



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

ÉMERSON FELIPE MENDONÇA DA SILVA

**EMPREGO DE COMPOSTOS TERNÁRIOS À BASE DE ZnO, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e XEROGEL  
DE CARBONO SOBRE ESTRUTURAS DE LATÃO PARA DEGRADAÇÃO DE  
EFLUENTE TÊXTIL.**

Recife  
2025

Émerson Felipe Mendonça da Silva

**EMPREGO DE COMPOSTOS TERNÁRIOS À BASE DE ZnO, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e XEROGEL  
DE CARBONO SOBRE ESTRUTURAS DE LATÃO PARA DEGRADAÇÃO DE  
EFLUENTE TÊXTIL.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de doutor em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

1º Orientador: Dr. Luciano Costa Almeida

2ª Orientadora: Drª. Oihane Sanz Iturrealde

Coorientadora: Drª. Daniella Carla Napoleão

Recife

2025

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Silva, Emerson Felipe Mendonça da.

Emprego de compostos ternários à base de ZnO, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e xerogel de CARBONO SOBRE ESTRUTURAS DE LATÃO PARA DEGRADAÇÃO DE EFLUENTE TÊXTIL / Emerson Felipe Mendonça da Silva. - Recife, 2025.  
182f.: il.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2025.

Orientação: Luciano Costa Almeida.

Coorientação: Oihane Sanz Iturralde.

Coorientação: Daniella Carla Napoleão.

1. Fotocatálise heterogênea; 2. Efluente têxtil; 3. Catalisadores estruturados; 4. Latão; 5. Heterojunções; 6. Radiação solar. I. Almeida, Luciano Costa. II. Iturralde, Oihane Sanz. III. Napoleão, Daniella Carla. IV. Título.

UFPE-Biblioteca Central

ÉMERSON FELIPE MENDONÇA DA SILVA

**EMPREGO DE COMPOSTOS TERNÁRIOS À BASE DE ZNO, G-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> E XEROGEL  
DE CARBONO SOBRE ESTRUTURAS DE LATÃO PARA DEGRADAÇÃO DE  
EFLUENTE TÊXTIL**

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

Aprovado em: 13 / 08 / 2025.

**BANCA EXAMINADORA**

Prof. Dr. Frederico Duarte de Menezes (Examinador Interno)  
Instituto Federal de Pernambuco

Participação por Videoconferência

Prof. Dr. Gilmar Patrocínio Thim (Examinador Externo)  
Instituto Tecnológico da Aeronáutica

Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

Participação por Videoconferência

Prof. Dr. Manuel Romero Sáez (Examinador Externo)  
Instituto Tecnológico Metropolitano

Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

Dedico este trabalho de pesquisa inteiramente aos meus pais, Carla Michele e Edmilson Severino, e à minha avó, Teresa Genuíno. Cada conquista minha carrega o reflexo do esforço e do sacrifício de vocês. Sem vocês, eu não teria chegado até aqui. Esta vitória é nossa! Meu muito obrigado!

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por nunca me abandonar e por estar presente em todos os dias da minha vida como um Pai amoroso. Foi Ele quem me acompanhou ao longo de todo este projeto de pesquisa, fortalecendo-me nas fraquezas, iluminando minhas decisões com sabedoria e concedendo-me paciência para perseverar até o fim.

Sou grato pelas graças alcançadas e pelos dons derramados ao longo da minha vida, por meio do Seu Espírito Santo e da intercessão de Sua Mãe, a Virgem Maria, especialmente sob o título de Nossa Senhora de Fátima, que sempre me guiou com ternura e proteção.

Aos meus pais, Carla Michele e Edmilson Severino, por todo amor, apoio, incentivo e paciência durante toda a minha vida e principalmente ao decorrer do doutorado. Eles nunca mediram esforços para me ver chegar até esta etapa da minha vida. Eu sou muito grato a vocês por eu ser que sou hoje.

À minha irmã, Erica Vitória, por todo companheirismo, preocupação, cuidado e por todos os momentos que compartilhamos.

À minha avó, Tereza Genuíno, por me motivar a ser uma pessoa melhor a cada dia e por todo auxílio durante o curso. Admiro profundamente sua dedicação incansável, sua coragem diante da vida e a forma como sempre enfrentou o trabalho com bravura. O que sou hoje também é fruto da mulher forte e amorosa que sempre esteve ao meu lado.

À minha namorada, Clara Vitória, por ser porto seguro nos dias turbulentos, pela compreensão e paciência demonstrada durante esta caminhada. Por cada palavra de incentivo, gesto de carinho e sobretudo por estar sempre ao meu lado, me apoiando e motivando, sua presença tornou o peso mais leve. Seu amor e nossos sonhos futuros me motivaram a não desistir.

Agradeço aos meus amigos, Ramon Vínius, Paulo Henrique, Amanda Raiza, Ítalo Guilherme, Rayana Luiza, Thais Farias, José Carlos, Erica Dantas, Denisson Libório, Carla Helena, Guilherme Santana, Cibely Rayane, Adriano Xavier, que me apoiaram e incentivaram em cada etapa desta jornada acadêmica. Obrigado pelos momentos que vivemos e pela compreensão, especialmente durante momentos de ausência ou dificuldade. Agradeço em especial à minha amiga, Diva Kênnia, por sempre estar comigo nesta caminhada, me escutar, aconselhar e opinar nas cores dos gráficos e planilhas, muito obrigado.

A todos os integrantes do Laboratório de microrreatores aplicados à indústria química ( $\mu$ RAIQ) do departamento de engenharia química da UFPE, André Ribeiro, Clarice Morais, Emanuelle Diogenes, Emilly Barbosa, Erick Patrick, Evelle Duarte, Felipe Chagas, Hugo

Carvalho, Ivana Cecília, Jhonanta Silva, Jhonatan Rian, Luara Viana, Nívea Beatriz e Raiane Santos, por toda ajuda e companheirismo durante a realização dos experimentos aqui descritos, pelas conversas e cafés.

À Luara Viana, minha amiga e companheira durante a estadia na *Universidad del País Vasco*, meu muito obrigado. Compartilhamos lágrimas, saudades, incertezas e cansaço, mas também alegrias, risos, vinhos e viagens, momentos que ficarão sempre guardados em meu coração. Obrigado por ser abrigo e incentivo quando as forças ameaçavam se esgotar. Obrigado por caminhar comigo, com o coração aberto e generoso.

Aos integrantes do laboratório de Catálise, na Espanha, pela acolhida e partilha de conhecimentos. Em especial a Aitor Ontoria, Florencia de Lillo, Jakeline Soto, Krishan Sheoran e Rakesh Jain por terem me recebido da melhor maneira possível, por compartilhar o conhecimento e pelos momentos de descontração, *thank you so much*.

Ao meu orientador e amigo, Prof. Dr. Luciano Costa, por todo conhecimento transmitido, pela dedicação, paciência e por sempre se mostrar solícito para ajudar nas dificuldades e dúvidas encontradas na construção desse trabalho. Pelo companheirismo e momentos que pudemos compartilhar fora do laboratório, na Espanha, nos pedais de final de semana e nas confraternizações. O senhor é responsável por grande parte da construção do meu *lattes*, muito obrigado.

À minha orientadora, Profª. Drª. Oihane Sanz, pela grande oportunidade que me ofereceu. Aprendi muito com a senhora e tive um grande crescimento profissional e pessoal com a experiência na Espanha. Sou grato pelo apoio e acolhida durante a minha estadia em San Sebastián. Obrigado por me apresentar um pouco da cultura basca, *eskerrik asko*.

À minha coorientadora, Profª. Drª. Daniella Napoleão que sempre se mostrou solícita e paciente para ajudar e tirar dúvida em sua sala. Por todo o conhecimento compartilhado, pela amizade que construímos neste período, pelas conversas e conselhos, sua contribuição foi essencial para a realização deste trabalho de pesquisa, meu muito obrigado.

À professora Liana Rodrigues pelo fornecimento dos catalisadores utilizados neste trabalho.

A todos do Programa de Pós Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da Universidade Federal de Pernambuco, professores e funcionários, que demonstraram estar comprometido com a qualidade e excelência do ensino.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

“A paciência tudo alcança. Quem a Deus tem, nada lhe falta. Só Deus basta”. (Santa Teresa de Ávila).

## RESUMO

A fotocatálise heterogênea é uma alternativa para o tratamento de poluentes orgânicos. Porém, existem desafios quanto à obtenção de semicondutores eficientes sob radiação solar natural. Além disso, em muitos processos, os photocatalisadores encontram-se suspensos na solução, exigindo etapas adicionais para recuperá-los. Diante disso, este trabalho propôs o desenvolvimento de fotorreatores constituídos de sistemas monolíticos de latão recobertos com um composto ternário de óxido de zinco (ZnO), nitreto de carbono grafítico (NC) e xerogel de carbono (XC), utilizados na degradação da mistura dos corantes têxteis: preto reativo 5 (RB5), preto direto 22 (PD22) e vermelho direto 83 (VD83). As caracterizações revelaram que o compósito ternário (XC/NC/ZnO) apresentou melhores propriedades estruturais e photocatalíticas em relação ao ZnO. Isto resultou em sua alta eficiência de degradação sob radiação solar artificial (97,5%) e visível (68,5%) em reator do tipo batelada. Análises realizadas com sequestrantes indicaram que o radical superóxido é a principal espécie reativa no processo. As estruturas monolíticas foram construídas com diferentes aberturas de canais (R1-R4), utilizando como substrato chapa e malhas latão, e apresentaram áreas superficiais de 273 a 1004 cm<sup>2</sup>. Os estudos hidrodinâmicos confirmaram o escoamento laminar nos canais dos monólitos. Com a técnica de *washcoating* foram obtidos filmes homogêneos e estáveis, com aderências acima de 87%. A eficiência photocatalítica das estruturas foi avaliada sob diversas condições experimentais: vazão de reciclo (2, 4 e 6 L.h<sup>-1</sup>), pH do meio (4, 7 e 10), massa de catalisador imobilizada (1, 2 e 3 mg.cm<sup>-2</sup>), altura do monólito (1,5; 3,0 e 4,5 cm), tipo de radiação (solar artificial, solar natural e visível), abertura dos canais (R1, R2, R3 e R4), tipo de substrato (chapa e malha) e abertura das malhas (M40, M60 e M80). Uma degradação superior a 99% foi obtida com um monólito de 3 cm de altura, com canais R4 em pH 4, vazão de 4L.h<sup>-1</sup> e relação mássica de catalisador de 2 mg. cm<sup>-2</sup>, sob radiação solar artificial. Sob radiação solar natural e visível, nestas condições, foram obtidas degradações de 74,5% e 77,5%, respectivamente. Modificações nas estruturas aumentaram a eficiência sob radiação visível, alcançando degradações de 96,4% e 97,8% com os monólitos A30-R2 e M80-R3, respectivamente. Os monólitos mantiveram a eficiência após 5 ciclos consecutivos. Diante dos resultados obtidos, os sistemas monolíticos apresentaram alta eficiência e reusabilidade, sendo uma alternativa promissora para tratamento de efluentes têxteis.

**Palavras-chave:** fotocatálise heterogênea; efluente têxtil; catalisadores estruturados; latão; heterojunções; radiação solar; radiação visível.

## RESUMEN

La fotocatálisis heterogénea constituye una alternativa para el tratamiento de contaminantes orgánicos. No obstante, persisten desafíos en la obtención de semiconductores eficientes bajo radiación solar natural. Además, en muchos procesos, los fotocatalizadores se encuentran en suspensión en la solución, lo que requiere etapas adicionales para su recuperación. En este contexto, el presente trabajo propuso el desarrollo de fotorreactores conformados por sistemas monolíticos de latón recubiertos con un compuesto ternario de óxido de zinc (ZnO), nitruro de carbono grafítico (NC) y xerogel de carbono (XC), empleados en la degradación de una mezcla de colorantes textiles: negro reactivo 5 (RB5), negro directo 22 (PD22) y rojo directo 83 (VD83). Las caracterizaciones evidenciaron que el compuesto ternario (XC/NC/ZnO) presentaba propiedades estructurales y fotocatalíticas superiores en comparación con el ZnO, lo que resultó en una elevada eficiencia de degradación bajo radiación solar artificial (97,5 %) y visible (68,5 %) en un reactor discontinuo. Los análisis con secuestrantes indicaron que el radical superóxido es la principal especie reactiva en el proceso. Las estructuras monolíticas se construyeron con diferentes aberturas de canal (R1-R4), utilizando láminas y mallas de latón como sustrato, y presentaron áreas superficiales de 273 a 1004 cm<sup>2</sup>. Los estudios hidrodinámicos confirmaron flujo laminar en los canales. Mediante washcoating se obtuvieron películas homogéneas y estables, con adherencias superiores al 87 %. La eficiencia fotocatalítica se evaluó bajo diversas condiciones: caudal de recirculación (2, 4 y 6 L.h<sup>-1</sup>), pH (4, 7 y 10), carga de catalizador (1, 2 y 3 mg.cm<sup>-2</sup>), altura del monolito (1,5; 3,0 y 4,5 cm), tipo de radiación (solar artificial, solar natural y visible), abertura de los canales (R1-R4), tipo de sustrato (lámina y malla) y abertura de las mallas (M40-M80). Se alcanzó una degradación superior al 99 % con un monolito de 3 cm, canales R4, pH 4, caudal de 4 L.h<sup>-1</sup> y carga de catalizador de 2 mg.cm<sup>-2</sup>, bajo radiación artificial. Bajo radiación solar natural y visible, se obtuvieron degradaciones de 74,5 % y 77,5 %, respectivamente. Las modificaciones estructurales aumentaron la eficiencia bajo radiación visible, alcanzando degradaciones del 96,4 % y 97,8 % con los monolitos A30-R2 y M80-R3, respectivamente. Los monolitos conservaron su rendimiento tras cinco ciclos consecutivos. En vista de los resultados, los sistemas monolíticos demostraron alta eficiencia y capacidad de reutilización, constituyéndose en una alternativa prometedora para el tratamiento de efluentes textiles.

**Palabras clave:** fotocatálisis heterogénea; efluente textil; catalizadores estructurados; latón; heterouniones; radiación solar; radiación visible.

## ABSTRACT

Heterogeneous photocatalysis is an alternative for the treatment of organic pollutants. However, challenges remain in developing semiconductors that are efficient under natural solar radiation. In addition, in many processes, photocatalysts are suspended in solution, requiring additional recovery steps. In this context, this work reports the development of photoreactors based on monolithic brass systems coated with a ternary composite of zinc oxide (ZnO), graphitic carbon nitride (NC), and carbon xerogel (XC), applied to the degradation of a mixture of textile dyes: Reactive Black 5 (RB5), Direct Black 22 (PD22), and Direct Red 83 (VD83). Characterization results demonstrated that the ternary composite (XC/NC/ZnO) exhibited superior structural and photocatalytic properties compared with pure ZnO, achieving high degradation efficiencies under artificial solar radiation (97.5%) and visible light (68.5%) in a batch reactor. Analyses with scavengers indicated that the superoxide radical was the primary reactive species in the process. The monolithic structures were fabricated with different channel openings (R1–R4), using sheet brass and brass mesh as substrates, with surface areas ranging from 273 to 1004 cm<sup>2</sup>. Hydrodynamic studies confirmed laminar flow within the monolith channels. Through the washcoating technique, homogeneous and stable films were obtained, showing adhesion above 87%. The photocatalytic performance of the structures was evaluated under various experimental conditions, including recycle flow rate (2, 4, and 6 L.h<sup>-1</sup>), solution pH (4, 7, and 10), mass of immobilized catalyst (1, 2, and 3 mg.cm<sup>-2</sup>), monolith height (1.5, 3.0, and 4.5 cm), type of radiation (artificial solar, natural solar, and visible), channel openings (R1, R2, R3, and R4), type of substrate (sheet and mesh), and mesh openings (M40, M60, and M80). A degradation efficiency above 99% was achieved using a 3.0 cm monolith with R4 channels at pH 4, a flow rate of 4 L.h<sup>-1</sup>, and a catalyst loading of 2 mg.cm<sup>-2</sup> under artificial solar radiation. Under natural and visible solar radiation, degradation efficiencies of 74.5% and 77.5% were obtained, respectively, under the same conditions. Structural modifications enhanced the efficiency under visible radiation, achieving degradation efficiencies of 96.4% and 97.8% with the A30-R2 and M80-R3 monoliths, respectively. The monoliths retained their performance after five consecutive cycles. Based on these results, the monolithic systems demonstrated high efficiency and reusability, making them a promising alternative for the treatment of textile effluents.

**Keywords:** heterogeneous photocatalysis; textile effluent; structured catalysts; brass; heterojunctions; solar radiation; visible radiation.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Fórmula estrutural do corante preto reativo 5.....	33
Figura 2 –	Fórmula estrutural do corante vermelho direto 83.....	34
Figura 3 –	Fórmula estrutural do corante preto direto 22.....	35
Figura 4 –	Estação de tratamento de uma lavanderia de Caruaru, agreste Pernambucano. a) Lodo residual do tratamento físico-químico. b) Coloração do efluente pós-tratamento.....	37
Figura 5 –	Esquema dos principais processos ocorridos na partícula do semicondutor quando foto-excitado.....	42
Figura 6 –	Representação das estruturas das cristalinas do ZnO: (a) Cúbica Rocksalt, (b) Cúbica zincblende, (c) Hexagonal wurtzita.....	45
Figura 7 –	Estrutura da (a) triazina e (b) tri-s-triazina no g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	48
Figura 8 –	Diagramas das heterojunções convencionais do Tipo-I (a); Tipo-II (b); Tipo-III (c). 1 e 2, referem-se ao semicondutor 1, semicondutor 2, respectivamente.....	50
Figura 9 –	Diagramas da separação de cargas fotogeradas: em uma heterojunção p-n (a), em um esquema-Z direto (b) esquema S (c).....	51
Figura 10 –	Exemplo de monólito metálico.....	61
Figura 11 –	Malhas metálicas de diferentes aberturas.....	64
Figura 12 –	Fluxograma da metodologia da tese.....	66
Figura 13 –	Onduladoras (a)R1, (b) R2, (c) R3 e (d) R4 utilizadas na construção dos canais das placas onduladas.....	71
Figura 14 –	Máquina de fabricação própria utilizada para imobilização do catalisador nos monólitos de latão. 1 - Suspensão do photocatalisador, 2 - malha de latão, 3 - motor e 4 - controlador.....	76
Figura 15 –	Porta amostras para fissão de N <sub>2</sub> (a) para amostras em pó e (b) para os catalisadores estruturados.....	79
Figura 16 –	Sistema photocatalítico: (1) Fonte de radiação (pode ser UV-A/UV-B ou visível); (2) tubo de quartzo; (3) janela de quartzo; (4) bomba de líquido; (5) tanque de efluente contendo pontos de amostragem de gás e líquido; (6) válvulas de alimentação e descarga; (7) vista lateral do monólito de latão; (8) vista superior do monólito de latão.....	83

Figura 17 – Difratogramas dos catalisadores sintetizados: NC, ZnO, NC/ZnO, XC/NC/ZnO.....	89
Figura 18 – Espectros de FTIR das amostras: ZnO, NC, NC/ZnO e XC/NC/ZnO....	91
Figura 19 – Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> (gráficos externos) e distribuição do tamanho de poro (gráficos internos) dos materiais: a) NC; b) ZnO, NC/ZnO e XC/NC/ZnO.....	93
Figura 20 – a) Espectros de absorção UV-Vis e b) energias de band gap obtidos por reflectância difusa dos photocatalisadores sintetizados NC, ZnO, NC/ZnO e XC/NC/ZnO.....	95
Figura 21 – Espectro de fotoluminescência dos photocatalisadores ZnO, NC/ZnO e XC/NC/ZnO.....	96
Figura 22 – Espectro de UV-Vis da solução contendo 15 mg.L <sup>-1</sup> dos corantes RB5, PD22 e VD83 nos pH 4, 7 e 10.....	97
Figura 23 – Atividades photocatalíticas de ZnO, NC, NC/ZnO e XC/NC/ZnO frente à degradação da mistura de corantes em um reator do tipo batelada ( $m_{cat} = 0,05$ g, V = 100 mL, pH 7, tempo de reação igual a 1 h e 30 min.). Radiação: a) solar artificial e b) visível.....	99
Figura 24 – Efeito dos diferentes sequestrantes (EDTA, IPA, AgNO <sub>3</sub> e BQ) na degradação da mistura de corantes em reator batelada. Condições: photocatalisador - XC/NC/ZnO, $m_{cat} = 0,05$ g, V = 100 mL, pH 7, tempo de reação de 1 h e 30 min, radiação - visível.....	101
Figura 25 – Diagrama esquemático do possível mecanismo de transferência de carga na superfície da heteroestrutura XC/NC/ZnO.....	102
Figura 26 – Potencial Zeta do composto ternário XC/NC/ZnO.....	103
Figura 27 – Distribuição do tamanho de partícula do XC/NC/ZnO.....	104
Figura 28 – Análise termogravimétrica dos componentes da suspensão photocatalítica: a) XC/NC/ZnO; b)PVA; c)Nyacol de ZnO e d) SUSP3 seca.....	107
Figura 29 – Difratogramas da suspensão (SUSP3) seca e calcinada.....	108
Figura 30 – Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> (gráficos externos) e distribuição do tamanho de poro (gráficos internos) da SUSP3 seca e calcinada.....	109

