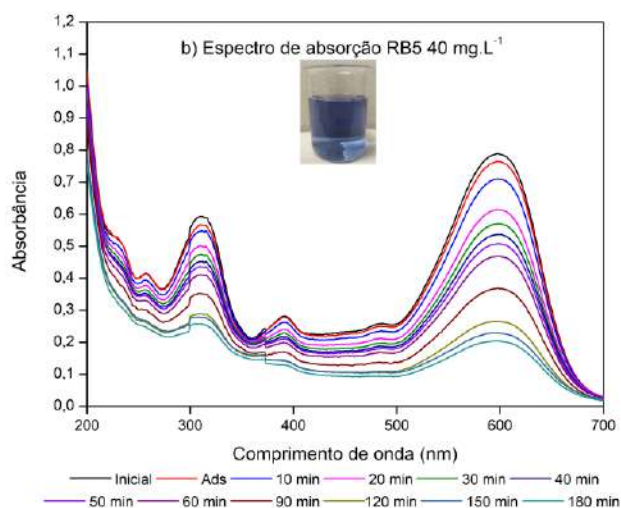
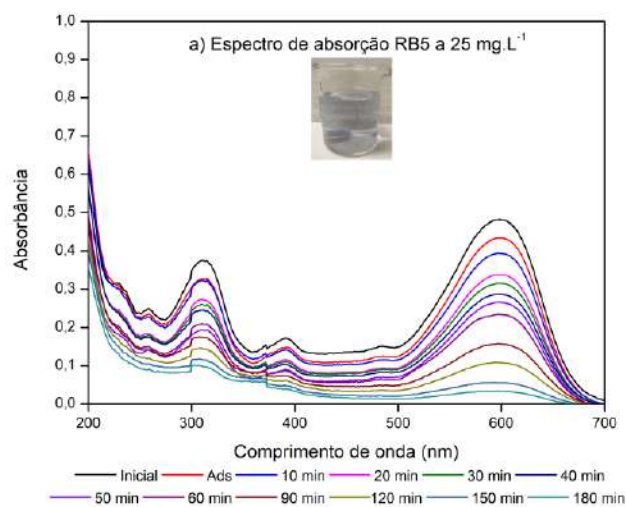
APÊNDICE A- ESPECTROS DE VARREDURA DO CORANTE RB5 E CURVA ANALÍTICA



Comprimento de onda (nm)	Equação da reta	Coefficiente de correlação (r)
229	$Y = 95,14x + 1,449$	0,9921
258	$Y = 123,1x + 1,323$	0,9996
313	$Y = 80,52x + 0,004366$	0,9995
392	$Y = 166,8x + 0,1488$	0,9973
598	$Y = 51,75x + 0,03432$	0,9998