Figura 31 –	Massa de catalisador aderida aos monólitos de latão após cada recobrimento em monólitos A30-R4.....	113
Figura 32 –	Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e dispersão de energia (EDS) da superfície do latão nos monólitos de chapa: a) sem tratamento térmico e b) calcinado.....	115
Figura 33 –	Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície do latão nos monólitos de malha: a) sem tratamento térmico e b) calcinado.....	115
Figura 34 –	Resultados de MEV/EDS para superfícies do latão calcinado revestidas com XC/NC/ZnO em relações mássicas de: a) $1 \text{ mg.cm}^{-2}$ , b) $2 \text{ mg.cm}^{-2}$ e $3 \text{ mg.cm}^{-2}$ .....	117
Figura 35 –	Imagens de MEV para superfícies das malhas de latão calcinado revestidas com $2 \text{ mg.cm}^{-2}$ de XC/NC/ZnO: a) M40, b) M60 e c) M80...	117
Figura 36 –	Difratogramas da superfície do latão sem tratamento térmico (Latão ST), latão calcinado sem recobrimento (Latão SR) e latão calcinado recoberto com $2 \text{ mg.cm}^{-2}$ do composto XC/NC/ZnO (Latão REC).....	118
Figura 37 –	Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> (gráficos externos) e distribuição do tamanho de poro (gráficos internos) do monólito de chapa e malha.....	119
Figura 38 –	Comportamento do pulso de corante RB5 ao longo do tempo no fotorreator contínuo com reciclo na presença e ausência dos monólitos, para as vazões: a) $2 \text{ L.h}^{-1}$ , b) $4 \text{ L.h}^{-1}$ e c) $6 \text{ L.h}^{-1}$ , na presença e ausência dos monólitos.....	121
Figura 39 –	Função tempo de residência obtida para os pulsos de corante RB5 para as vazões: a) $2 \text{ L.h}^{-1}$ , b) $4 \text{ L.h}^{-1}$ e c) $6 \text{ L.h}^{-1}$ , na presença e ausência dos monólitos.....	121
Figura 40 –	Efeito do pH na degradação da mistura de corantes têxteis via fotocatálise heterogênea. Condições: catalisador: XC/NC/ZnO; relação mássica: $2 \text{ mg.cm}^{-2}$ ; altura do monólito: 3,0 cm; tipo de substrato: chapa; abertura do canal:R4; vazão: $4\text{L.h}^{-1}$ ; radiação: solar artificial.....	125
Figura 41 –	Efeito do pH na remoção do corante na ausência de radiação (Adsorção). Condições: catalisador: XC/NC/ZnO; relação mássica: 2	

mg.cm <sup>-2</sup> ; altura do monólito: 3,0 cm; abertura do canal: R4; tipo de substrato: chapa; vazão: 4L.h <sup>-1</sup> .....	127
Figura 42 – Efeito da vazão de reciclo na atividade photocatalítica. Condições: Condições: catalisador: XC/NC/ZnO; relação mássica: 2 mg.cm <sup>-2</sup> ; altura do monólito: 3,0 cm; abertura do canal: R4; tipo de substrato: chapa; radiação: solar artifical e pH do meio: 4.....	128
Figura 43 – Efeito da massa de catalisador imobilizada na atividade photocatalítica dos monólitos de latão. Condições: Condições: catalisador: XC/NC/ZnO; altura do monólito: 3,0 cm; tipo de substrato: chapa; abertura do canal: R4; radiação: solar artificial; pH do meio: 4 e vazão de 4 L.h <sup>-1</sup> .....	130
Figura 44 – Efeito da altura dos monólitos de latão na atividade photocatalítica. Condições: Condições: catalisador: XC/NC/ZnO; relação mássica: 2 mg.cm <sup>-2</sup> ; tipo de substrato: chapa; abertura do canal: R4; radiação: solar artificial, pH do meio: 4 e vazão: 4L.h <sup>-1</sup> .....	131
Figura 45 – Efeito do tipo de radiação visível, solar artificial e natural na atividade photocatalítica. Condições: catalisador: XC/NC/ZnO; relação mássica: 2 mg.cm <sup>-2</sup> ; tipo de substrato: chapa; altura do monólito: 3,0 cm; abertura do canal: R4; pH do meio: 4 e vazão: 4L.h <sup>-1</sup> .....	132
Figura 46 – Cinética de fotodegradação da mistura de corantes sob diferentes fontes de radiação (solar artificial, solar natural e visível). Condições experimentais: catalisador, XC/NC/ZnO; razão de massa, 2 mg.cm <sup>-2</sup> ; tipo de substrato: chapa; altura do monólito, 3,0 cm; abertura do canal: R4; pH 4; vazão, 4 L.h <sup>-1</sup> ; tempo de reação, 5 h.....	134
Figura 47 – Imagens de microscopia ótica das estruturas monolíticas com diferentes aberturas (R1, R2, R3 e R4), recobertas com 2 mg.cm <sup>-2</sup> de XC/NC/ZnO.....	135
Figura 48 – Efeito da abertura dos canais em monólitos chapa (R1, R2, R3 e R4). Condições: catalisador: XC/NC/ZnO; razão de massa, 2 mg.cm <sup>-2</sup> ; altura do monólito: 3,0 cm; tipo de substrato: chapa; radiação: visível; pH do meio: 4 e vazão de 4 L.h <sup>-1</sup> .....	136
Figura 49 – Efeito da abertura das malhas (M40, M60, M80). Condições: catalisador: XC/NC/ZnO; razão de massa, 2 mg.cm <sup>-2</sup> ; altura do	

monólito: 3,0 cm; tipo de substrato: malha; abertura dos canais: R4, radiação: visível; pH do meio: 4 e vazão de 4 L.h <sup>-1</sup> .....	137
Figura 50 – Efeito da abertura dos canais (R1, R2, R3 e R4) em monólitos de malha M80 (R1, R2, R3 e R4). Condições: catalisador: XC/NC/ZnO; razão de massa, 2 mg.cm <sup>-2</sup> ; altura do monólito: 3,0 cm; tipo de substrato: chapa; radiação: visível; pH do meio: 4 e vazão de 4 L.h <sup>-1</sup> .....	139
Figura 51 - Degradações da mistura de corantes obtidas sob radiação visível, utilizando monólitos de chapa e de malha (M80, M60 e M40) com diferentes aberturas de canais (R1–R4).....	139
Figura 52 – Cinética de fotodegradação da mistura de corantes com as diferentes estruturas sob radiação visível: a) monólitos de chapa e b) monólitos de malhas. Condições experimentais: catalisador, XC/NC/ZnO; razão de massa, 2 mg.cm <sup>-2</sup> ; altura do monólito, 3,0 cm; pH 4; vazão, 4 L.h <sup>-1</sup> ; tempo de reação, 5 h.....	140
Figura 53 – Constantes de velocidade obtidas a partir do modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood para a fotodegradação da mistura de corantes sob radiação visível, utilizando monólitos de chapa e de malha M80 com diferentes aberturas de canais (R1–R4).....	141
Figura 54 – Reúso do photocatalisador estruturado em cinco ciclos consecutivos: a) monólito A30-R2 e b) monólito M80-R3. Condições: catalisador: XC/NC/ZnO; relação mássica: 2 mg.cm <sup>-2</sup> ; pH do meio: 4; vazão: 4L.h <sup>-1</sup> e tipo de radiação: visível.....	143

## **LISTA DE QUADROS**

Quadro 1 – Classificação dos processos oxidativos avançados.....	39
--	----

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Aplicação do ZnO na degradação fotocatalítica de corantes.....	45
Tabela 2 –	Aplicação do g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> na degradação fotocatalítica de corantes.....	48
Tabela 3 –	Aplicação do heterocompostos de ZnO e g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> na degradação fotocatalítica de corantes.....	52
Tabela 4 –	Uso de xerogéis de carbono em fotodegradação e compostos orgânicos.....	55
Tabela 5 –	Aplicações dos sistemas monolíticos em processos fotocatalíticos para degradação de compostos orgânicos.....	62
Tabela 6 –	Aplicações das malhas metálicas em processos fotocatalíticos para degradação de compostos orgânicos.....	64
Tabela 7 –	Características estruturais das malhas de latão.....	70
Tabela 8 –	Nomenclatura dos monólitos construídos de chapa e malhas de latão	72
Tabela 9 –	Parâmetros estruturais calculados a partir dos padrões de DRX para os compostos ZnO, NC/ZnO e XC/NC/ZnO.....	90
Tabela 10 –	Parâmetros texturais obtidos para o NC, ZnO, NC/ZnO e XC/NC/ZnO.....	94
Tabela 11 –	Propriedades de revestimento das suspensões 1, 2 e 3 (SUSP1, SUSP2 e SUSP3): Viscosidade a 3600 s <sup>-1</sup> , número de recobrimentos necessário para obter a massa desejada (100mg) e aderência dos filmes na superfície do latão.....	105
Tabela 12 –	Parâmetros texturais obtidos para a suspensão seca e calcinada.....	109
Tabela 13 –	Características estruturais dos monólitos de chapa de latão.....	111
Tabela 14 –	Características estruturais dos monólitos construídos com diferentes aberturas de malha de latão.....	112
Tabela 15 –	Parâmetros texturais obtidos para os monólitos de chapa e malha recobertos com o composto XC/NC/ZnO.....	120
Tabela 16 –	Parâmetros hidrodinâmicos do fotorreator.....	122
Tabela 17 –	Números de Reynolds nos monólitos de latão.....	123

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIT	Associação Brasileira da Industria Têxtil
BC	Banda de condução
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BJH	Barrett-Jyner-Halenda
BQ	Benzoquinona
BV	Banda de valência
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CONAMA	Conselho nacional do meio ambiente
COT	Carbono orgânico total
CPRH	Agência Estadual de Meio Ambiente de Pernambuco
CPSI	Número de céulas por polegada quadrada
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
DRS	Refletância difusa
DRX	Difração de raios X
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético
EEL	Escola de engenharia de Lorena
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
IPA	Álcool isopropílico
IR	Infravermelho
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MZ	Antibiótico metronidazol
NC	Nitreto de carbono grafítico
NP	Nanopartículas
ODS	Objetivo de desenvolvimento sustentável
ONU	Organização das Nações Unidas
PCZ	Ponto de carga zero
PD22	Preto direto 22
PDSE	Programa de doutorado sanduíche no exterior

Pe	Número de Peclet
PL	Fotoluminescência
POA	Processos oxidativos avançados
PVA	Álcool polivinílico
RB5	Preto reativo 5
Re	Número de Reynolds
Rh-B	Corante rodamina-B
SNIS	Sistema nacional de informação sobre saneamento
TGA	Análises termogravimétricas
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
UNESCO	Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura
UPV/EHU	<i>Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea</i>
USP	Universidade de São Paulo
UV	Ultravioleta
UV-A	Ultravioleta A
UV-B	Ultravioleta B
UV-C	Ultravioleta C
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
VD83	Vermelho direto 83
Vis	Visível
XC	Xerogel de carbono

## LISTA DE SÍMBOLOS

$E_g$	<i>Band gap</i>	eV
$\Lambda$	Comprimento de onda	Nm
$\cdot\text{OH}$	Radical hidroxila	Adimensional
$\cdot\text{O}_2$	Radical superóxido	Adimensional
$h\nu$	Fóton	Adimensional
$e^-$	Elétron	Adimensional
$h^+$	Vacância	Adimensional
$A_s$	Área superficial geométrica	$\text{cm}^2$
$V_t$	Volume total	$\text{cm}^3$
$V_c$	Volume dos canais	$\text{cm}^3$
$E$	Fração vazia	Adimensional
$D_h$	Diâmetro hidráulico	$\mu\text{m}$
$\bar{t}$	Tempo de residência médio	s
$t_{\text{total}}$	Tempo de residência total	s
$C_0$	Concentração inicial	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
$C_t$	Concentração no tempo t	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
$k_1$	Constante de velocidade	$\text{min}^{-1}$

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>25</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>29</b>
2.1	A INDÚSTRIA TÊXTIL.....	30
2.2	OS CORANTES TÊXTEIS.....	31
2.2.1	Corantes reativos.....	32
2.2.2	Corantes diretos.....	34
2.3	TRATAMENTOS DE EFLUENTES TÊXTEIS.....	36
2.4	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	38
2.5	FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	41
2.5.1	Óxido de zinco.....	44
2.5.2	Nitreto de carbono grafítico.....	47
2.5.3	Heterojunções.....	50
2.5.4	Xerogéis de carbono.....	54
2.6	IMOBILIZAÇÃO DE FOTOCATALISADORES.....	56
2.6.1	Latão.....	58
2.7	SISTEMAS ESTRUTURADOS.....	60
2.7.1	Monólitos.....	61
2.7.2	Malhas metálicas.....	63
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>66</b>
3.1	SÍNTISE DOS FOTOCATALISADORES.....	67
3.1.1	Síntese do nitreto de carbono grafítico, g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (NC).....	67
3.1.2	Síntese do óxido de zinco (ZnO).....	67
3.1.3	Síntese do ZnO/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (NC/ZnO).....	67
3.1.4	Síntese do compósito xerogel de carbono/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /ZnO (XC/NC/ZnO)	68
3.2	PREPARO E QUANTIFICAÇÃO DA SOLUÇÃO AQUOSA DE CORANTES.....	68
3.3	ESTUDO EM REATOR DO TIPO BATELADA.....	69
3.4	AVALIAÇÃO DAS ESPÉCIES ENVOLVIDAS NA REAÇÃO FOTOCATALÍTICA POR MEIO DE REAÇÕES DE CAPTURA (TESTE <i>SCAVENGER</i> ).....	69

3.5	PREPARAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES ESTRUTURADOS DE LATÃO.....	70
3.5.1	<b>Preparação, limpeza e tratamento térmico dos monólitos de latão.....</b>	70
3.5.2	<b>Suspensões fotocatalíticas.....</b>	74
3.5.3	<b>Imobilização dos fotocatalisadores.....</b>	75
3.6	CARACTERIZAÇÕES DOS FOTOCATALISADORES EM PÓ E ESTRUTURADOS, E DA SUSPENSÃO FOTOCATALÍTICA.....	76
3.6.1	<b>Difração de raios X (DRX).....</b>	76
3.6.2	<b>Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....</b>	78
3.6.3	<b>Adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>.....</b>	79
3.6.4	<b>Reflectância difusa (DRS).....</b>	80
3.6.5	<b>Espectro de fotoluminescência (PL).....</b>	80
3.6.6	<b>Potencial zeta.....</b>	81
3.6.7	<b>Distribuição do tamanho de partícula.....</b>	81
3.6.8	<b>Análises termogravimétricas (TGA).....</b>	81
3.6.9	<b>Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....</b>	81
3.6.10	<b>Viscosidade das suspensões.....</b>	82
3.6.11	<b>Testes de aderência.....</b>	82
3.7	REATOR FOTOCATALÍTICO CONTÍNUO COM RECICLO.....	82
3.7.1	<b>Estudo hidrodinâmico do fotorreator.....</b>	83
3.8	AVALIAÇÃO FOTOCATALÍTICA DOS SISTEMAS MONOLÍTICOS EM REATOR CONTÍNUO COM RECICLO.....	85
3.9	ESTUDO CINÉTICO.....	86
3.10	REÚSO DOS FOTOCATALISADORES ESTRUTURADOS.....	87
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	88
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES SINTETIZADOS.....	88
4.1.1	<b>Difração de raios X.....</b>	88
4.1.2	<b>Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier .....</b>	91
4.1.3	<b>Adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>.....</b>	92
4.1.4	<b>Reflectância difusa.....</b>	94
4.1.5	<b>Espectro de fotoluminescência.....</b>	96

4.2	CARACTERIZAÇÃO DA MISTURA DA SOLUÇÃO AQUOSA DE CORANTES.....	97
4.3	ESTUDO EM REATOR DO TIPO BATELADA.....	98
4.4	AVALIAÇÃO DAS ESPÉCIES ENVOLVIDAS NA REAÇÃO FOTOCATALÍTICA POR MEIO DE REAÇÕES DE CAPTURA (TESTE SCAVENGER).....	100
4.5	CARACTERIZAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DA SUSPENSÃO FOTOCATALÍTICA.....	102
4.6	CARACTERÍSTICAS DOS MONÓLITOS DE LATÃO.....	110
4.7	CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO LATÃO E DOS FILMES FOTOCATALÍTICOS.....	114
4.8	ESTUDO HIDRODINÂMICO DO FOTORREATOR.....	120
4.9	AVALIAÇÃO FOTOCATALÍTICA DOS SISTEMAS MONOLÍTICOS EM REATOR CONTÍNUO COM RECICLO.....	124
4.9.1	<b>Efeito do pH do meio.....</b>	125
4.9.2	<b>Influência da vazão de reciclo.....</b>	128
4.9.3	<b>Efeito da massa imobilizada na superfície do monólito.....</b>	129
4.9.4	<b>Efeito da altura do monólito.....</b>	131
4.9.5	<b>Ação do tipo de radiação.....</b>	132
4.9.6	<b>Influência da abertura dos canais dos monólitos.....</b>	135
4.9.7	<b>Monólitos de malha.....</b>	137
4.10	ESTUDO CINÉTICO.....	140
4.11	REÚSO DOS FOTOCATALISADORES ESTRUTURADOS USANDO RADIAÇÃO VISÍVEL.....	142
<b>5</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>144</b>
5.1	CONCLUSÕES.....	144
5.2	SUGESTÕES PARA OS TRABALHOS FUTUROS.....	145
5.3	PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	146
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>147</b>
	<b>APÊNDICE A – ARTIGO PUBLICADO.....</b>	<b>179</b>
	<b>APÊNDICE B – TRABALHO CICAT 2024.....</b>	<b>180</b>
	<b>APÊNDICE C – TRABALHO SECAT 2025.....</b>	<b>181</b>

**ANEXO A – ESPECTROS DAS LÂMPADAS UTILIZADAS NA  
AVALIAÇÃO FOTOCATALÍTICA.....**

**182**

## 1 INTRODUÇÃO

Os corantes sintéticos são moléculas recalcitrantes com estruturas complexas, amplamente utilizadas nas indústrias têxteis. Essas moléculas não são fixadas totalmente às fibras, e por apresentarem alta solubilidade em água, são descartadas no esgoto, podendo causar sérios problemas ambientais (Al-Tohamy *et al.*, 2022). Devido à complexibilidade química destes compostos, os tratamentos físico-químicos convencionais são pouco eficientes em sua degradação. Diante disso, faz-se necessário o desenvolvimento ou o aprimoramento de tecnologias que sejam eficazes na eliminação desses poluentes (Pellicer *et al.*, 2020; Tripathi *et al.*, 2023).

Neste contexto, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POA) como alternativas comprovadas para a degradação de compostos orgânicos recalcitrantes (Kusumlata *et al.*, 2024). Esses processos consistem na produção *in situ* de radicais com grande poder oxidante, que atuam de maneira não seletiva na degradação destes compostos (Pandis *et al.*, 2022; Saravanan *et al.*, 2022). À vista disso, com tais radicais pode-se alcançar uma total mineralização das moléculas orgânicas, ou seja, transformá-las em CO<sub>2</sub>, água e sais inorgânicos. Isso faz com que os POA sejam eficientes na degradação de corantes têxteis (Santos *et al.*, 2022).

Dentre estes processos, pode-se destacar a fotocatalise heterogênea que é um processo sustentável e aplicado para diversas finalidades (Hassaan *et al.*, 2023). Essa técnica consiste no uso de semicondutores (CuO, SnO<sub>2</sub>, ZnO e TiO<sub>2</sub>) que podem ser ativados por meio da absorção de energia proveniente da radiação solar. Tais materiais possuem uma banda de valência (BV), uma banda de condução (BC) e uma região de *band gap* (E<sub>g</sub>) entre elas. Quando esses semicondutores recebem uma energia maior ou igual ao seu *band gap*, os elétrons de sua BV são excitados para a BC, formando assim pares elétrons/vacâncias que funcionam como sítios cataliticamente ativos, e atuam na degradação dos compostos orgânicos (Wang *et al.*, 2022; Chakravorty; Roy, 2024).

A busca por semicondutores que aliem desempenho elevado e condições operacionais viáveis ainda é um dos principais desafios da área. Neste sentido, diferentes fotocatalisadores vêm sendo estudados com essa finalidade, como é o caso do óxido de zinco (ZnO). Porém esse tipo de semicondutor apresenta um alto *band gap* e seus elétrons não são excitados em comprimentos de ondas menos energéticos, sendo ativados apenas sob radiação ultravioleta (UV), que corresponde a apenas cerca de 5% do espectro solar. Isto, juntamente com a

recombinação eletrônica, inviabiliza a utilização dos processos fotocatalíticos utilizando luz natural (Bahiraei; Azarakhsh; Ghasemi, 2023; Peter *et al.*, 2023).

Uma alternativa para aumentar a eficiência do ZnO é a construção de heterojunções com um ou mais semicondutores. A associação desse óxido com diferentes semicondutores pode aumentar a absorção de luz em uma faixa mais extensa de comprimento de onda e favorecer a separação eletrônica (Bahiraei; Azarakhsh; Ghasemi, 2023; Lim *et al.*, 2024). Nesse contexto, destaca-se o nitreto de carbono grafítico polimérico ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ), um material relativamente novo e promissor, que possui bandas adequadas para a formação de heterojunções com o ZnO e vem sendo amplamente estudado (Dantas *et al.*, 2022; Bahiraei; Azarakhsh; Ghasemi, 2023; Hassan *et al.*, 2024). Essa combinação pode aumentar a fotocorrente e diminuir a fotocorrosão, contudo, o  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  apresenta ainda uma alta taxa de recombinação eletrônica (Sousa *et al.*, 2020).

A incorporação de materiais carbonáceos, como os xerogéis de carbono (XC), pode favorecer a separação das cargas fotogeradas e reduzir essa taxa de recombinação elétron-vacância. Esses materiais apresentam como características uma estrutura porosa com elevada área superficial e alta absorção da radiação visível, mostrando-se vantajosos para aumentar a atividade fotocatalítica (Sousa *et al.*, 2020; Moraes *et al.*, 2022a).

O uso do sistema composto por xerogel de carbono,  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  e óxido de zinco apresenta-se como uma alternativa promissora para a degradação de poluentes orgânicos, conforme demonstrado em trabalhos anteriores. A exemplo de Gouvea e colaboradores (2024) que investigaram o emprego do compósito na degradação do 4-clorofenol em reator de leito fluidizado. Os autores observaram maior atividade fotocatalítica sob radiação visível quando comparado com o ZnO e o  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  isolados.

Outro desafio da fotocatálise heterogênea é o uso frequente de fotocatalisadores em suspensão no meio reacional, o que exige etapas adicionais de separação e recuperação após o tratamento. Para contornar esse problema, a imobilização destes fotocatalisadores em diferentes substratos pode ser uma alternativa viável (Zakria *et al.*, 2021; Joseph, Vijayanandan, 2023; Tian *et al.*, 2024; Sigl *et al.*, 2024). Neste sentido, a escolha do substrato é um fator importante para a obtenção de um filme fotocatalítico estável, por isso as propriedades físicas e químicas do material devem ser consideradas, assim como seu custo e disponibilidade (Ribeiro *et al.*, 2020).

Neste trabalho foi utilizado como substrato o latão, liga de Zn e Cu de baixo custo, que apresenta flexibilidade e facilidade de moldagem em diferentes geometrias. Além disso, a literatura relata que quando calcinado em altas temperaturas há a formação de óxido de zinco e/ou cobre em sua superfície. Esses óxidos, além de aumentar a rugosidade e consequentemente

a aderência do fotocatalisador, podem atuar na fotodegradação (Mohammadzadeh *et al.*, 2020; Arafat *et al.*, 2022; Silva *et al.*, 2022a).

Em contrapartida, sabe-se que a imobilização leva a redução da superfície de contato entre o catalisador e os compostos a serem tratados (Wood *et al.*, 2020; Joseph; Vijayanandan, 2023). Neste sentido, o uso de sistemas estruturados do tipo monólito pode ser uma alternativa para contornar este inconveniente. Os monólitos são estruturas 3D que apresentam como características sua grande área superficial por unidade de volume, a redução dos efeitos limitantes ocasionados pela transferência de massa, capacidade de *numbering up* (capacidade de trabalhar com vários monólitos em série) (Almeida, 2010; Hosseini *et al.*, 2020). Com estas estruturas é possível imobilizar maior quantidade de catalisador, devidamente distribuído, em sua superfície, sendo benéfico para aumentar a eficiência fotocatalítica do sistema (Ribeiro *et al.*, 2020; Silva *et al.*, 2022a).

Diante do exposto, o presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de fotorreatores constituídos de sistemas monolíticos de latão recobertos com compósitos de xerogel de carbono, ZnO, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (XC/NC/ZnO) utilizados para a degradação de mistura corantes têxteis: preto reativo 5 (RB5), preto direto 22 (PD22) e vermelho direto 83 (VD83), escolhidos após consulta a uma lavanderia têxtil do Agreste de Pernambuco. Para tanto, foram traçados os seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar e caracterizar compósitos de ZnO, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e xerogel de carbono;
- Avaliar a eficiência fotocatalítica dos materiais sintetizados frente a degradação da mistura de corantes têxteis em reator do tipo batelada;
- Avaliar as espécies envolvidas na reação fotocatalítica por meio de reações de captura (*scavenger test*)
- Preparar e otimizar a suspensão contendo o compósito ternário para recobrimento das estruturas monolíticas;
- Construir sistemas monolíticos com grande área superficial utilizando chapa e malha de latão;
- Preparar e caracterizar os filmes fotocatalíticos sob a superfície das estruturas monolíticas de latão utilizando a técnica de *washcoating*;
- Desenvolver reator fotocatalítico contínuo com reciclo;
- Conduzir um estudo hidrodinâmico do reator com e sem os sistemas monolíticos;
- Avaliar os sistemas monolíticos mediante a fotodegradação da mistura dos corantes têxteis RB5, PD22 e VD83, em um reator tubular com reciclo;

- Estudar a influência variáveis: vazão de reciclo, pH do meio, massa de catalisador immobilizada, altura do monólito, tipo de radiação, abertura dos canais e tipo de substrato, na fotodegradação da mistura de corantes;
- Estudar a cinética de fotodegradação do RB5 utilizando o modelo de Langmuir-Hinshelwood;
- Promover teste de durabilidade do photocatalisador estruturado por meio de seu reúso em ciclos consecutivos.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A água é um bem fundamental para a manutenção da vida e muito importante para o desenvolvimento socioeconômico de uma região (Balata; Pinto; Silva, 2022). Embora seja um recurso que ocupa aproximadamente três quartos da superfície terrestre, seu uso deve ser realizado de maneira correta e consciente, pois cerca de 97,13% de toda a água mundial é salgada, restando apenas 2,87% de água doce. Para agravar ainda mais este cenário, do percentual de água doce, 68,90% encontram-se em geleiras, 30,80% no subsolo e apenas 0,30% está disponível em rios e lagos (Musie; Gonfa, 2023).

Para agravar mais a situação, nas últimas décadas, o rápido crescimento populacional aliado ao desenvolvimento acelerado da agricultura, indústria e setor de energia, resultou em um aumento no consumo da água e no descarte de esgoto e efluentes industriais sem o devido tratamento (Saravanan *et al.*, 2023). De acordo com o Relatório Mundial das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento dos Recursos Hídricos de 2023, publicado pela Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura (UNESCO), esse cenário contribuiu para que a qualidade da água diminuisse ao longo dos últimos anos e a disponibilidade deste recurso fosse comprometida (UNESCO, 2023).

O mesmo relatório destaca que, diante desse quadro, o mundo está longe de alcançar as metas previstas no Objetivo de Desenvolvimento Sustentável 6 (ODS6) da Organização das Nações Unidas (ONU), cujo foco é assegurar a disponibilidade e a gestão sustentável da água potável e do saneamento para todos até 2030. Para atingir este objetivo dentro do prazo, será necessário um esforço para aumentar o ritmo atual de progresso em 4 vezes. Nos países menos desenvolvidos, o desafio é ainda maior, exigindo esforços adicionais (UNESCO, 2023).

No Brasil, o sistema de tratamento de águas residuais é deficiente, fato que compromete ainda mais os recursos hídricos do país. De acordo com os dados do sistema nacional de informação sobre saneamento (SNIS) referentes ao ano de 2022, cerca de 84,9% dos brasileiros possuem acesso ao serviço de abastecimento de água e apenas 56,0% são atendidos pelas redes de esgoto. Estima-se ainda que 47,8% do total de esgoto gerado no país não é tratado corretamente (Brasil, 2023).

Esse déficit sanitário é uma preocupação da comunidade científica, devido ao uso descontrolado, manuseio e descarte errado de produtos sintetizados anualmente nas indústrias (Koerich *et al.*, 2021). Compostos orgânicos como hormônios, defensivos químicos, componentes plásticos, produtos farmacêuticos e de higiene pessoal, corantes, entre outros, são

encontrados nos corpos d'água em proporções que podem causar danos desconhecidos à fauna e flora aquática, além de efeitos aos seres humanos (Li *et al.*, 2024a, Meena *et al.*, 2025)

Dentre os diversos poluentes, os corantes merecem destaque por seu amplo uso em indústrias como papel, borracha, plástico, tintas, alimentos e, especialmente, na indústria têxtil, além dos impactos negativos que causam ao meio aquático (Golin *et al.*, 2022). O setor têxtil, em particular, é um dos principais responsáveis pela contaminação dos corpos hídricos, devido à elevada razão entre o volume de água consumido e o volume de produto processado, resultando na geração de grandes quantidades de efluentes (Azanaw *et al.*, 2022).

## 2.1 A INDÚSTRIA TÊXTIL

A indústria têxtil é responsável pela produção de uma variedade de produtos a partir de matéria-prima fibrosa (Schallemberger *et al.*, 2023). Ao decorrer do tempo, o setor têxtil evoluiu e possui uma ampla infraestrutura produtiva para satisfazer à crescente demanda do mercado (Hossain *et al.*, 2024).

Atualmente, o Brasil destaca-se no cenário mundial, por ocupar a 5<sup>a</sup> posição dos produtores de têxteis básicos, como fios e tecidos de malha. No segmento de vestuário, o país está na 4<sup>a</sup> posição. A produção nacional é caracterizada pela autonomia na produção de algodão, desde a fibra até o varejo (Cavalcanti; Dos Santos, 2022).

Segundo os dados de 2024 (mais recentes) apresentados pela Associação Brasileira da Indústria Têxtil (ABIT), são 25,3 mil unidades produtivas formais distribuídas pelo país. Os dados mostram ainda que foram produzidos 2,16 milhões de toneladas de produtos têxteis, com um faturamento de R\$ 203,9 bilhões de reais (ABIT, 2025).

Na região Nordeste do Brasil, as indústrias têxteis estão bastante presentes e representam uma importante fonte de emprego e renda para a população local. A produção de vestuário é uma das principais atividades econômicas do setor na região, com ênfase na ampla fabricação de jeans e outros artigos de confecção (Febratex, 2018). O estado do Ceará é o maior produtor, seguido por Bahia, Paraíba, Pernambuco e Sergipe, juntos estes estados concentram 82,9% do valor da região (Mendes Júnior, 2024).

Em Pernambuco as indústrias do setor encontram-se distribuídas em 35 municípios, destacando-se a capital Recife e o polo Agreste, onde se sobressaem as cidades de Toritama, Santa Cruz do Capibaribe e Caruaru (Andrade, Rocha, Moura, 2016). Entre as principais indústrias do segmento têxtil presentes no estado estão as de aljeamento, tingimento e torção

de fios, tecidos, artefatos e peças de vestuário, também conhecidas como lavanderias de jeans (Sefaz, 2015).

As indústrias têxteis contam com uma cadeia produtiva que vai da produção das matérias-primas, até a confecção de produtos acabados. Nela pode-se destacar os processos de fiação, tecelagem, malharia e beneficiamento (tinturaria, estamparia, lavanderia), sendo os 3 primeiros a seco e o último com grande consumo de água (Mendes Júnior, 2022).

Na etapa de beneficiamento, realizado em lavanderias têxteis, como as do agreste pernambucano, há um alto consumo de água. Estima-se que nessa etapa sejam consumidos cerca de 200 litros por quilo de tecido processado. Isto resulta na geração de grande volume de efluentes, que por sua vez apresentam-se complexos quimicamente e coloridos devido à presença de corantes sintéticos utilizados para o tingimento dos itens produzidos (Pellicer *et al.*, 2020; Christian *et al* 2023).

## 2.2 OS CORANTES TÊXTEIS

Os corantes sintéticos são compostos orgânicos utilizados em diferentes indústrias, como as de plástico, celulose, borracha, papel e têxteis (Chandanshive *et al.*, 2020). Estima-se que a produção destes compostos é de aproximadamente 70 milhões de toneladas por ano. Da quantidade mencionada, cerca de 75% são utilizados nas indústrias têxteis, com uma variedade de aproximadamente 10 mil diferentes tipos (Jorge *et al.*, 2023). Nas indústrias têxteis são utilizados para dar cor as fibras, fios e tecidos. Eles ligam-se as superfícies dos têxteis por meio de ligações covalentes, adsorção física, retenção mecânica, interações iônicas ou por formação de complexos com sais ou metais (Islam *et al.*, 2023).

Consistem em moléculas orgânicas complexas, coloridas e recalcitrantes, que podem causar efeitos crônicos e danos mutagênicos à biota local (Hamidon *et al.*, 2024). Esses compostos apresentam como características comuns: a absorção de luz no visível (entre 400 e 700 nm); presença de sistema conjugado; além de conter ressonância de elétrons, que funciona como força estabilizadora de suas estruturas (Jorge *et al.*, 2023). São moléculas que exibem um alto número de carbonos ao logo de suas estruturas, podendo conter heteroátomos, como cloro, enxofre ou nitrogênio (Alegbe; Uthman, 2024).

Sua coloração está relacionada a presença de grupos cromóforos e é obtida por ligações cromogênio-cromóforo (aceptores de elétrons). Os principais grupos cromóforos são: azo ( $-N=N-$ ); metino ( $-CH=$ ); carbono-enxofre ( $=C=S$ ;  $\equiv CS$   $-S-C\equiv$ ); carbonila ( $=C=O$ ); etileno ( $=C=C=$ ), nitro ( $-NO_2$ ;  $-NO$   $-OH$ ); carbono-nitrogênio ( $=C=NH$ ;  $-CH=N-$ ), nitrozo ( $-N=O$ ;

=N–OH). Enquanto sua capacidade de fixação, ou seja, a sua afinidade com a fibra, é dada por grupos auxocromos (doadores de elétrons). Como exemplo temos a carboxila (–COOH), hidroxila (–OH), o amino (–NH<sub>2</sub>) e o sulfonato –SO<sub>3</sub>H (Benkhaya; Rabet; El Harfi, 2020; Jorge *et al.*, 2023).

Dentre os grupos citados, destaca-se o azo, por ser o grupo mais utilizado na indústria têxtil, correspondendo a cerca de 65% dos corantes comerciais utilizados. Eles apresentam como principais propriedades a ampla variedade de cores, alto brilho, resistência à luz e bom custo-benefício (Zanoni; Yamanaka, 2016). Esse grupo de corantes merece atenção, pois a quebra da ligação (–N=N–) produz substâncias altamente tóxicas, como aminas aromáticas. Além disso, os azos corantes, por possuírem em sua estrutura grupamentos aromáticos complexos ligados ao grupo azo, podem provocar danos à flora e fauna, e para os seres humanos (Qiu *et al.*, 2022).

Além dos grupos responsáveis pela cor, o método com que os corantes são aplicados às fibras também é importante para classificá-los. Neste sentido, a depender da técnica utilizada para sua fixação, os corantes podem ser divididos nas classes: reativos, diretos, ácidos, à cuba, azoicos, à tina, pré-metalizados, solventes, de enxofre, dispersos, branqueadores e catiônicos. Essa classificação é associada ao tipo de fibra utilizada, natural ou sintética (Benkhaya, M' rabet, El Harfi, 2020). Das classes citadas, os corantes reativos e diretos merecem destaque, por estarem entre as mais fabricadas e usadas na indústria têxtil.

### **2.2.1 Corantes reativos**

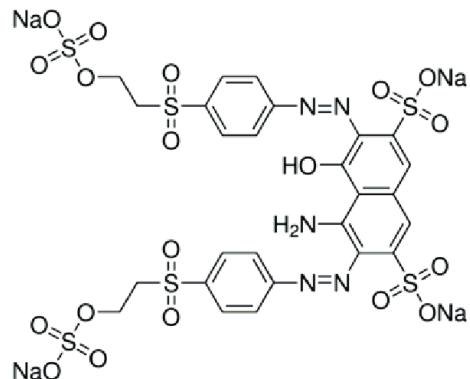
Os corantes reativos constituem a classe mais utilizada na indústria têxtil. Essa alta aplicabilidade está relacionada à facilidade de uso, variedade de cores disponíveis e baixo consumo energético durante o processo de fixação à fibra (Patel *et al.*, 2023). Trata-se de uma classe de cromóforos que apresentam em suas extremidades grupos com capacidade de unir-se, através de ligações covalentes, com nucleofílicos presentes nas fibras. Desta forma, o grupo reativo do corante reage com a fibra por adição ou substituição nucleofílica. A resistência à lavagem é dependente da estabilidade dessas ligações covalentes (Lykidou *et al.*, 2024). Por serem corantes solúveis em água e que apresentam baixa fixação, merecem atenção especial. Pois cerca de 15 a 50% destes compostos são desprezados nas águas residuais das indústrias têxteis por não serem totalmente fixados no substrato (Zhang *et al.*, 2022).

Essa classe apresenta uma variedade de corantes disponíveis e sua taxa de consumo aumenta anualmente com a demanda dos produtos têxteis. Dentre esses corantes, destaca-se o

preto reativo 5, do inglês *reactive black 5* (RB5). Esse corante encontra-se entre os mais utilizados e é altamente solúvel em água. Ele é amplamente utilizado para tingir fibras como algodão, nylon, lã e jeans (Wielewski *et al.*, 2020; Alegbe; Uthman, 2024).

O RB5 é um corante com fórmula molecular  $C_{25}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$  e que apresenta massa molar de 991,82 g.mol<sup>-1</sup>. Ele é classificado como um azo corante por ter em sua estrutura dois grupos azos, como observado na Figura 1 (Wielewski *et al.*, 2020).

Figura 1 - Fórmula estrutural do corante preto reativo 5



Fonte: Díaz-Flores *et al.*, (2019)

Como pode-se notar na Figura 1, o RB5 apresenta grupos aniónicos reativos que são responsáveis pela sua fixação nas fibras. Por ser bastante utilizado, esse corante é encontrado comumente nos efluentes têxteis, representando grandes riscos ao meio ambiente (Harfaoui *et al.*, 2022). Isto fez com que diversos autores estudassem a sua degradação e remoção dos meios aquáticos (Li *et al.*, 2023; Mbarek *et al.*, 2023; Turk; Eren; Arslanoğlu, 2025; Fahim *et al.*, 2025).

A exemplo de Fahim e seus colaboradores (2025) utilizaram o RB5 como modelo para avaliar a eficiência fotocatalítica de nanopartículas de  $Bi_{2-2x}Co_xZn_xO_3$  sob radiação solar. Os autores relatam que o corante apresenta caráter aniónico, com isso com o aumento do pH há uma repulsão de cargas entre o corante e a superfície carregada negativamente do photocatalisador. Foi relatado que o melhor resultado foi obtido em pH 7, utilizando 0,1g.L<sup>-1</sup> do material sintetizado e partindo de uma concentração de 10 mg.L<sup>-1</sup> de RB5. Nessas condições foi possível degradar 90% do corante em 135 min.

## 2.2.2 Corantes diretos

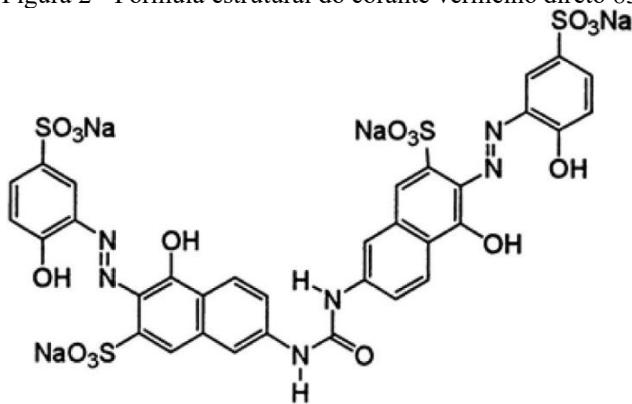
Outra classe de corante bastante utilizada nas indústrias têxteis é a dos corantes diretos, que são aplicados no tingimento de algodão e de outras fibras celulósicas. Essa classe vem substituindo os corantes naturais conhecidos como mordentes. Os corantes diretos são ditos como os mais importantes para o tingimento das fibras de algodão, uma vez que é de simples aplicação. As condições ideais para o tingimento são variáveis, porém geralmente é executado no ponto de ebulação ou próximo a ele e na presença de um eletrólito, geralmente cloreto de sódio ou sulfato de sódio. Em muitos casos, as fibras são pré-tratadas com sais ou mordentes metálicos, que têm a finalidade de melhorar a solidez e variar a cor produzida por um determinado corante (Hande *et al.*, 2021).

A afinidade dos corantes diretos com fibras de celulose depende do tipo de cromóforo e pode ser influenciada pela escolha das condições de tingimento. Geralmente, essa classe é constituída sobretudo por corantes com a presença de mais de um grupo azo (conhecidos como diazo, triazo, entre outros) ou pré-transformados em complexos metálicos. A molécula do corante direto fixa-se na superfície da fibra por meio de forças de van der Waals e ligações de hidrogênio (Guaratini; Zanoni, 2000; Hande *et al.*, 2022).

Dentre os corantes classificados como diretos encontram-se o vermelho direto 83 (VD83), do inglês *direct red* 83, comercializado como Rubinol Araqcel SFRGM e o preto direto 22 (PD22), do inglês *direct black* 22.

O corante vermelho direto 83 é um azo corante aniónico solúvel em água que dispõe em sua estrutura de dois grupamentos azos, como pode ser observado na Figura 2. Esse composto apresenta fórmula molecular  $C_{33}H_{20}N_6Na_4O_{17}S_4$  e massa molar de 992,77 g.mol<sup>-1</sup> (World Dye Variety, 2025a).