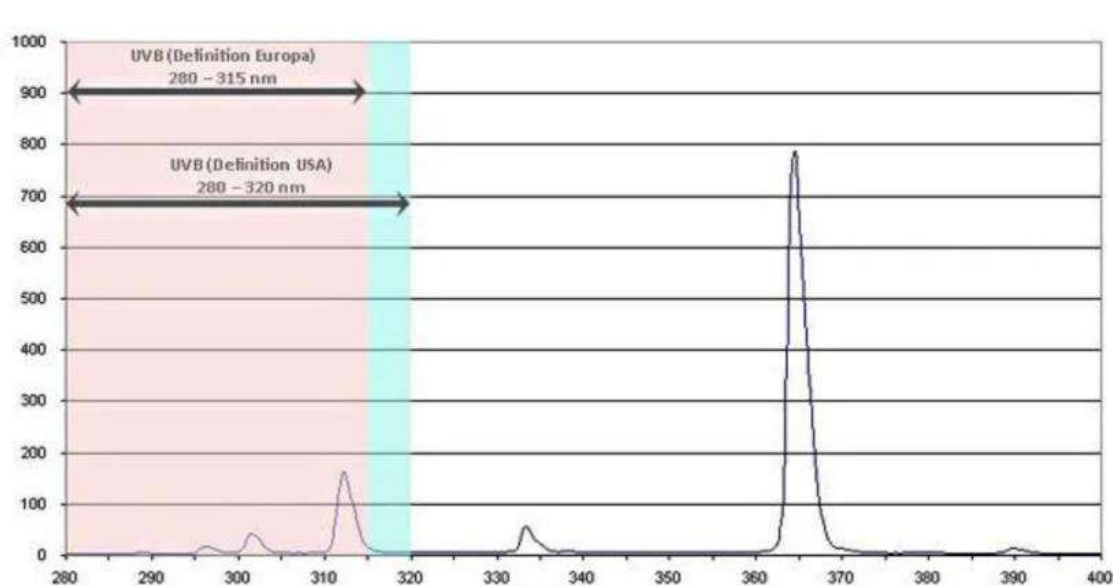
APÊNDICE B - ESPECTROS DE ABSORÇÃO DO RB5 PARA EFEITO DO PH

APÊNDICE C- ESPECTROS DE ABSORÇÃO DO RB5 PARA EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL



ANEXO A – ESPECTRO DA FONTE *SUNLIGHT* (UVA/UVB)

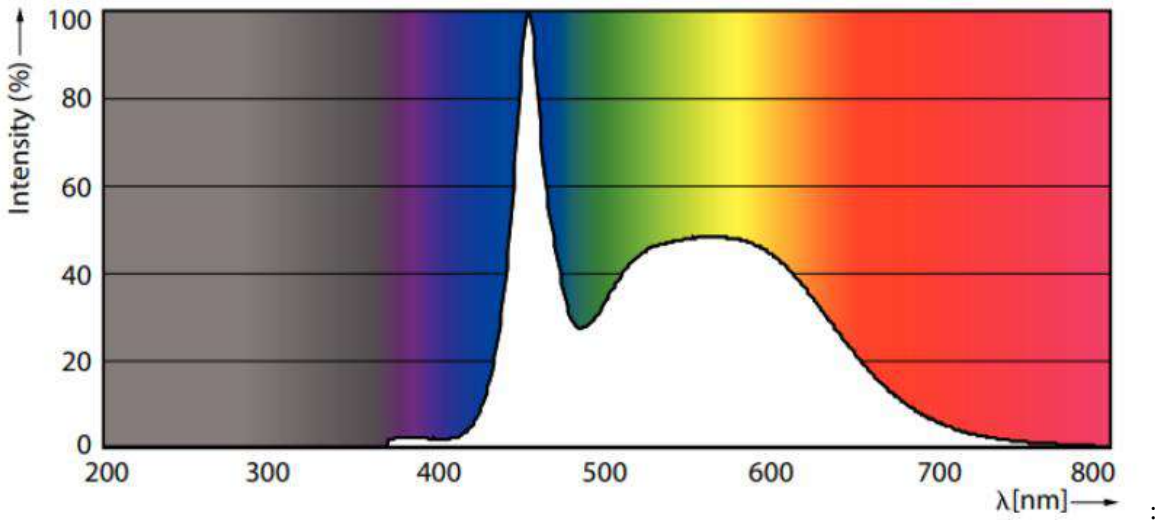
Modelo da lâmpada	Ultra Vitalux 300W 230V E27
Marca	Osram
Tensão da lâmpada	230 V
Corrente da lâmpada	1,3 A
Potência	300 W
Comprimento de onda UVB	280 – 315 nm
Comprimento de onda UVA	315 – 400 nm



Fonte: LAMPADAS. NET (2020).

ANEXO B – ESPECTRO DA FONTE VISÍVEL

Modelo da lâmpada	Standard LEDBulb 19W E27 6500K W A97 1PF/6 BR
Marca	Phillips
Tensão da lâmpada	127 – 220 V
Corrente da lâmpada	Em 127 V ~175 mA e em 220 V ~105 mA
Potência	19 W
Frequência de entrada	50 a 60 Hz



Fonte: PHILIPS (2020).