Figura 2 - Fórmula estrutural do corante vermelho direto 83



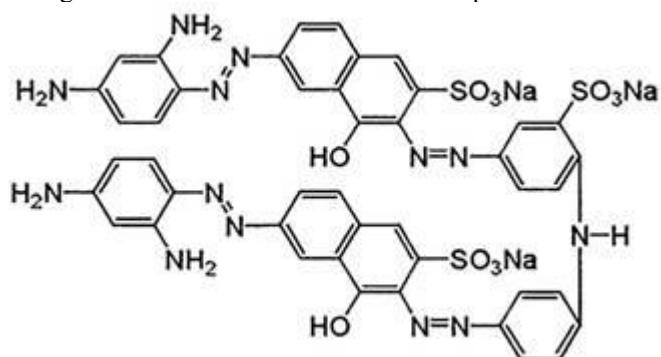
Fonte: Pellicer *et al.*, (2018).

Como pode ser observado na Figura 2, o VD83 apresenta estrutura química complexa. Isso levou, nos últimos anos, ao desenvolvimento de pesquisas com o objetivo de estudar a degradação desse corante de meios aquáticos (Amorin *et al.*, 2020; Serrano-Martínez *et al.*, 2020; Murcia-Salvador *et al.*, 2024).

A exemplo de Amorim e seus colaboradores (2020), estudaram a degradação VD83 por meio dos processos oxidativos avançados fotoperoxidação e foto-Fenton, utilizando radiações UV-A, UV-C e *sunlight* (solar artificial). Os autores observaram que para a degradação do corante no comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 289 nm (grupos aromáticos) o melhor resultado foi obtido utilizando a fotoperoxidação com radiação UV-C com degradações acima de 93%. Já para a degradação do grupo cromóforo, no comprimento de onda  $\lambda = 544$  nm, o processo mais eficiente foi o foto-Fenton, utilizando a radiação *sunlight*, onde obteve-se remoção total do corante (Amorim *et al.*, 2020).

Outro corante direto importante é o preto direto 22, um azo corante aniónico solúvel em água que dispõe em sua estrutura de 4 grupamentos azos, como pode ser notado em sua fórmula estrutural apresentada na Figura 3. O PD22 apresenta fórmula molecular C<sub>44</sub>H<sub>32</sub>N<sub>13</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>11</sub>S<sub>3</sub> e massa molar de 1083,97 g.mol<sup>-1</sup> (World Dye Variety, 2025b).

Figura 3 - Fórmula estrutural do corante preto direto 22



Fonte: Alexandre *et al.*, (2019).

Devido à complexidade da estrutura apresentada na Figura 3, e sua presença nos efluentes têxteis, a degradação do PD22 também vem sendo estudada. A exemplo do trabalho de Carvalho e seus colaboradores (2020), que avaliaram a eficiência de um reator microaerado anaeróbio de fluxo ascendente na sua degradação. Os autores observaram que a microaeração da parte superior do reator favoreceu a degradação do corante. Nesse trabalho eles obtiveram eficiências de demanda química de oxigênio (DQO) e de remoção de cor altas, na faixa de 59–78% e 69–79%, respectivamente.

Santana e seus colaboradores (2024) investigaram e compararam a eficiência dos processos de foto-Fenton e eletro-Fenton na degradação do corante PD22. No trabalho citado, os autores utilizaram um reator em batelada com 50 mL da solução do corante em uma concentração de 15 mg.L<sup>-1</sup>, utilizando diferentes tipos de radiações com reações de 60 min de duração. Eles avaliaram a degradação por meio da técnica de espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), no comprimento de onda característico do composto (476 nm). Os resultados utilizando o processo foto-Fenton mostram degradações de 99,08% e 99,98%, usando radiações UV-C e *sunlight*, respectivamente. Com o processo de eletro-Fenton foi obtida uma degradação máxima de 95,16%. Os dois processos de tratamento ajustaram-se bem aos modelos cinéticos propostos, seguindo uma cinética de pseudo-primeira ordem.

Estudos como os apresentados mostram a importância investigar a degradação de corantes dos meios aquáticos. Uma vez que o uso desses compostos, juntamente com outros, pela indústria têxtil resulta em efluentes coloridos e complexos quimicamente. Sendo desta forma necessário o tratamento adequado antes do seu lançamento no meio ambiente (Al-Tohamy *et al.*, 2022).

### 2.3 TRATAMENTOS DE EFLUENTES TÊXTEIS

O efluente proveniente da indústria têxtil exibe características distintas, tais como uma coloração intensa, concentrações elevadas de demanda química de oxigênio (DQO), flutuações acentuadas no pH, elevadas temperaturas, quantidade considerável de sólidos suspensos, bem como presença de compostos orgânicos clorados e surfactantes. Esta combinação de elementos faz com que o efluente dessas indústrias se torne uma das principais fontes de poluição dos meios aquáticos em escala global (Azanaw *et al.*, 2022).

O descarte desses efluentes sem o devido tratamento ameaça a fauna e a flora, uma vez que o seu lançamento irregular não causa apenas danos estéticos aos corpos hídricos, como também pode afetar toda a biótica aquática. Devido a sua composição, o efluente têxtil pode levar à redução da taxa de fotossíntese e diminuição do oxigênio dissolvido nos corpos receptores. Além disso, o despejo irregular destas águas residuais pode resultar em sérios efeitos adversos na saúde humanos, como alergias, cânceres, irritações na pele e mutações (Periyasamy *et al.*, 2024).

A fim de reduzir os danos causados pelo lançamento desses efluentes no meio ambiente, leis cada mais vez mais rigorosas vem sendo implementadas. No Brasil, os padrões de qualidade

para o lançamento de efluente é regulamentada pela Resolução CONAMA Nº 430 de 13 de maio de 2011. De acordo com a qual, o descarte não pode adicionar ao corpo receptor características diferentes dos padrões de qualidade da água apropriada para usos diversos. A resolução exige ainda uma redução de no mínimo 60% da DQO para efluentes industriais (Brasil, 2011).

No estado de Pernambuco o controle é realizado pela Agência Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos (CPRH), por meio da norma Nº 2.001 que foi revisada e atualizada em 03 de novembro de 2003. A norma determina que as indústrias têxteis removam 80% da DQO de seu efluente. Além disso exige uma diminuição de 70% e 90% de DBO para rejeitos com carga inferior a  $100 \text{ kg.dia}^{-1}$  e igual ou superior a  $100 \text{ kg.dia}^{-1}$ , respectivamente (Pernambuco, 2003).

Desta forma, a fim de cumprir as legislações vigentes e proteger o meio ambiente, as indústrias têxteis buscam tratar adequadamente seus efluentes antes de lançá-los nos corpos hídricos. Entretanto, os métodos comumente utilizados na indústria têxtil consistem em operações físico-químicas, divididas em tratamentos preliminares e primário. Neles são removidos contaminantes flutuantes e sedimentáveis, como sólidos em suspensão, resíduos orgânicos, areia, óleo e graxa (Bezerra *et al.*, 2020). Não obstante, esses métodos não são totalmente eficientes diante da complexidade do efluente têxtil, como pode ser observado no exemplo da Figura 4.

Figura 4 - Estação de tratamento de uma lavanderia de Caruaru, agreste Pernambucano. a) Lodo residual do tratamento físico-químico. b) Coloração do efluente pós-tratamento.



Fonte: O autor (2025).

Nas imagens da estação de tratamento apresentada na Figura 4, é possível observar que a carga orgânica é apenas transferida da fase líquida para sólida (Figura 4a), o que resulta na geração de um novo resíduo industrial. Consequentemente, há um aumento de custo no processo, uma vez que é necessário dar uma destinação adequada para este resíduo. Além disso, é possível observar ainda que o efluente final atenda aos parâmetros determinados na Resolução CONAMA 430 de 2011 e na norma Nº 2.001 da CPRH, sua coloração não é totalmente removida após o tratamento (Figura 4b).

Diante disso, em muitos casos é necessário o emprego de tratamentos secundários, fazendo uso de processos biológicos. Esses são utilizados para reduzir os componentes orgânicos dissolvidos e coloidais, e diminuir a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) (Azanaw *et al.*, 2022). Porém, a existência dos corantes nos efluentes têxteis representa um obstáculo para o seu tratamento por meio desses processos, pois sua estabilidade química, presença de compostos fenólicos e complexos metálicos, podem causar a desativação dos microrganismos presentes no sistema Periyasamy *et al.*, 2024).

Desta forma, fica evidente a necessidade da aplicação de métodos mais eficientes para a degradação de tais compostos presentes nos efluentes têxteis. Neste sentido, processos com alta eficiência vêm sendo estudados, como é o caso da adsorção (Goswami *et al.*, 2023; Bensalah, 2024; Duan *et al.*, 2025), troca iônica (Vecino; Reig, 2022; Zeng *et al.*, 2024; Gao *et al.*, 2025), eletrocoagulação (Zafar *et al.*, 2024; Huang *et al.*, 2025) ultrafiltração (Farahbakhsh *et al.*, 2024; Bechtold; Aguiló-Aguayo; Pham, 2025), nanofiltração (Xie *et al.*, 2024a; Liu *et al.*, 2025a), eletrodiálise (Beddai *et al.*, 2022; Mehellou *et al.*, 2024) osmose reversa (Sánchez-Arévalo et al 2024; Buksek; Ambroz; Petrinic, 2025) e os processos oxidativos avançados (Dobrosz-Gómez; Quintero-Arias; Gómez-García, 2024; Mohammed *et al.*, 2024; Abbas *et al.*, 2025; Ganesan *et al.*, 2025).

Esses últimos destacam-se como uma alternativa eficiente para o tratamento de efluentes têxteis. Eles apresentam como vantagens uma alta taxa de mineralização, cinética de reação rápida e quase nenhuma ou nenhuma poluição secundária (Khan *et al.*, 2023).

## 2.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos oxidativos avançados (POA) consistem em um conjunto de técnicas ditas como inovadoras e limpas para o meio ambiente. Esses processos consistem na formação *in situ* de espécies oxidantes que atuam na degradação de compostos orgânicos altamente tóxicos, em diversos campos da economia circular (Hamorikar *et al.*, 2024).

Essas espécies, são radicais livres com alto potencial redox, caracterizados por apresentarem pelo menos um elétron desemparelhado que é responsável pelo processo de oxidação. Além disso, são ditos como não seletivos e reagem com uma variedade de compostos (Saravanan *et al.*, 2022). Com isso, os POA são capazes de levar poluentes orgânicos à total mineralização, ou seja, transformá-los em CO<sub>2</sub>, água e sais minerais. Vale salientar que quando a reação de oxidação não é completa pode haver geração de produtos mais tóxicos e menos biodegradáveis que os compostos iniciais (Priyadarshini *et al.*, 2022).

Dentre os radicais envolvidos nestes processos podem ser citados como exemplo o radical alcoxil (RO<sup>•</sup>), radical ânion superóxido (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) e o radical hidroxila (HO<sup>•</sup>). Esse último é o principal formado durante os POA. Ele apresenta um alto potencial de redução (2,80 V), maior que oxidantes como ozônio (O<sub>3</sub>) (2,07 V) e peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (1,70 V). Isso faz com que estes radicais sejam altamente reativos e apresentem boa eficiência na degradação de poluentes orgânicos. Além disso, os radicais hidroxila apresentam como vantagens a sua não seletividade, facilidade de geração e o fato de ser inofensivo (Kumari; Kumar, 2023).

Esses oxidantes são ativados durante os processos de diferentes formas. Isso faz com que os POA sejam classificados com base no modo de oxidação. Neste sentido, os POA podem ser classificados em: a) químicos (com uso de reagente químico e catalisador); b) fotoquímicos (com uso de energia solar/fonte UV); c) eletroquímicos (com uso de fonte elétrica) e d) sonoquímicos (com uso de ultrassom) (Lupu *et al.*, 2023).

Além desta classificação, os POA podem ser divididos de acordo com a fase reativa em sistemas homogêneos e heterogêneos, como mostrado na Quadro 1. Os homogêneos ocorrem em fase única, já nos segundos os reagentes encontram-se em fases diferentes (Hubner *et al.*, 2024).

Quadro 1 - Classificação dos processos oxidativos avançados (continua)

Sistema	Sem irradiação	Com irradiação
<b>Homogêneo</b>	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
	Fe(II)/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	O <sub>3</sub> /Ultrassom	O <sub>3</sub>
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Ultrassom	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	Oxidação eletroquímica	Fe(II)/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Eletro Fenton		

Quadro 1 - Classificação dos processos oxidativos avançados (continuação)

Sistema	Sem irradiação	Com irradiação
Heterogêneo	Ozonização catalítica	Semicondutor/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Metal/Semicondutor
		Fotoeletrocatalise

Fonte: Adaptado de Brugnera; Souza; Zanoni (2016).

Como pode ser visto na Quadro 1, de maneira geral os sistemas homogêneos utilizam O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, enquanto nos heterogêneos são aplicados semicondutores que funcionam como catalisadores. Estes participam da reação alterando sua velocidade, mas não sofrem alterações em sua estrutura química (Selvabharathi *et al.*, 2015).

Nos processos com radiação a formação dos radicais oxidantes está intrinsecamente ligada às interações entre radiação e agentes oxidantes ou catalisadores. Neles podem ser utilizadas diversas fontes de energia, incluindo luz solar natural e artificial, radiação ultravioleta (UV) e luz visível (Vis) (Araújo *et al.*, 2016). A utilização da energia solar (natural), apresenta vantagens como o fato de ser uma fonte ecologicamente viável, renovável e econômica, visto que seu uso reduz custos operacionais e energéticos (Ang *et al.*, 2022).

O sol produz uma grande quantidade de energia, em torno de 1000 W.m<sup>-2</sup> no nível do mar, que é composta por diferentes tipos de radiações. Parte dessa energia é refletida pela atmosfera que protege o planeta Terra, como é o caso da energia cósmica e das radiações x e gama. Outra parte é retida pela camada de ozônio, que é responsável por absorver parte da radiação UV (100-400 nm) que chega ao planeta. A camada é eficiente no bloqueio dos raios UV-C (180-280nm) e UV-B (280-315 nm), absorvendo 100% da primeira e 99,9% da segunda, respectivamente. Dessa forma, a radiação que chega à superfície da terra é composta por 5% de raios UV-A (315-400 nm), 39 a 45% de luz visível (400 - 700 nm) e cerca de 50 % de radiação infravermelha (700 – 1440 nm) (Furukawa *et al.*, 2021).

No entanto, apesar de suas vantagens, o uso da radiação natural apresenta como desvantagem a flutuação da luz solar durante o dia e períodos do ano (Huo *et al.*, 2021). Neste sentido, uma alternativa para viabilizar o estudo dos POA irradiados, é o uso de radiação artificial, através de simuladores e lâmpadas (Giwa *et al.*, 2021). Diante disso, diferentes tipos de fontes artificiais de radiação UV ou visível podem ser encontradas (Zhang *et al.*, 2023a; Simovic *et al.*, 2023; Gao *et al.*, 2024; Li *et al.*, 2024b; Dantas *et al.*, 2022; Kaur, Kaur, 2025)

A exemplo de Simovic e seus colaboradores (2023) que utilizaram uma lâmpada *sunlight* de alta pressão para a degradação do corante laranja reativo 16. No citado trabalho foi obtida uma degradação maior que 90% após 180 min. Os autores utilizaram uma lâmpada Ultra Vitalux 300W da Osram como fonte de radiação. Essa lâmpada segundo o fabricante apresenta uma voltagem nominal de 300 W e que ela emite 13,6 W de UV-A e 3W de UV-B. Os outros 284 W são emitidos de luz visível, radiação infravermelha e muita dissipação de calor. O seu espectro apresenta vários picos altos sobrepostos em uma distribuição aproximadamente gaussiana centrada em torno de 630 nm (OSRAM, 2025a).

Dantas e seus colaboradores (2022) no seu trabalho utilizaram uma lâmpada de vapor metálico como fonte de radiação visível na degradação do 4-Clorofenol. No trabalho citado foi utilizada uma lâmpada Powerstar HQI-T W/D Pro 400 W da OSRAM, que se mostrou bastante eficiente na degradação do composto. Essa lâmpada segundo o fabricante apresenta um filtro UV, que impede a passagem da radiação. O seu espectro apresenta vários picos altos sobrepostos em uma distribuição aproximadamente gaussiana centrada em torno de 525 nm (OSRAM, 2025b).

Dessa forma, conforme demonstrado, uma variedade de fontes de energia é empregada em processos de oxidação avançada. Entre estes processos, a fotocatálise heterogênea se destaca, uma vez que tem a capacidade de converter a energia solar em energia química. Isso a torna uma técnica promissora e sustentável para o tratamento de efluentes têxteis (Wang *et al.*, 2022).

## 2.5 FOTOCATÁLISE HETEROGRÊNEA

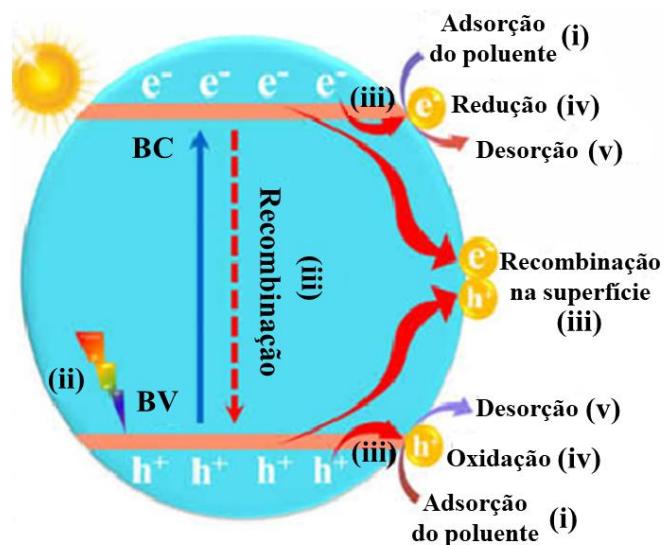
A fotocatálise heterogênea é um processo sustentável, utilizado amplamente para diversas finalidades, entre elas a produção de combustível e o tratamento de poluentes (Morshedy *et al.*, 2024). O processo baseia-se no uso de semicondutores ( $\text{CuO}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnO}$  e  $\text{TiO}_2$ , entre outros) que podem ser ativados com a absorção de radiação solar. Os semicondutores são caracterizados por possuírem uma banda de valência (BV), uma banda de condução (BC) e uma região de *band gap* ( $E_g$ ) entre elas (Chawla *et al.*, 2025).

O processo pode ser resumido em 5 etapas: (i) inicialmente há a adsorção do poluente orgânico na superfície do catalisador; (ii) o catalisador absorve energia igual ou maior ao band gap e há uma excitação dos elétrons da sua banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), o que gera uma lacuna na BV e são formados pares elétrons( $e^-$ )-vacâncias( $h^+$ ); (iii) estes pares migram para a superfície do fotocatalisador, onde funcionam como sítios oxidantes e

redutores, simultaneamente, há recombinação de algumas espécies fotogeradas; (iv) ocorre a formação de radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) e radicais superóxido ( $\cdot\text{O}_2$ ) pelos pares elétron-vacância, por meio da oxidação das moléculas de água e a redução do  $\text{O}_2$  adsorvido na superfície do photocatalisador, respectivamente. Paralelamente, pode ocorrer a degradação do poluente orgânico em moléculas menores, podendo chegar a  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$ . Por fim, tem-se uma última etapa na qual há a dessorção dos produtos gerados durante fotorreação (Wang *et al.*, 2022).

As principais etapas que ocorrem na partícula do semicondutor quando este é foto-excitado são apresentadas na Figura 5.

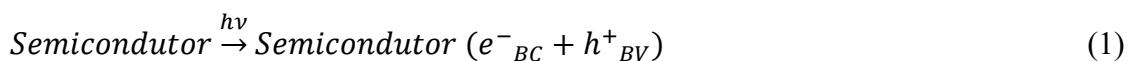
Figura 5 - Esquema dos principais processos ocorridos na partícula do semicondutor quando foto-excitado.



Fonte: adaptada de Wang *et al.*, (2022).

As vacâncias formadas na camada de valência (Etapa (ii) na Figura 5) exibem potenciais consideravelmente positivos. Com a oxidação das moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, estes potenciais são suficientes para a geração dos radicais hidroxilas (Equações de 1 a 3), que por sua vez reagem com os compostos orgânicos (Nogueira; Jardim, 1998; Teixeira; Jardim, 2004).

Formação dos pares elétron/lacuna na superfície do semicondutor:



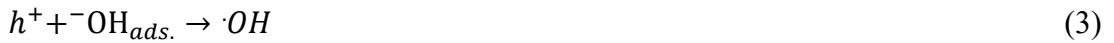
Onde,  $h\nu$  é o fóton emitido pela radiação empregada

Reação entre a lacuna da BV e a água adsorvida:



Em que, ads. = adsorvido.

Reação entre a lacuna da BV e os grupos  $\cdot\text{OH}$  na superfície da partícula do semicondutor:

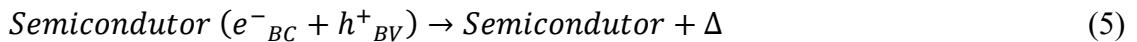


O oxigênio expõe um importante papel nas reações photocatalíticas, em função do aprisionamento dos elétrons na BC em forma de radicais íons superóxidos ( $\cdot\text{O}_2^-$ ) (Equação 4). Isto é essencial para a eficiência do processo, visto que, ajuda a impedir a recombinação elétron-lacuna (Equação 5). O aprisionamento leva a uma série de reações, que por consequência resultam nas reações de formação e quebra do peróxido de hidrogênio (Equações de 6 a 11) (Nogueira; Jardim, 1998; Teixeira; Jardim, 2004).

Formação do íon radical superóxido:



Recombinação eletrônica:

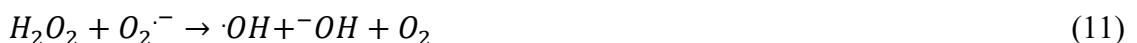
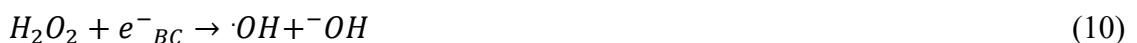


Onde  $\Delta$  significa liberação de calor.

Formação de peróxido de hidrogênio:



Geração de radicais hidroxila pela quebra de peróxido de hidrogênio:



A escolha de um semicondutor apropriado é extremamente importante para a eficiência da reação photocatalítica. Além de ser econômico e ambientalmente benigno, o material deve ser inerte, de fácil produção, apresentar estabilidade photocatalítica e ser ativado pela luz solar. Essencialmente, a efetividade de um semicondutor depende de três características intrínsecas

do material: 1) seu *band gap*; 2) os potenciais absolutos da BV e da BC (ou seja, a posição de suas bandas) e 3) a dinâmica dos elétrons-vacâncias fotogerados, como mobilidade, comprimento de difusão e tempo de vida, assim como as taxas de recombinação (Tan; Abdi; Ng, 2019).

Entretanto, o principal desafio é encontrar photocatalisadores capazes de serem ativados pela irradiação solar. Visto que muitos deles possuem um alto *band gap* e seus elétrons não são excitados em comprimentos menos energéticos. Isso, juntamente com a recombinação eletrônica, podem inviabilizar a utilização dos processos photocatalíticos utilizando luz natural (Li *et al.*, 2022).

Neste sentido, diferentes semicondutores vêm sendo utilizados como photocatalisadores, a exemplo do CuO, WO<sub>3</sub>, CdS, NiO, SnO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Li; Yu; Jiang, 2020). Dentre os quais, pode-se destacar os dois últimos que são bastante utilizados para este fim (Gaber *et al.*, 2024; Sudha *et al.*, 2025; Chaharlangi; Molaei; Yousefi, 2025).

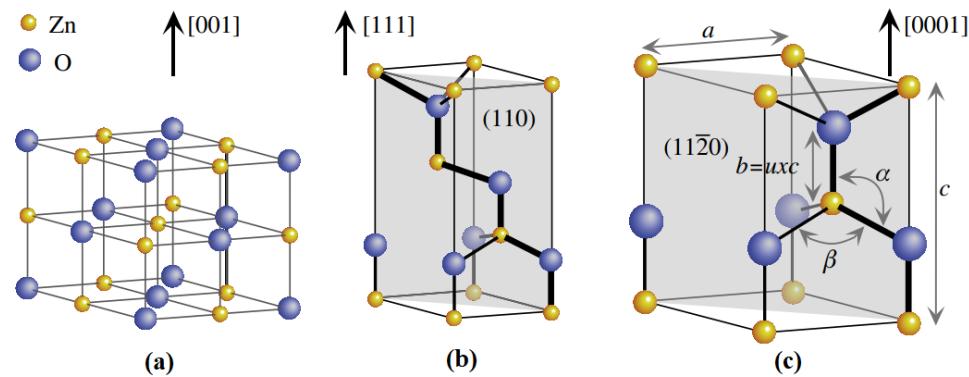
### **2.5.1 Óxido de zinco**

O óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor do tipo n, que apresenta excelentes propriedades físicas, químicas, elétricas, mecânicas e ópticas, como a alta estabilidade química, baixa toxicidade e preparação simples. Trata-se de um material que possui um amplo *band gap* (3,37 eV), com uma boa absorção de radiação na região do ultravioleta que apresenta uma alta energia de ligação de excitação (60 meV). Essas características fazem com que o ZnO apresente uma boa eficiência photocatalítica (Shohany; Zak, 2020).

Devido as propriedades antifúngicas, antibacterianas, anticorrosivas, fotoquímicas, catalíticas, elétricas, fotovoltaicas e sua capacidade de filtrar a radiação UV, suas nanopartículas vêm sendo utilizadas para diferentes fins. Elas são utilizadas na produção de medicamentos, filmes plásticos, automóveis, cosméticos, produtos têxteis e células solares (Khalafi; Buazar; Ghanemi, 2019; Gençyilmaz *et al.*, 2024).

O ZnO apresenta configuração de ligação tetraédrica e pode formar cristais em três estruturas diferentes: *wurtzite*, *zincblende* e *rocksalt* (Figura 6) (Özgür; Avrutin; Morkoc, 2018).

Figura 6 - Representação das estruturas das cristalinas do ZnO: (a) Cúbica Rocksalt, (b) Cúbica zincblende, (c) Hexagonal wurtzita.



Fonte: Özgür, Avrutin e Morkoc (2018).

Das fases apresentadas na Figura 6, a wurtzita hexagonal é a que apresenta maior estabilidade termodinâmica em condições ambientais. A fase cúbica *rocksalt* é obtida em processos com altas pressões. Enquanto a *zincblende*, pode ser obtida através da síntese do óxido em substratos cúbicos (Özgür; Avrutin; Morkoc, 2018).

Em razão de suas características, o uso do óxido de zinco como photocatalisador vem sendo bastante explorado para a degradação de compostos orgânicos, com resultados promissores em vários estudos. Na Tabela 1 são apresentados alguns estudos com aplicações do ZnO como photocatalisador para degradação de corantes.

Tabela 1 - Aplicação do ZnO na degradação fotocatalítica de corantes (continua)

Catalisador	Contaminante	Fonte de radiação	Tempo de exposição	Degradação máxima	Referência
NPs* de ZnO	Verde brilhante e índigo carmim	2 lâmpadas de mercúrio de baixa pressão de 15 W.	130 min	98,07% para o verde brilhante e 80,8% para o índigo carmim.	Prerna, Agarwa e Goyal (2022)
ZnO-NPs, ZnO-Sb e ZnO-W	Azul de metíleno	Lâmpada UV-A e solar.	120 min.	91% de degradação usando ZnO-Sb sob radiação solar.	Modi <i>et al.</i> , (2023)
Filme fino de NPs de ZnO	Azul de metíleno	Luz UV e irradiação por laser UV.	180 min.	Degradações próximas a 75%.	Atta <i>et al.</i> , (2024)

Tabela 1 - Aplicação do ZnO na degradação fotocatalítica de corantes (continuação)

Catalisador	Contaminante	Fonte de radiação	Tempo de exposição	Degradação máxima	Referência
ZnO enriquecido com vacância de oxigênio	Verde malaquita, safranina vermelho de metila e rosa bengala	Simulador solar com lâmpada de xenônio.	240 min.	100% de degradação para todos os corantes.	Ranjbari <i>et al.</i> , (2025)
Nano fusos de ZnO	Violeta cristal	Lâmpada UV de 450W.	150 min.	99% de degradação.	Yelpale <i>et al.</i> , (2024)
NPs de ZnO	Azul de metíleno e rodamina 6G	Lâmpada UV de 14W.	75 min.	99% de degradação para o azul de metíleno e 98% rodamina 6G.	Khao <i>et al.</i> , (2025)

\*NPs = nanopartículas

Fonte: O autor (2025).

Os dados da Tabela 1 mostram que o ZnO apresenta boa eficiência fotocatalítica frente a degradação de corantes. A exemplo do trabalho de Modi e colaboradores (2023), sintetizaram nanopartículas de ZnO puras e dopadas com 1% de antimônio e tungstênio. As caracterizações confirmaram que os materiais dopados sintetizados retiveram a estrutura hexagonal da wurtzita com uma pureza de 99%. Também foi obtido um tamanho médio para os ZnO-NPs puros de 7 nm e de 18 nm e 9,55 nm, para ZnO-W e ZnO-Sb, respectivamente. Além disso, os autores observaram uma diminuição do *band gap* após a dopagem. A avaliação fotocatalítica foi realizada mediante a degradação do azul de metíleno sob radiação UV e solar. Os resultados obtidos mostraram que as condições ideais para a degradação do corante foram: pH = 9, 300 mg.L<sup>-1</sup> de fotocatalisador e uma concentração inicial de corante de 10 mg.L<sup>-1</sup>. Os catalisadores dopados apresentaram melhores resultados quando comparados as NPs puras. O ZnO-Sb apresentou resultados superiores devido à sua maior área superficial e menor *band gap*, segundo os autores. Com este catalisador foi obtida uma degradação de 91% utilizando a radiação solar.

Khao e seus colaboradores (2025) sintetizaram nanopartículas de óxido de zinco usando extrato de folha de marula. As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) apresentadas no trabalho mostram que as NPs de ZnO tinham estruturas de *nanorods* esféricas e aglomeradas. Além disso, os materiais de ZnO apresentaram tamanho médio de poro de 2818,35 (Å) com um volume de poro de 0,008846 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> e uma área de superfície de 21 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Os autores utilizaram os corantes azul de metíleno e rodamina 6G como modelos para avaliar

a eficiência fotocatalítica das nanopartículas, e obtiveram degradações de 99% e 98%, respectivamente.

Como pode ser visto, o uso do ZnO na fotocatálise é vantajoso e promissor. Porém, seu emprego é limitado pela fotocorrosão, baixa absorção na região do visível e pela rápida recombinação das cargas fotogeradas. Diante disto, modificações necessitam ser estudadas a fim de intensificar a excitação do semicondutor sob irradiação visível e diminuir a recombinação do par elétron-vacância, melhorando assim sua eficiência fotocatalítica sob a radiação solar natural (Yarahmadi *et al.*, 2021; Sun *et al.*, 2023).

Essas limitações podem ser reduzidas por meio de heterojunções entre o ZnO e outros materiais que ajude na separação de cargas fotogeradas. Neste contexto, o nitreto de carbono grafítico ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) vem sendo bastante utilizado, por apresentar características eletrônicas favoráveis para este fim (Dantas *et al.*, 2022; Bahiraei; Azarakhsh; Ghasemi, 2023).

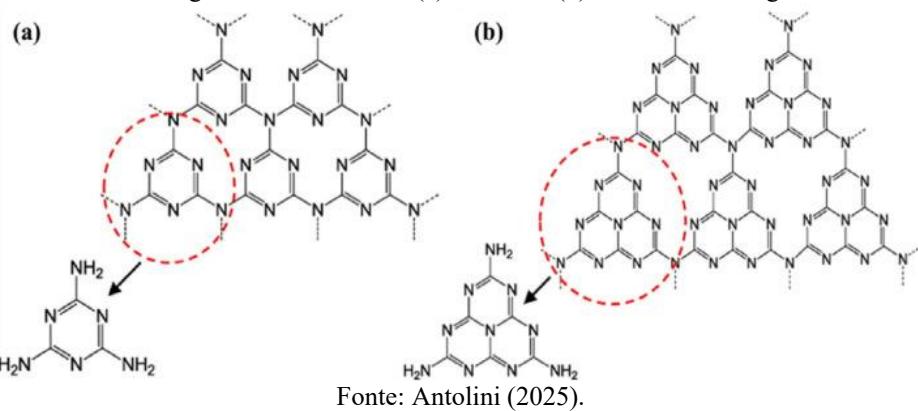
### **2.5.2 Nitreto de carbono grafítico**

O nitreto de carbono grafítico (NC),  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , é um semicondutor orgânico, material relativamente novo, e dito como um fotocatalisador promissor. Ele apresenta como características uma alta estabilidade química e à luz UV-Vis (< 460 nm), baixo custo, não toxicidade, fácil produção e um estreito *band gap* (2,7 eV). Sua banda de valência e a banda de condução estão posicionadas em +1,6 eV e -1,1 eV, respectivamente (Hayat *et al.*, 2022).

O  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  é semelhante ao grafeno e apresenta uma estrutura conjugada bidimensional (2D). Em geral, é composto por unidades de triazina ( $\text{C}_3\text{N}_3$ ) e a tri-s-triazina (heptazina) ( $\text{C}_6\text{N}_7$ ) ligadas com forças de Van der Waals, por meio de grupos amino planares. Toda a sua estrutura é constituída por planos anulares conjugados entre si (Figura 7). Os átomos de carbono e nitrogênio da estrutura são alternados em um padrão hexagonal durante a formação das camadas (Qamar *et al.*, 2023).

As estruturas apresentadas na Figura 7 podem ser sintetizadas a partir de substâncias baratas e ricas em nitrogênio, como cianamida, dicianodiamida, melamina, tioureia e ureia. Para este fim utilizam-se diferentes técnicas, entre elas a policondensação térmica, dopagem elementar, copolimerização química, polimerização térmica controlável e modelagem. A utilização de diferentes precursores pode apresentar mecanismos de reação e produtos distintos. Isto pode influenciar os resultados fotocatalíticos (Zhao *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2021).

Figura 7 - Estrutura da (a) triazina e (b) tri-s-triazina no g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.



Os heterociclos aromáticos de carbono e nitrogênio presentes na estrutura do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e que podem ser observados na Figura 7, juntamente com as forças intercamadas de Van der Waals, garantem sua estabilidade química e térmica. Análises termogravimétricas do composto revelam uma estabilidade térmica mesmo em temperaturas próximas de 600°C (Elshafie *et al.*, 2020; Ahmaruzzaman; Mishra, 2021). Além dessas características, o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> apresenta propriedades intrínsecas e qualidades internas únicas, que favorece seu uso em diferentes áreas como a produção e armazenamento de hidrogênio (Elemike *et al.*, 2024), fabricação de baterias (Xie *et al.*, 2024b) e supercapacitores (Ma *et al.*, 2025), adsorção (Jonh *et al.*, 2025) e degradação de compostos orgânicos (Kadhim; Ammar, 2025; Mukhtar *et al.*, 2025).

Muitos autores relatam o desempenho photocatalítico do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> diante a degradação de diferentes substâncias orgânicas, como os corantes. Na Tabela 2 são mostrados exemplos de trabalhos que utilizaram g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> como photocatalisador na degradação de corantes.

Tabela 2 - Aplicação do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> na degradação photocatalítica de corantes (continua)

Catalisador	Contaminante	Fonte de radiação	Tempo de exposição	Degradação máxima	Referência
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> esfoliado termicamente	Azul de metíleno, alaranjado de metila e rodamina B	Luz UV de 125 W e comprimento de onda de 365.	150 min.	92% (azul de metíleno), 93 % (alaranjado de metila) e 95% (rodaminB).	Ganesan <i>et al.</i> , (2024)
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> e g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> com biochar ativado de casca de coco	Rodamina B	Luz LED UV de 40 W.	120 min.	40% para o g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> puro e 100% para o g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> com biochar ativado.	Divya, Binitta, e Thomas (2025)

Tabela 2 - Aplicação do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> na degradação fotocatalítica de corantes (continuação)

Catalisador	Contaminante	Fonte de radiação	Tempo de exposição	Degradação máxima	Referência
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> e TiO <sub>2</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Vermelho congo	Lâmpada <i>sunlight</i> .	180 min.	52% usando o g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> e 100% com o TiO <sub>2</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .	Saeed <i>et al.</i> , (2025)
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> e g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> / LaCoO <sub>3</sub>	Azul de metíleno	Lâmpada de tungstênio-halogênio de 300 W.	180 min.	30% usando o g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> e 92,5% com o g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> / LaCoO <sub>3</sub> .	Punniyamoorthy <i>et al.</i> , (2024)
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> e NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Rodamina B	Lâmpada de LED visível.	90 min.	60,6% com o g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> e 98% para o NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .	Nguyen <i>et al.</i> , (2024)

Fonte: O autor (2025).

Os trabalhos apresentados na Tabela 2 mostram que embora o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro apresente as propriedades já citadas, ele exibe algumas desvantagens que limitam sua eficiência fotocatalítica. Como a alta taxa de recombinação eletrônica, que dificulta a utilização eficiente dos sítios ativos fotogerados, utilização insuficiente da luz visível, microestrutura densamente empilhada e irregular (Zhao *et al.*, 2019; Basivi *et al.* 2025).

Neste sentido, há uma massiva tentativa de melhorar suas propriedades físico-químicas e fotocatalíticas. Como exemplo, tem-se o trabalho de Ganesan e seus colaboradores (2024) que realizaram mudanças estruturais por meio de esfoliação térmica direta do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e examinaram sua eficiência na degradação fotocatalítica dos corantes têxteis azul de metíleno (MB), laranja de metila (MO) e rodamina B (RhB). Os autores relatam que o semicondutor tratado a 550°C apresentou uma área superficial ( $48 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) quase 10 vezes maior quando comparado com o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sem tratamento ( $5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Quando comparadas as eficiências fotocatalíticas, foi observado pelos autores que os g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tratados apresentaram resultados superiores ao não tratado. No trabalho são relatadas degradações de 92%, 93% e 95% contra os corantes MB, MO e RhB, respectivamente.

Outras estratégias podem ser empregadas para melhorar o desempenho fotocatalítico do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, com a dopagem e construção de heterojunções. A exemplo de Nguyen e seus colaboradores (2024) que sintetizaram o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> por meio da policondensação térmica da ureia e realizaram a junção com 10, 20 e 30% de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Os autores obtiveram áreas superficiais de  $48,5$  e  $62,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , para o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e para o composto com 30% de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, respectivamente.

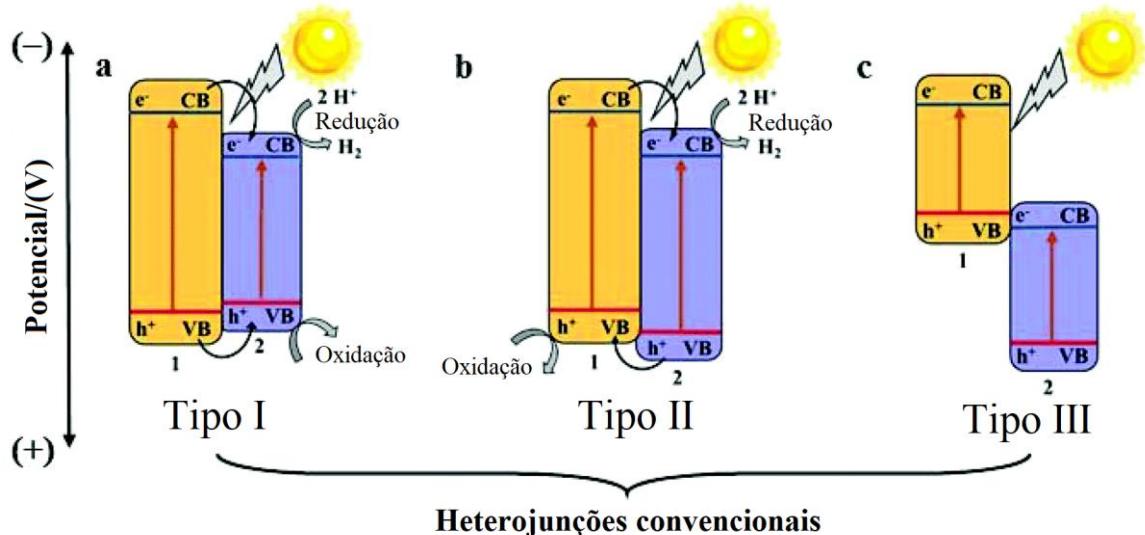
A eficiência fotocatalítica foi testada frente o corante rodamina B sob luz visível. É relatado que foram obtidas degradações de 60,6% utilizando o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro e 98% após a adição do NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

### 2.5.3 Heterojunções

A formação de heterojunções do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ou ZnO com outros semicondutores, mostra-se como uma estratégia promissora para preparação de photocatalisadores eficientes. Elas são usadas para reduzir a recombinação de cargas, assim como conferir um aprimoramento das propriedades dos materiais, que é resultado de efeitos sinérgicos (Ahmaruzzaman; Mishra, 2021). De maneira geral, essas heteroestruturas podem ser definidas como a junção entre dois ou mais materiais intrinsecamente diferentes que compartilham a mesma interface (Macedo; Oliveira; Santos, 2022).

Dependendo das características eletrônicas dos semicondutores envolvidos é possível obter heterojunções de diferentes tipos. A classificação é realizada de acordo com o sentido da migração das espécies fotogeradas na interface de conexão entre os materiais, com base em diferentes alinhamentos de banda. Convencionalmente, são divididas em três grupos: tipos I, II e III, que são ilustrados nos diagramas apresentados na Figura 8 (Wang; Yu, 2023).

Figura 8 - Diagramas das heterojunções convencionais do Tipo-I (a); Tipo-II (b); Tipo-III (c). 1 e 2, referem-se ao semicondutor 1, semicondutor 2, respectivamente.



Fonte: Adaptada de Lu *et al.*, (2019)

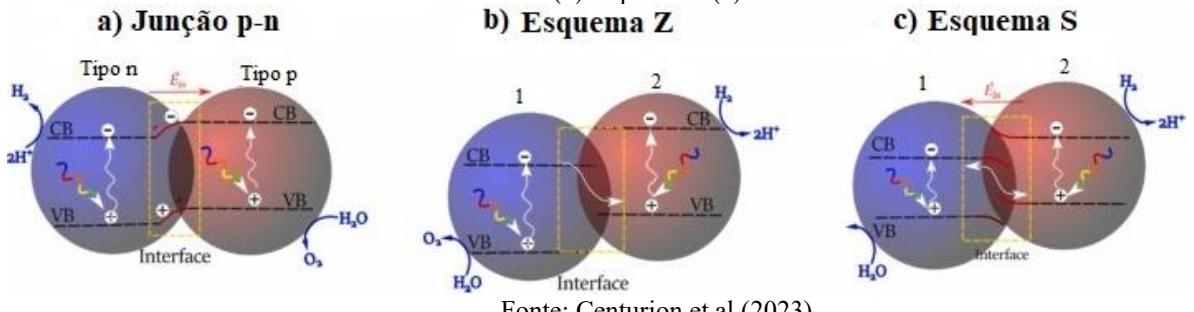
Uma heteroestrutura do tipo I, é composta por um semicondutor (1) que apresenta BC superior e BV inferior às bandas correspondentes ao outro semicondutor (2). Ao receber energia

por irradiação, as espécies  $h^+$  e  $e^-$  são transferidos e se acumulam, respectivamente, nas BV e BC do semicondutor 2, que apresenta menor  $E_g$ . A aplicação desse tipo de heterojunção na fotocatálise é limitada pois não há uma separação efetiva dos pares elétron-vacância gerados (Bueno *et al.*, 2019).

Heterojunções do tipo II envolvem um semicondutor 1 com BC e BV superiores às do semicondutor 2. Em consequência desta relação entre as bandas e devido aos níveis de Fermi dos materiais, as cargas fotogeradas migram entre os dois semicondutores. Os  $e^-$  são excitados e acumulam-se na BC do semicondutor 2, enquanto os  $h^+$  são acumulados na BV do semicondutor 1. Essa separação espacial é mais eficiente no impedimento da rápida recombinação das cargas fotogeradas (Centurion *et al* 2023).

A composição das heterojunções do tipo III é similar à do tipo II. Entretanto neste caso a separação e migração eletrônica entre os dois semicondutores não ocorre, pois há um gap extremamente escalonado, sem sobreposição (Lu *et al.*, 2019). Além das heterojunções convencionais, existem ainda outras, como as do tipo p-n, esquema-Z e junção Schottky. Os diagramas apresentados na Figura 9 representam o mecanismo destas heteroestruturas.

Figura 9 – Diagramas da separação de cargas fotogeradas: em uma heterojunção p-n (a), em um esquema-Z direto (b) esquema S (c)



Fonte: Centurion et al (2023).

A junção de um semicondutor do tipo p com um do tipo n, forma a heterojunção do tipo p-n. Nessa configuração antes da irradiação há uma difusão dos elétrons do semicondutor n, e dos  $h^+$  do semicondutor do tipo p através da interface p-n, deixando uma espécie carregada positivamente e outra negativamente. Essa difusão prossegue até o sistema alcançar o equilíbrio do nível de Fermi. Isso resulta na geração de um campo elétrico interno próximo à interface p-n. Este campo elétrico influencia na migração dos  $e^-$  e  $h^+$  dos semicondutores do tipo p e n, para a BC do semicondutor do tipo n e para a BV do semicondutor do tipo p, respectivamente. Com isso, há um aumento na separação espacial das espécies, diminuindo suas recombinações (Bueno *et al.*, 2019).

No esquema-Z, é encontrada uma configuração de estrutura de bandas similar a heterojunções do tipo II (Figura 8), no entanto, o modo como as espécies fotogeradas são transferidas é diferente. No esquema Z, há a conservação dos e- que são gerados com elevado potencial de redução na BC do semicondutor 2 e dos h+ com elevado potencial de oxidação na BV do semicondutor 1. Enquanto, os elétrons e os h+, na BC do semicondutor 1 e BV do semicondutor 2, respectivamente, se recombina. Esse esquema possui uma excelente separação espacial das espécies e um alto poder de oxirredução sendo eficiente na fotocatálise (Lu *et al.*, 2019).

Similar ao esquema Z, o esquema S é uma heterojunção que fornece portadores de cargas com capacidade redox superior para reações fotocatalíticas. Esse esquema ocorre entre dois condutores do tipo n que apresentam energias de Fermi diferentes. Assim como na junção p-n, na ausência de radiação há uma movimentação dos elétrons do semicondutor 2 (com menor energia de Fermi) para o semicondutor 1 (que apresenta maior energia de Fermi), até o equilíbrio do sistema. A formação desse campo elétrico interno acelera a formação de vacâncias fotogeradas no semicondutor 2 e dos elétrons no semicondutor 1, promovendo a recombinação entre eles. Paralelamente, os elétrons fotogerados em na BC do semicondutor 2 e as vacâncias fotogeradas na BV do semicondutor 1 são aceleradas para o eletrólito para realização das reações de oxirredução (Centurion *et al.*, 2023).

Como visto, as heterojunções são uma estratégia eficiente na separação de carga e no melhoramento de fotocatalisadores. Isto faz com que estas estruturas sejam utilizadas na degradação eficiente de compostos orgânicos. Na Tabela 3 é possível observar trabalhos que utilizaram heterojunções entre o ZnO e o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> na fotodegradação de corantes.

Tabela 3 - Aplicação do heterocompostos de ZnO e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> na degradação fotocatalítica de corantes (continua)

Heterojunção	Corante	Fonte de radiação	Tempo de exposição	Degradação máxima	Referência
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /ZnO (Tipo II)	Azul cresil brilhante	Lâmpada de vapor de sódio 250W.	60 min.	99,5%	Meena <i>et al.</i> , (2023)
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /ZnO (Esquema S)	Violeta cristal	6 Lâmpadas UV-A 8W.	120 min.	95,9%	Sert <i>et al.</i> , (2023)
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /ZnO (Esquema Z)	Azul de metileno	Lâmpada de xenônio de 250 W.	120 min.	91,5%	Girish <i>et al.</i> , (2023)

Tabela 3 - Aplicação do heterocompostos de ZnO e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> na degradação fotocatalítica de corantes (continuação)

Heterojunção	Corante	Fonte de radiação	Tempo de exposição	Degradação máxima	Referência
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /ZnO (Tipo II)	Laranja de metila	Radiação solar natural.	120 min.	98%	Thirugnanam et al (2024)
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /ZnO (Esquema Z)	Azul de metileno	Luz visível. (potência não informada)	60 min.	95%	Wang <i>et al.</i> , (2024)
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /ZnO (Esquema S)	Azul de metileno	Radiação solar natural	60 min.	92%	Chaharlangi, Molaei e Yousefi (2025)

Fonte: O autor (2025).

Os trabalhos apresentados na Tabela 3 mostram que a junção ZnO e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pode ser de diferentes tipos e exibe alta eficiência frente a degradação de corantes. A exemplo de Sert e seus colaboradores (2023), que preparam compósito de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e ZnO por meio de polimerização térmica, obtendo uma heterojunção do tipo esquema S. Eles obtiveram 95,9% de degradação do corante violeta cristal, durante 120 min, sob radiação UV em um reator do tipo batelada em formato de coluna. Por fim, os resultados dos autores não mostraram decréscimo significativo na eficiência de degradação após cinco execuções consecutivas, utilizando o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO. Esta heterojunção também se mostrou eficiente sob a radiação solar natural, como no trabalho de Chaharlangi, Molaei e Yousefi (2025) que sintetizaram g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO por meio do método de aquecimento em estado sólido, usando clara de ovo como agente surfactante. Os autores obtiveram uma degradação do Azul de metileno de 92% em 60 min. em reator do tipo batelada.

Meena e seus colaboradores (2023) sintetizaram nanoestruturas híbridas de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO e obtiveram uma heterojunção do tipo II. Os autores testaram a eficiência fotocatalítica frente a degradação do corante azul de cresil brilhante utilizando uma lâmpada visível de vapor de sódio 250W. Eles relatam uma excelente degradação, acima de 99% após 60 min usando um fotorreator do tipo imersão composto por um recipiente de tubo de quartzo de dupla camada. Thirugnanam e seus colaboradores (2024) também sintetizaram uma heterojunção do tipo II com ZnO e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. A síntese foi realizada por meio de um método de coprecipitação simples e econômico. A eficiência fotocatalítica foi testada frente a degradação do corante laranja de metila sob radiação solar natural por 120 min. Utilizando o heterocompósito com 10% de g-

$\text{C}_3\text{N}_4$ , os autores obtiveram uma degradação de 98% com uma redução de 86% da DQO. Além disso, o material apresentou alta estabilidade após quatro ciclo de reúso, sem queda significativa na sua eficiência fotocatalítica.

Girish e colaboradores obtiveram heterjunções do tipo esquema Z ao sintetizarem g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ . Os autores testaram sua eficiência frente a degradação do azul de metileno em um reator do tipo anular equipado com uma lâmpada visível de Xenônio de 250 W. Eles relatam uma degradação acima de 91% após 120 min. Wang e colaboradores (2024) também obtiveram o esquema Z ao sintetizarem o g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$  por calcinação secundária de alta temperatura. Os autores testaram a eficiência dos compostos frente a degradação do corante azul de metileno em um reator do tipo batelada com uma lâmpada visível. No referido trabalho, são relatadas degradações de 95% após 60 min. em ciclo único, e 90% após o quinto ciclo de reúso.

Na perspectiva de melhorar ainda mais a eficiência fotocatalítica desses materiais, o acoplamento desses compostos binários em uma matriz carbonosa tem apresentado propriedades desejáveis. Suportes carbonáceos como óxido de grafeno (Liang *et al.*, 2023, Shakoor *et al.*, 2024), *carbon dots* (Zhang *et al.*, 2023b; Zhou *et al.*, 2024), nanotubos de carbono (Wang *et al.*, 2023a) e xerogéis (Dantas *et al.*, 2022; Moraes *et al.*, 2022a; Silva *et al.*, 2024), são alguns exemplos utilizados em processos fotocatalíticos. Por sua vez, os xerogéis vêm sendo bastante estudados por apresentarem-se como um material com uma área superficial específica muito alta devido a sua elevada porosidade, o que os torna excelentes materiais para adsorção e catálise.

#### 2.5.4 Xerogéis de carbono

Xerogéis de carbono são materiais compostos por esferas nanométricas interligada que formam uma estrutura tridimensional com poros interconectados, predominantemente mesoporos (até 50 nm) (Mesquita *et al.*, 2018). Eles não são considerados materiais grafíticos, ainda que apresentem um certo grau de ordenação. Isso, juntamente com sua alta porosidade faz com que seu uso seja mais propenso em processos oxidativos avançados que as demais estruturas de carbonos, como o grafite, nanofibras e nanotubos de carbono (Alegre; Sebastián; Lázaro, 2019).

Os xerogéis apresentam a vantagem de serem obtidos por meio de métodos convencionais de secagem. Além disso, possuem grandes áreas superficiais, baixas densidades, excelente condutividade elétrica e um baixo custo de fabricação. O que faz com que eles sejam aplicados em supercapacitores, remoção de poluentes do ar, catalisadores e outros (Torres *et*

*al.*, 2021). Estas características podem melhorar a separação de cargas e acelerar os processos superficiais envolvidos na fotodegradação de moléculas orgânicas, ajudando a formação de radicais e a adsorção dos poluentes (Moraes *et al.*, 2022a).

Um precursor para a síntese de xerogel é o tanino, que se trata de um fenólico natural extraído de plantas. O seu uso apresenta uma alternativa sustentável para preparar materiais verdes. Com ele é possível obter o xerogel por meio da reação de polimerização com o formaldeído (reticulador). No processo as cadeias poliméricas crescem para formar uma macromolécula insolúvel, e após a evaporação da fase líquida tem-se o xerogel (Medeiros *et al.*, 2022). O xerogel de carbono à base de tanino além de ser um material proveniente de uma fonte natural, apresenta um baixo custo, alta estabilidade, boa condutividade elétrica e alta área superficial (Boldrin *et al.*, 2024).

O seu uso em processos photocatalíticos é uma estratégia promissora, e vem sendo estudada por diferentes trabalhos, como mostrado na Tabela 4.

Tabela 4 – Uso de xerogéis de carbono em fotodegradação e compostos orgânicos (continua)

Catalisador	Contaminante	Fonte de radiação	Tempo de exposição	Degradação máxima	Referência
ZnO/CeO <sub>2</sub> /xerogel de carbono	4-Clorofenol	Solar artificial e visível.	300 min.	100% com solar artificial e 68% na visível.	Moraes <i>et al.</i> , (2022)
ZnO/ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /Bi <sub>6</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>15</sub> /xerogel de carbono	Sulfamerazina	Solar artificial e visível.	300 min.	Maior que 85% com a solar artificial e 65% com a visível.	Moraes <i>et al.</i> , (2024)
ZnO/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Xerogel de carbono	4-Clorofenol	Solar artificial e visível.	300 min.	92% com solar artificial e 72% na visível.	Sousa <i>et al.</i> , (2020)
ZnO/Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Xerogel de carbono	4-Clorofenol	Solar artificial e visível.	300 min.	85% com solar artificial e 41% na visível.	Moraes <i>et al.</i> , (2020)
ZnO/BaSnO <sub>3</sub> /xerogel de carbono	Ácido salicílico	Solar artificial e visível.	300 min.	93% com a solar artificial e 52,3 % na visível.	Boldrin <i>et al.</i> , (2024)

Fonte: O autor (2025)

Moraes e seus colaboradores (2024) estudaram a aplicação do xerogel de carbono como mediador de estado sólido na heterojunção  $ZnO/ZnCr_2O_4/Bi_6Cr_2O_{15}$  visando estabilizar a transferência de carga para uma configuração de esquema S. A adição do xerogel aumentou significativamente a área superficial do composto. O desempenho fotocatalítico dos materiais foi avaliado através da degradação da sulfamerazina sob luz solar simulada e luz visível, obtendo-se eficiências próximas de 85% e 65%, respectivamente. Segundo os autores, o xerogel de carbono funcionou como um mediador de elétrons de estado sólido que juntamente com o efeito de ressonância plasmônica fornecido pelas partículas de bismuto metálico, reduziu a recombinação das espécies fotogeradas.

Sousa e seus colaboradores (2020), que sintetizaram um composto ternário de  $ZnO/g-C_3N_4$ /Xerogel de carbono. Os autores avaliaram a influência da porcentagem de  $g-C_3N_4$  no compósito mediante a degradação a degradação do 4-clorofenol sob radiação solar artificial e visível. Eles relatam que a adição de  $g-C_3N_4$  e do xerogel de carbono resultou em alterações significativas na morfologia dos materiais preparados, causando aumento na área superficial e outras modificações texturais. Os melhores resultados foram obtidos numa porcentagem de 0,25% de  $g-C_3N_4$  (% m/m). A atividade fotocatalítica do compósito foi satisfatória com 92% de degradação sob radiação solar artificial e 72% sob radiação visível, após 5 h, em um reator do tipo batelada.

Esses heterocompostos provaram ser eficazes na degradação de poluentes orgânicos, no entanto, os processos fotocatalíticos apresentam ainda outra limitação. Em muitos processos, o photocatalisador encontra-se suspenso no meio reacional, juntamente com o poluente. Sendo assim, são necessárias etapas adicionais para removê-lo e o recuperar após o tratamento, que podem tornar o processo, muitas vezes, inviável economicamente. Uma alternativa para esse inconveniente é a imobilização do photocatalisador em substratos (Zakria *et al.*, 2021; Joseph *et al.*, 2023).

## 2.6 IMOBILIZAÇÃO DE FOTOCATALISADORES

A imobilização de photocatalisadores envolve a deposição de finas camadas do material em um substrato específico. Este procedimento permite uma fácil separação e remoção do photocatalisador do meio reacional, e consequentemente ajuda na sua reutilização (Joseph *et al.*, 2023). A atividade fotocatalítica do filme depende do método de imobilização utilizado e do material escolhido como substrato. A combinação desses dois fatores deve garantir uma boa

adesão das partículas, ser compatível com a aplicação ambiental pretendida e não diminuir a capacidade photocatalítica do catalisador (Wood *et al.*, 2020).

A escolha do método a ser utilizado para imobilização de photocatalisadores depende das características estruturais desejadas e das condições operacionais possuídas. Estudos relevantes mostraram que os photocatalisadores imobilizados podem ser obtidos por diferentes técnicas (Sun et al 2024), entre elas pode-se citar: a *spray-coating* (Velázquez-Palenzuela *et al.*, 2021; Gibas *et al.*, 2025), eletrodeposição (Momeni; Najafi, 2021; Pruna *et al.*, 2024), deposição química de vapor (Wang *et al.*, 2024b) e a *washcoating* (Silva *et al.*, 2022b, 2024; Oliveira *et al.*, 2021a,2025). Esta última destaca-se por ser um procedimento simples barato e de fácil reproduzibilidade.

A técnica de *washcoating* é também conhecida por recobrimento por imersão. Nela, o substrato é imerso a uma velocidade controlada e constante em uma suspensão contendo o photocatalisador, permanecendo submerso por um curto intervalo de tempo e emergindo lentamente a uma velocidade contínua (Almeida *et al.*, 2011, Ibáñez *et al.*, 2021). Essa técnica pode ser empregada quando se deseja obter filmes photocatalíticos finos ou espessos (Joseph *et al.*, 2023).

Diante disso, trabalhos de diferentes autores relatam o uso da técnica de *washcoating* para obtenção photocatalisadores imobilizados sob substratos. A exemplo de Albornoz e seus colaboradores (2021) que utilizaram a técnica para imobilizar TiO<sub>2</sub> dopado com SnO<sub>2</sub> em malhas de aço inoxidável. No trabalho foram estudadas 5 formas de dopar o TiO<sub>2</sub>, adicionando Sn na suspensão utilizada no recobrimento. Os autores conseguiram uma relação mássica de catalisador/área de substrato próxima de 4,5 mg.cm<sup>2</sup>. Eles observaram que os filmes cobriram uniformemente todas as paredes da malha. Entretanto, o filme no qual foram adicionadas nanopartículas de SnO<sub>2</sub> na suspensão foi observado a formação de aglomerados de catalisador. O filme photocatalítico de melhor eficiência conduziu a uma degradação de mais de 60% da eritromicina e apresentou alta estabilidade em testes de longa duração até 44 h de reação.

Valles-Pérez e seus colaboradores (2020) usaram a técnica para imobilizar ZnO/CuO em placas de vidro, avaliando a influência da concentração de Cu (de 0 a 100%). Os autores fixaram as espessuras dos filmes em ~250 nm. Desta forma, dependendo da concentração de Cu, foram necessários diferentes números de revestimentos para obter o desejado, variando entre 5 e 7. As imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram que o com a técnica de *washcoating* foi possível obter filmes homogêneos. A eficiência photocatalítica do filme foi avaliada frente a degradação do azul de metileno. Foi observado pelos autores que o filme

contendo apenas ZnO apresentou melhor resultado, 83% em 5 h, seguido do contendo filme contendo 50% de Cu que apresentou uma degradação próxima a 53% em 5 h.

De acordo com Almeida (2010), os aspectos que interferem na qualidade do filme catalítico utilizando a técnica *washcoating* são: a velocidades de imersão/emersão, secagem do filme e as propriedades da suspensão. Dessa forma, a preparação da suspensão contendo o photocatalisador é uma etapa crucial para o processo. É necessário que sua formulação seja adequada para garantir camadas de catalisador com boa aderência e homogeneidade. Além disso, sua composição não deve prejudicar a atividade, seletividade e estabilidade do photocatalisador (Ibáñez *et al.*, 2021).

Diante disso, o controle e a otimização de parâmetros físico-químicos da suspensão são importantes. Entre esses parâmetros estão as características do photocatalisador, como a distribuição do tamanho de partícula e potencial zeta, o tipo e concentração de aditivos, o teor de sólidos, pH, viscosidade, tensão superficial e meio dispersante (água, álcoois e outros) (Sanz *et al.*, 2013; Belzunce, Cadús, Durán, 2019).

Além disso, a escolha do substrato é outro fator substancial para a boa qualidade do filme photocatalítico imobilizado. Para isto, alguns critérios necessitam ser levados em consideração, como a composição da superfície do material e suas propriedades químicas, mecânicas e térmicas. Diante disso, nos últimos anos, diferentes pesquisas foram desenvolvidas utilizando diferentes substratos para a imobilização de photocatalisadores, como: vidro (Singh; Sharma; Vaish, 2021; Chitare *et al.*, 2024), metais (Chang *et al* 2021; Chi *et al.*, 2024); materiais poliméricos (Ribeiro *et al.*, 2020; Xu *et al.*, 2023) e ligas metálicas (Mohammadzadeh *et al.*, 2020; Silva *et al.*, 2022a, Oliveira *et al.*, 2025).

Dentro do último grupo citado, o latão destaca-se como um material promissor para ser utilizado como substrato para filmes photocatalíticos, devido ao seu baixo custo e boas propriedades térmicas e químicas (Atay *et al.*, 2020).

### **2.6.1 Latão**

O latão é uma liga metálica constituída por cobre com zinco em uma concentração de 30 a 40%. Ele pode conter em sua composição heteroátomos, como Al, Sn, As e Pb, que agregam certas características à liga. Trata-se de uma liga vastamente utilizada em diferentes finalidades devido às suas propriedades. Dentre suas características, pode-se destacar o brilho intenso, boa condutividade, ductilidade, condutibilidade, maleabilidade, ação antimicrobiana, e sua alta resistência mecânica e à corrosão (LG-Steel, 2025).

Uma das principais características que faz com que o latão seja bastante aplicado nas indústrias para a fabricação de equipamentos e instrumentos, é sua alta maleabilidade. A liga de latão apresenta uma maleabilidade superior ao cobre e o zinco isolados, e maior que outras ligas como o bronze. Isso facilita que o material seja laminado e moldado, tendo potencial para ser utilizado na construção de suportes para imobilização de photocatalisadores (Bashyal, 2023).

Outro fator importante, é que a liga de latão possui ponto de fusão maior que 900°C, que permite sua calcinação em temperaturas elevadas. Diante disso, diferentes autores estudaram a superfície do latão calcinado e relataram a formação de óxidos após o tratamento térmico. O crescimento desses óxidos aumenta a rugosidade da superfície, o que facilita a imobilização de catalisadores e aumenta aderência do filme. Além disso, foi observado que eles podem funcionar como photocatalisadores na degradação de compostos orgânicos (Mohammadzadeh *et al.*, 2020; Silva *et al.*, 2022a; Silva *et al.*, 2022b; Oliveira *et al.*, 2021a).

Em trabalho anterior, Silva e seus colaboradores (2022a) estudaram a influência da temperatura de calcinação na formação de óxidos na superfície do latão e na degradação de solução do corante RB5. Para isso foram utilizadas placas de latão com 4 cm<sup>2</sup>, calcinadas a 500, 600 e 700°C por 2 h. O estudo por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX), revelou a formação de óxidos na superfície após a calcinação. A placa sem tratamento térmico não apresentou eficiência photocatalítica. Por outro lado, o tratamento realizado com as placas calcinadas obteve degradações entre 15 e 65%, sendo a placa calcinada a 500 °C mais eficiente. Este resultado, segundo os autores pode estar relacionado ao maior teor de óxidos da chapa de latão calcinada nesta temperatura.

No mesmo trabalho, os autores construíram monólitos com o latão que foram calcinados na melhor condição anterior (500°C), e foram utilizados como substrato para imobilização de TiO<sub>2</sub>. O filme foi obtido pela técnica de *washcoating* e apresentou uma ótima homogeneidade. No que se refere à sua estabilidade, o sistema manteve uma aderência de 77,5% após passar por 5 ciclos de reutilização dos monólitos. Os resultados indicam que o monólito TiO<sub>2</sub>/latão alcançou uma impressionante degradação próxima a 62% para uma concentração inicial de 12,5 mg.L<sup>-1</sup> de corante RB5 em um sistema contínuo com reciclo (Silva *et al.*, 2022a).

Oliveira e seus colaboradores (2021a) utilizaram folhas de latão calcinadas a 500°C como photocatalisador e como substrato para imobilização de ZnO utilizando a técnica de *whashcoating*. No trabalho, a eficiência photocatalítica foi avaliada a partir da degradação do corante preto reativo 5 em um reator com uma estrutura de ramificação de árvore rotativa. Os autores também observaram a formação de óxidos na superfície do latão calcinado e obtiveram diminuições na DQO maiores que 82% utilizando radiação solar e luz artificial como fonte de

energia. Resultados como esses mostram que o uso do latão como fotocatalisador ou substrato para imobilização de fotocatalisadores, apresenta bastante vantagens.

Como dito anteriormente, a imobilização dos fotocatalisadores elimina a necessidade de etapas adicionais para removê-lo do meio reacional. Em contrapartida, tem-se uma redução da superfície de contato entre o catalisador e os compostos a serem tratados, reduzindo a eficiência photocatalítica do processo (Wood *et al.*, 2020; Joseph, Vijayanandan, 2023)). Visando contornar o problema de diminuição da área devido a imobilização, uma alternativa é o uso de sistemas estruturados com multicanais que se apresentam como estruturas com elevadas relação superfície-volume.

## 2.7 SISTEMAS ESTRUTURADOS

Os sistemas estruturados são suportes tridimensionais que possuem canais e/ou microporos, caracterizando-se por suas amplas áreas superficiais e baixa perda de pressão. De acordo com Khouya *et al.*, (2019), a utilização desses sistemas oferece vantagens e supera algumas limitações em comparação com os reatores de leito fixo convencionais, como a redução significativa da queda de pressão no leito, melhoria na distribuição dos reagentes na superfície do catalisador e maior eficiência na transferência de massa e energia.

De acordo com Kapteijn e Moulijn (2020), esses sistemas podem melhorar a operação do reator e intensificar o processo. Com eles, há uma melhor distribuição de calor; maior segurança, por reduzir os pontos quentes; maior vida útil do catalisador; chance reduzida de desativação por sinterização térmica; partículas menores e catalisadores mais ativos podem ser usados em condições quase isotérmicas. Além disso, o seu uso permite mudanças nas dimensões dos reatores, com comprimentos mais curtos e diâmetros maiores, reduzindo o custo e o peso do material (Kapteijn; Moulijn, 2020).

Essas estruturas, devido as suas elevadas áreas superficiais, permitem a imobilização de grande quantidade de catalisador aumentando a eficiência das reações photocatalíticas (Ribeiro *et al.*, 2020; Silva *et al.*, 2022a). Em alguns casos, a superfície da própria estrutura atua como catalisador da reação (Thejaswini; Prabhakaran; Akhila, 2017). Outra vantagem importante desses sistemas é a autonomia e intensificação do processo photocatalítico, permitindo sua utilização em plantas de operação com regime contínuo.

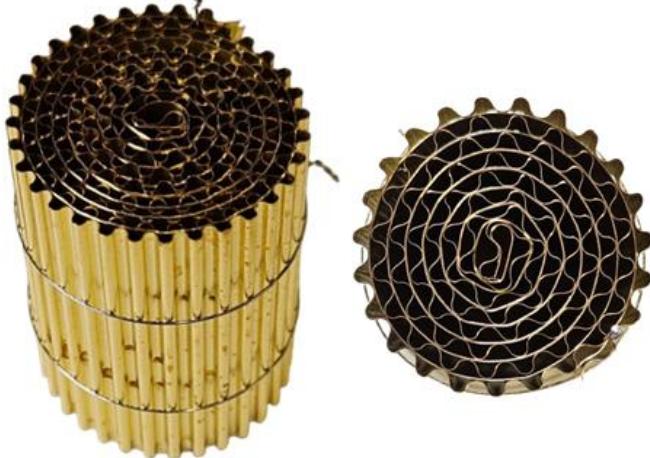
Os sistemas estruturados apresentam uma diversidade de configurações, sendo os mais amplamente documentados na literatura as espumas (como mencionado por Marien *et al.*, 2019

e Shen *et al.*, 2024), malhas metálicas (como citado por Albornoz *et al.*, 2020 e Silva *et al.*, 2022b) e monólitos (conforme relatado Ribeiro *et al.*, 2020, Silva *et al.*, 2022a; 2024).

### 2.7.1 Monólitos

Os monólitos são estruturas tridimensionais com múltiplos canais paralelos (Figura 10), pelos quais ocorre o escoamento de fluidos, possibilitando realizar reações em modo contínuo. Estes canais apresentam geralmente diâmetro entre 0,5 e 4,0 mm e podem ser construídos com seções transversais com diferentes geometrias (quadrada, circular, triangular, hexagonal e sinusoidal) (Zhao *et al.*, 2023).

Figura 10 – Exemplo de monólito metálico



Fonte: O autor (2025)

Além do formato e tamanho de seus canais, os monólitos são caracterizados também pela espessura de sua parede e sua densidade celular, que é medida pelo número de células por polegada quadrada (CPSI). Estas variáveis podem ser alteradas independentemente durante a fabricação dos monólitos visando um valor ótimo para uma aplicação específica (Baharudin; Watson, 2017; Kapteijn; Moulijn, 2022).

Para isso diferentes métodos são utilizados para a fabricação destas estruturas, entre eles estão os métodos tradicionais de extrusão, moldagem e corrugação. Como também técnicas mais modernas que permitem um controle maior de suas características, como é o caso da impressão 3D (Chen *et al.*, 2022).

De acordo com Santos *et al.*, (2021), estes sistemas monolíticos normalmente apresentam baixa queda de pressão, elevada área superficial geométrica, fácil recuperação e reutilização, o que os tornam uma opção atraente para aplicações em escala real. Além disto,

devido a boa transferência de massa nos microcanais, com o uso dos monólitos há uma redução dos efeitos difusionais.

Em virtude dessas características, o uso das estruturas monolíticas pode ser mais vantajoso que a utilização de materiais em pó ou *pellets* (Raji *et al.*, 2024). Como consequência, os monólitos apresentam uma grande gama de aplicações. Entre elas está a sua utilização em veículos automotivos para reduzir a emissões de gases tóxicos, convertendo-os em substâncias menos nocivas (Sarkar; Ratnakar; Balakotaiah, 2020).

Além disso, são usados em outros processos, como na combustão catalítica para geração de energia (Lee *et al.*, 2023), remoção de NOx (Wang *et al.*, 2018; Azzoni *et al.*, 2022), oxidação e redução de hidrocarbonetos em gás de síntese (Pour *et al.*, 2024; Zhu *et al.*, 2021), captura de CO<sub>2</sub> (Jeong, Realff, 2021; Yang *et al.*, 2025) e em tratamentos de efluentes (Husna *et al.*, 2022; Xie *et al.*, 2022; Muñoz-Bartual; Garrigues; Esteve-Turrillas, 2024; Sumariva *et al.*, 2024).

No âmbito desta última aplicação, essas estruturas veem sendo amplamente utilizadas em processos fotocatalíticos para degradação de compostos orgânicos, como apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 - Aplicações dos sistemas monolíticos em processos fotocatalíticos para degradação de compostos orgânicos (continua)

<b>Material</b>	<b>Catalisador</b>	<b>Aplicação</b>	<b>Melhores resultados</b>	<b>Referência</b>
PET de reúso	TiO <sub>2</sub> -P25/PVA	Fotodegradação do corante preto reativo 5.	30% e 75% para as concentrações iniciais do corante de 25 e 15 mg.L <sup>-1</sup> , respectivamente, após 3 h de reação.	Ribeiro <i>et al.</i> , (2020)
Sílica	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /g-C <sub>3</sub> N	Fotodegradação do Rodamina B.	94,7% e 98,2 % para pH 7 e 9, respectivamente, em 140 min sob luz visível.	Singh; Basu (2020)
Sílica	MoO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	Fotodegradação do Rodamina B e antibiótico metronidazol.	88,6% e 67,4% para o rodamina e metronidazol, respectivamente.	Sharma e Basu (2021)
Cordierita	TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	Fotodegradação do β -naphthol.	95,6% de degradação após 300 min de reação.	Vo <i>et al.</i> , (2021)

Tabela 5 - Aplicações dos sistemas monolíticos em processos fotocatalíticos para degradação de compostos orgânicos (continuação)

<b>Material</b>	<b>Catalisador</b>	<b>Aplicação</b>	<b>Melhores resultados</b>	<b>Referência</b>
Latão	TiO <sub>2</sub> -P25/PVA	Fotodegradação do corante preto reativo 5.	59% para concentração inicial do corante de 12,5 mg L <sup>-1</sup> , após 180 min de reação.	Silva <i>et al.</i> , (2022a)
SrNbO <sub>2</sub> N/ Alumina	SrNbO <sub>2</sub> N	Fotodegradação do corante azul de metila.	100% de degradação do corante após 210 min. sob radiação solar artificial.	Iborra-Torres <i>et al.</i> , (2023)
TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> anatase	Fotodegradação do fármaco primidona.	55% de degradação após 180 min sob radiação UV.	Barisic <i>et al.</i> , (2024)

Fonte: O autor (2025).

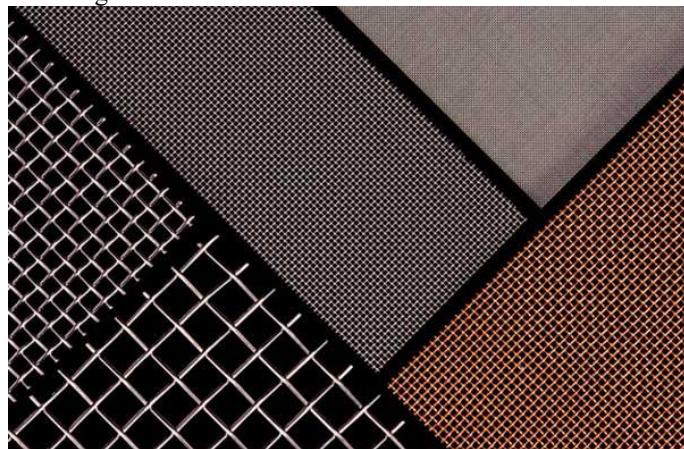
Conforme apresentado na Tabela 5, a eficácia dos sistemas monolíticos em aplicações de processos fotocatalíticos é notável. Sharma e Basu (2021) utilizaram monólitos de sílica, os filmes de MO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> foram preparados por via de impregnação úmida. Os autores avaliaram a fotoatividade do catalisador por meio da fotodegradação do corante modelo rodamina-B (Rh-B) e do antibiótico metronidazol (MZ). Eles analisaram os efeitos da concentração do catalisador, pH, concentração do poluente e área de iluminação foram investigados. Os monólitos mostraram-se eficientes com degradações de 88,6% e 67,4% para o Rh-B e MZ, respectivamente. Além disto, ao tratarem efluentes, os autores conseguiram reduzir a DQO em 64% e o carbono orgânico total (COT) em 57%.

Além dos monólitos, outros sistemas estruturados utilizados como suporte em processos fotocatalíticos são as malhas metálicas.

### 2.7.2 Malhas metálicas

As malhas metálicas são suportes flexíveis que podem ser definidos como estruturas feitas de fios metálicos interconectados, semelhante a uma rede (Figura 11). Elas podem ser fabricadas em diferentes metais, como aço inoxidável, aço carbono, alumínio, cobre e latão (Skind, 2024).

Figura 11 - Malhas metálicas de diferentes aberturas



Fonte: Wire Mesh (2025)

A alta resistência mecânica das malhas possibilita a variação do diâmetro de seus fios e da abertura entre eles, como pode ser observado nas diferentes malhas apresentadas na Figura 11 (Porsin *et al.* 2016). Estes suportes estruturados destacam-se por apresentarem elevada área geométrica superficial, boa resistência mecânica, flexibilidade, alta condutividade térmica e capacidade de promover uma distribuição uniforme do campo de temperatura. Essas propriedades tornam possível o desenvolvimento de reatores catalíticos compactos, versáteis e eficientes (Yang, Li, Liu, 2024).

Em função de suas propriedades, as malhas metálicas têm sido amplamente empregadas como suportes estruturados para photocatalisadores, especialmente em processos voltados à degradação de compostos orgânicos, conforme apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 - Aplicações das malhas metálicas em processos photocatalíticos para degradação de compostos orgânicos (continua)

<b>Material</b>	<b>Catalisador</b>	<b>Contaminante</b>	<b>Melhores resultados</b>	<b>Referência</b>
Aço inoxidável	TiO <sub>2</sub> /PVA	Etoxilato de nonilfenol	91 e 57% de degradação do contaminante em solução aquosa e matriz de efluente real, respectivamente.	Trindade <i>et al.</i> , (2018)
Aço inoxidável	ZnO/ g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Azul de metíleno e verde malaquita.	98% e 97% de degradação para os corantes azul de metíleno (75 min.) e verde laquita (45 min.), respectivamente.	Ravichandran <i>et al.</i> , (2020)

Tabela 6 - Aplicações das malhas metálicas em processos fotocatalíticos para degradação de compostos orgânicos (continuação)

<b>Material</b>	<b>Catalisador</b>	<b>Contaminante</b>	<b>Melhores resultados</b>	<b>Referência</b>
Malhas de latão	TiO <sub>2</sub> -P25/PVA	Corante preto reativo 5.	97% e 75% de degradação após 180 min de reação sob radiação solar artificial e natural, respectivamente.	Silva <i>et al.</i> , (2022b)
Aço inoxidável	Ag-Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub>	Corante Rodamina B	100% de degradação após 60 min. sob radiação visível.	Chang <i>et al.</i> , (2020)
Aço inoxidável	TiO <sub>2</sub>	Corante Azul de metíleno	96% de degradação após 180 min. sob radiação UV-C	Wongaree <i>et al.</i> , (2022)
Kanthal	Ag/ZnO	Corante Rodamina B	92,4% de degradação do corante e manutenção de 90% de eficiência após cinco ciclos de reutilização.	Le <i>et al.</i> , (2025)

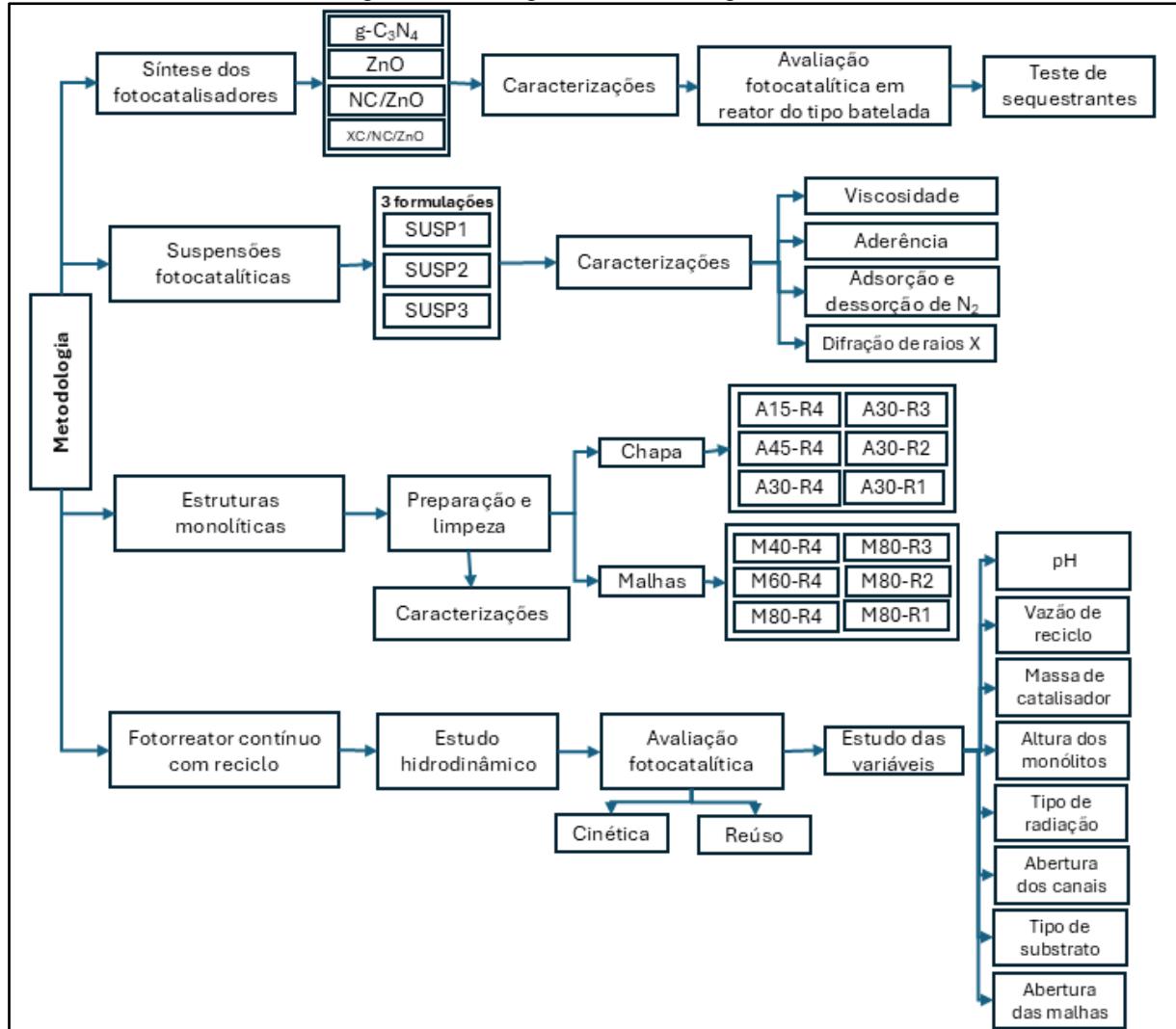
Fonte: O autor (2025)

Conforme apresentado na Tabela 6, a eficácia das malhas metálicas em aplicações de processos fotocatalíticos é notável. A exemplo do trabalho de Silva e seus colaboradores (2022b) construíram monólitos de malhas de latão calcinado e os recobriram por meio da técnica de *washcoating* com TiO<sub>2</sub>-P25 para degradação do corante têxtil RB5. Os monólitos apresentaram área superficial geométrica superior a 250 cm<sup>2</sup>. Na avaliação fotocatalítica os autores estudaram a influência da vazão de reciclo (1-3 L.h<sup>-1</sup>), pH do meio (4-9) e tipo de radiação (Solar artificial e natural). Os sistemas monolíticos mostraram-se eficiente frente a degradação do corante, sendo obtidas degradações de 97% e de 75% sob radiação solar artificial e natural, respectivamente. Os filmes do fotocatalisador aderiram bem à superfície do substrato, apresentando aderência em torno de 95%. Além disso, as estruturas apresentaram boa estabilidade após 5 ciclos de reúso, mantendo uma degradação superior a 80%.

### 3 METODOLOGIA

Neste capítulo estão descritos os materiais necessários e as metodologias empregadas no tratamento via fotocatálise heterogênea da mistura dos corantes têxteis: preto reativo 5 (RB5), preto direto 22 (PD22) e vermelho direto 83 (VD83) em solução aquosa. Nele, estão contidos ainda o procedimento de síntese dos photocatalisadores, preparação das suspensões photocatalíticas e das estruturas monolíticas de latão, além das técnicas de caracterização que foram realizadas para os materiais sintetizados e para os filmes photocatalíticos. Ademais, é descrito o fotorreator, seu estudo hidrodinâmico e a avaliação photocatalítica. Adicionalmente, nesta última seção, é apresentado as variáveis estudadas com os photocatalisadores estruturados em sistema contínuo, o estudo cinético e o estudo de estabilidade. A Figura 12 exibe um esquema simplificado da metodologia desta tese.

Figura 12 – Fluxograma da metodologia da tese.



Fonte: O autor (2025)

### 3.1 SÍNTESE DOS FOTOCATALISADORES

Esta seção descreve as sínteses dos fotocatalisadores utilizados neste trabalho. Esses fotocatalisadores foram preparados através de uma parceria nacional, no laboratório da professora Liana Alvares Rodrigues, no departamento de engenharia química da Escola de Engenharia de Lorena (EEL-USP), seguindo as metodologias de seu grupo de pesquisa descritas em Sousa *et al.*, (2020). Onde também se encontra um estudo detalhado das composições dos compostos utilizados neste trabalho.

#### 3.1.1 Síntese do nitreto de carbono grafítico, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (NC)

O g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> foi produzido por meio de policondensação térmica da ureia. Para isso 4 g de ureia foram colocados em cadrinho coberto e calcinado em forno mufla à uma temperatura de 550°C por 2 h, utilizando uma rampa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>.

#### 3.1.2 Síntese do óxido de zinco (ZnO)

Para a síntese do ZnO foram preparadas duas soluções. Na primeira, nomeada Solução A, 9 g de ZnCl<sub>2</sub> (97% m/m, Neon Analytic) foram dissolvidos em 50 mL de água deionizada, sob agitação constante. Paralelamente, a segunda (Solução B) foi preparada com 8 g de KOH (>85% m/m, Neon Analytic) em 50 mL de água deionizada. Após total dissolução do ZnCl<sub>2</sub>, a Solução A foi adicionada à Solução B sob agitação magnética constante. O precipitado formado foi filtrado e lavado até que todo KOH residual fosse removido, ou seja, até o pH da água de lavagem ser igual a 7. O pó obtido foi então seco em estufa a 100°C por 24 h e peneirado em peneira de *Mesh* 325. Em seguida, o material foi colocado em cadrinho coberto e calcinado sob atmosfera de nitrogênio em um forno mufla a 600°C por 30 min. com rampa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>. As etapas realizadas após precipitação do catalisador (lavagem, secagem e calcinação), foram aplicadas também para os materiais preparados nos tópicos seguintes.

#### 3.1.3 Síntese do ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (NC/ZnO)

Este material foi sintetizado adicionando g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à via de síntese do ZnO. Para isto, a Solução A foi preparada com a adição de 9 g de ZnCl<sub>2</sub> e 0,01347 g de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (0,25%) a 50 mL de água deionizada. A segunda solução foi preparada contendo 8 g de KOH em 50 mL de água

deionizada. Após dissolução dos sólidos na Solução A, ela foi adicionada à solução de KOH. O precipitado obtido foi então submetido aos procedimentos de lavagem, secagem e calcinação, descritos no item 3.1.2.

### **3.1.4 Síntese do compósito xerogel de carbono/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO (XC/NC/ZnO)**

O compósito ternário com xerogel de carbono, ZnO e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (CX/NC/ZnO) (99,75% m/m de ZnO, 0,25% m/m de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, com adição de 1 g de tanino), foi obtido com a adição de 1 g de tanino (Phenotan AP, Tanac S.A.) e 3 mL de formaldeído (37% m/m, Neon Analytic) a Solução A, além da quantidade de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mencionada na seção anterior (0,01347g). A segunda solução contendo 8 g de KOH foi preparada em 50 mL de água deionizada. Após a dissolução dos sólidos na Solução A, ela foi adicionada à solução de KOH. O precipitado obtido foi submetido aos procedimentos descritos na seção “Síntese do óxido de zinco (ZnO)” (item 3.1.2).

## **3.2 PREPARO E QUANTIFICAÇÃO DA SOLUÇÃO AQUOSA DE CORANTES**

Este trabalho foi realizado empregando como matriz uma mistura aquosa de três corantes têxteis, comumente utilizados na indústria têxtil e escolhidos após consulta a uma lavanderia do Agreste de Pernambuco. A mistura foi composta um corante reativo e dois diretos, todos com grupamentos azos em sua estrutura, fornecidos pela empresa Exatacor, são eles: preto reativo 5, preto direto 22 e o vermelho direto 83. A mistura foi composta por 15 mg. L<sup>-1</sup> de cada um dos corantes, dando origem a uma solução estoque de 1 L.

Os comprimentos de onda ( $\lambda$ ) associados aos corantes e à mistura deles foram determinados através de um espectrofotômetro de absorção molecular na região do ultravioleta/visível (UV-Vis) (Merck Spectroquant Prove 300). Para isso, foi realizada uma varredura espectral, abrangendo uma faixa entre 190 e 800 nm.

Adicionalmente, a fim de verificar a influência do pH no espectro da mistura de corantes, uma vez que essa variável é objeto de estudo, foram analisadas a intensidade e posição de seus picos característicos. A investigação foi realizada variando o valor do pH entre 4 e 10. O ajuste do mesmo foi efetuado com auxílio de um pHmetro de bancada (Quimis), através de soluções de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) (65%, Moderna) e hidróxido de amônia (NH<sub>4</sub>OH) (28-30%, Neon), ambas a 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.

### 3.3 ESTUDO EM REATOR DO TIPO BATELADA

Um estudo inicial foi conduzido usando os catalisadores isolados (ZnO e NC), o composto binário (NC/ZnO) e o composto ternário (XC/NC/ZnO) para avaliar a influência da adição de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e xerogel de carbono ao ZnO na fotodegradação dos corantes. Esse teste foi realizado usando 100 mL da mistura de corante em um reator do tipo batelada.

O reator de mistura foi acondicionado em um caixa de madeira com 4 coolers, 2 funcionando como ventiladores e 2 como exaustores. Como fonte de radiação foram utilizados dois tipos de lâmpadas: solar artificial (Ultra Vitalux 300 W, Osram) e visível (Powerstar HQI-E W/D Pro 400 W, Osram), cujo espectros são apresentados no Anexo A. Para os experimentos com a lâmpada visível foi utilizado um filtro photocatalítico UV. As lâmpadas foram inseridas no topo da caixa de madeira.

A avaliação photocatalítica foi realizada por 1 h e 30 min sob agitação magnética constante. Inicialmente, a solução de corante foi agitada com o photocatalisador na ausência de radiação por 30 min. Durante a reação foram retiradas alíquotas de 2 mL com auxílio de pipeta de Pasteur. Antes da medida no espectrofotômetro de absorção molecular na região do UV-Vis, as amostras foram centrifugadas em uma rotação de 10.000 rpm por 5 min. Depois de serem analisadas as alíquotas foram devolvidas ao fotorreator. Com esse sistema foram realizados testes com radiação solar artificial e visível.

A degradação da mistura foi avaliada por meio do decaimento da concentração de seu pico característico. Para tais leituras foi utilizada uma cubeta de quartzo com caminho ótico de 1 cm. As degradações foram avaliadas por meio de varreduras espectrais por espectrofotometria de UV-Vis em faixa de  $\lambda$  de 190 a 800 nm.

### 3.4 AVALIAÇÃO DAS ESPÉCIES ENVOLVIDAS NA REAÇÃO FOTOCATALÍTICA POR MEIO DE REAÇÕES DE CAPTURA (TESTE *SCAVENGER*)

Nas condições experimentais obtidas no item 3.3, foram realizadas reações de captura para avaliar a influência de cada espécie envolvida na reação photocatalítica. Para mensurar o envolvimento das vacâncias ( $h^+$ ), utilizou-se como sequestrante o ácido etilenodiamino tetraacético (EDTA) (Dinâmica) em uma concentração de 10 mmol.L<sup>-1</sup> (Trenczek-Zaiac *et al.*, 2022). O álcool isopropílico (IPA) (Dinâmica) foi utilizado para estudar a influência do radical hidroxila na concentração de 60 mmol.L<sup>-1</sup> (Fenelon *et al.*, 2022). Para analisar como os radicais superóxidos ( $\cdot O_2$ ) foi utilizada a benzoquinona (BQ) (Êxodo Científica) como

sequestrante, em uma concentração de  $1 \text{ mmol.L}^{-1}$  (Davari *et al.*, 2024). Por fim, para avaliar a influência do elétron ( $e^-$ ) realizou-se testes com  $\text{AgNO}_3$  (Dinâmica) como sequestrante em uma concentração de  $5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  (Soares *et al.*, 2024).

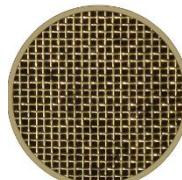
### 3.5 PREPARAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES ESTRUTURADOS DE LATÃO

Nesta seção estão descritos os procedimentos realizados para a preparação dos photocatalisadores estruturados de latão. Para isso, são relatados o preparo das suspensões photocatalíticas e dos monólitos de latão, como também os procedimentos de limpeza e tratamento térmico das estruturas tridimensionais. Por fim, é descrita a técnica utilizada para imobilização do photocatalisador na superfície dos monólitos de latão. Os photocatalisadores estruturados foram preparados por meio de parceria internacional com o Laboratório de Catálise do Departamento de Química Aplicada da *Universidad del País Vasco* (UPV/EHU) da Espanha. A parceria foi firmada através de um acordo de cotutela entre a UPV/EHU e UFPE, e por meio do Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior (PDSE) da CAPES.

#### 3.5.1 Preparação, limpeza e tratamento térmico dos monólitos de latão

Para construção dos sistemas monolíticos foi utilizado latão comercial com composição de aproximadamente 30% de zinco e 70% de cobre. A liga foi utilizada em forma de chapa, com espessura de 0,1 mm, e de malhas com aberturas de 40, 60 e 80 *mesh* (M40, M60, M80, respectivamente). As características destas malhas estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 – Características estruturais das malhas de latão

	M40	M60	M80
Mesh			
Abertura (mm)	0,534	0,333	0,247
Diâmetro do fio (mm)	0,16	0,13	0,10

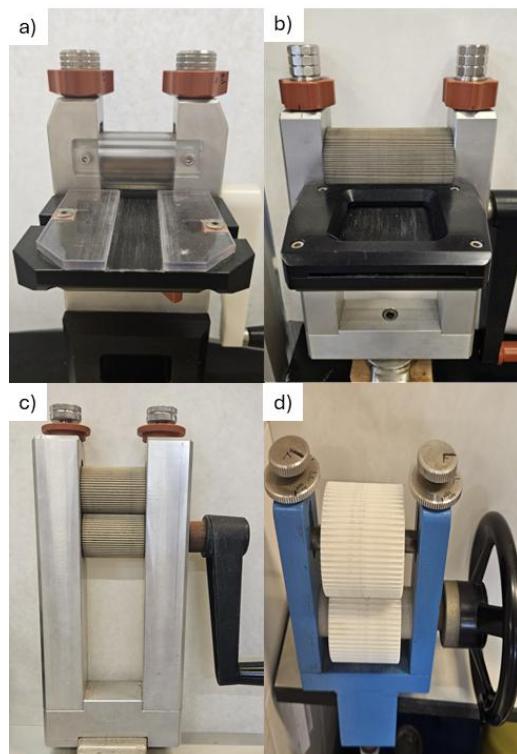
Fonte: O autor (2025)

A chapa e as malhas metálica foram cortadas em lâminas com 1,5; 3,0 e 4,5 cm de largura, para se obter as diferentes alturas dos monólitos, e com comprimento suficiente para

construção dos sistemas monolíticos com 2 cm de diâmetro. Essas lâminas foram lavadas com solução a 10% de detergente neutro (Extran) (Merck) utilizando uma esponja e enxaguadas em seguida com água destilada com auxílio de uma pisseta. Posteriormente, os substratos foram secos com jato de ar comprimido.

A fim de obter canais longitudinais e paralelos, partes das lâminas de latão foram onduladas utilizando onduladoras de fabricação própria. Estas máquinas são constituídas de dois cilindros com sinuosidades e distância regulável entre eles, possuindo uma manivela, a qual proporciona a rotação dos cilindros ao introduzir as lâminas de latão. Cada onduladora – denominadas R1, R2, R3 e R4 (Figura 13) – proporcionou a obtenção de placas onduladas com diferentes tamanhos de canais, modificando o número de canais por unidade de comprimento.

Figura 13 - Onduladoras (a)R1, (b) R2, (c) R3 e (d) R4 utilizadas na construção dos canais das placas onduladas



Fonte: O autor (2025)

A onduladora R1 forneceu lâminas onduladas com o menor diâmetro de canal, ou seja, maior densidade de canais nos monólitos; enquanto a onduladora R4 possibilitou a obtenção de placas onduladas com o maior diâmetro de canal e, consequentemente, menor densidade de canais nos monólitos. Após o procedimento de ondulação repetiu-se o procedimento de lavagem e secagem descrito anteriormente. Para a construção dos monólitos uma lâmina lisa e outra ondulada foram sobrepostas e enroladas.

Foram construídos monólitos com diâmetro fixado em 2,5 cm, e com alturas de: 1,5 cm (A15); 3,0 cm (A30) e 4,5 cm (A45), para diferentes aberturas de canais (R1, R2, R3 e R4). A Tabela 8 apresenta a nomenclatura das diversas estruturas construídas com a chapa e malhas de latão.

Tabela 8 – Nomenclatura dos monólitos construídos de chapa e malhas de latão

<b>Substrato</b>	<b>Altura (cm)</b>	<b>Abertura do canal</b>	<b>Nomenclatura</b>
Chapa	1,5	R4	A15-R4
	3,0	R1	A30-R1
	3,0	R2	A30-R2
	3,0	R3	A30-R3
	3,0	R4	A30-R4
	4,5	R4	A45-R4
Malha	M40	3,0	M40-R4
	M60	3,0	M60-R4
	M80	3,0	M80-R1
	M80	3,0	M80-R2
	M80	3,0	M80-R3
	M80	3,0	M80-R4

Fonte: O autor (2025).

Uma vez preparados, as estruturas apresentadas na Tabela 8 foram submetidas ao processo de lavagem com etanol P.A (Neon) em banho ultrassônico por 10 min. Passado este período, os monólitos foram secos com jato de ar comprimido e, em seguida, foram submersos por 20 s em uma solução de 1 mol.L<sup>-1</sup> de ácido clorídrico (HCl) (Anidrol) para a remoção de óxidos de sua superfície. O HCl foi removido por meio do enxague das estruturas com água destilada em abundância seguido de secagem com ar comprimido. Por fim, os monólitos foram mergulhados em álcool P.A.(Neon) por 10 s e secos rapidamente com ar comprimido.

Visando a obtenção de uma superfície rugosa e formação das espécies de ZnO e CuO, semicondutores usados na fotocatálise, os monólitos de latão foram calcinados em um forno mufla (7000, EDG) à temperatura de 500°C por 8 h, com uma rampa de 10°C por min., conforme metodologia adaptada de descrita por Chou *et al.*, (2017).

Os parâmetros geométricos dos monólitos de latão foram determinados como segue (Silva *et al.* 2022b):

- A área de superfície geométrica foi determinada pela equação:

$$A_s = (A_L + A_O) \quad (12)$$

Em que  $A_L$  e  $A_O$  são as áreas das lâminas lisas e onduladas, respectivamente. Para o cálculo da área superficial das malhas considerou-se a área da superfície dos seus fios (cilindros) e a área da interseção entre eles,  $A_{\text{malhas}} = A_{\text{fios}} - A_{\text{interseção}}$ .

- O volume total, ou volume ocupado pelo monolito, foi calculado levando em consideração o formato cilíndrico dos monólitos:

$$V_t = \frac{\pi \cdot d^2 \cdot h}{4} \quad (13)$$

Em que  $d$  e  $h$  são o diâmetro a e altura dos monólitos, respectivamente.

- O volume dos canais, ( $V_c$ ) foi determinado por:

$$V_c = V_t \cdot \varepsilon \quad (14)$$

Sendo  $\varepsilon$  é a fração vazia, que foi calculada assumindo-se a forma do canal sinusoidal (Ribeiro *et al.*, 2020), pela fórmula:

$$\varepsilon = \left[ 1 - \frac{V_p}{V_t} \right] \quad (15)$$

Onde,  $V_p$  é o volume das placas, obtido pelo somatório do volume placa lisa ( $V_L$ ) e do volume da placa ondulada ( $V_O$ ), apresentada a seguir:

$$V_p = V_L + V_O = h \cdot t \cdot (L_L + L_O) \quad (16)$$

Onde  $h$  é a altura do monólito,  $t$  é a espessura da lâmina de latão,  $L_L$  e  $L_O$  são os comprimentos das lâminas lisa e ondulada, respectivamente.

- O perímetro molhado foi determinado utilizando a equação que segue:

$$P_m = 2 \cdot (L_L + L_o) \quad (17)$$

Na qual  $L_L$  e  $L_o$  são os comprimentos das lâminas lisa e ondulada, respectivamente.

- Área da seção transversal ( $A_t$ )

$$A_t = \frac{\pi d^2}{4} \times \varepsilon \quad (18)$$

Onde  $d$  é o diâmetro do monólito e  $\varepsilon$  a fração vazia.

- Os diâmetros hidráulicos dos monólitos de chapa foram obtidos utilizando a equação:

$$D_h = 4 \cdot \frac{A_t}{P_m} \quad (19)$$

Onde  $A_t$  é a área da seção transversal e  $P_m$  é o perímetro molhado.

- Os diâmetros hidráulicos dos monólitos de malha foram obtidos utilizando a equação:

$$D_h = 4 \cdot \frac{\varepsilon}{a_s} \quad (20)$$

Na qual  $\varepsilon$  é a fração vazia e  $a_s$  é a área superficial específica, esta é dada por  $A_s/V_t$

### 3.5.2 Suspensões fotocatalíticas

Os filmes na superfície do latão foram obtidos por meio de suspensões preparadas contendo o compósito ternário (XC/NC/ZnO), utilizando como aditivos o álcool polivinílico (PVA) (Sekisui Specialty Chemicals America) e nanopartículas de óxido de zinco (NP ZnO) em suspensão a 30% de sólidos (Nyacol®). Foram preparadas 100 g de suspensões fotocatalíticas com três formulações diferentes:

- Suspensão 1 (SUSP1): 10% de sólidos (10 g), sendo desse percentual 10% de PVA (1 g) e 20% de NP ZnO (2 g), em pH 7;

- ii) Suspensão 2 (SUSP2): 10% de sólidos (10 g), sendo desse percentual 10% de PVA (1 g) e 20% de NP ZnO (2 g), em pH 9;
- iii) Suspensão 3 (SUSP3): 20% de sólidos (20 g), sendo desse percentual 5% de PVA (1 g) e 25% de NP ZnO (5 g), em pH 9.

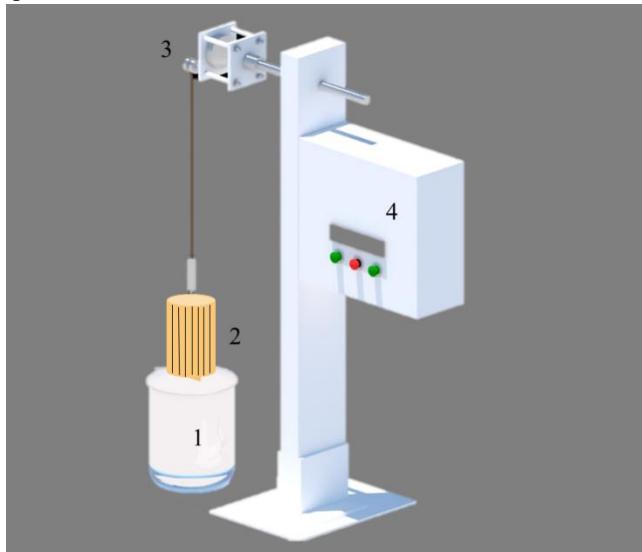
Para preparação das formulações, inicialmente pesou-se, com auxílio de uma balança analítica (AUY220, Shimadzu), a massa de água destilada necessária. Em seguida, quando necessário, foi ajustado o pH com solução de hidróxido de amônio ( $0,5\text{ mol.L}^{-1}$ ), usando um pHmetro (Quimis). Após isso, a massa de PVA foi pesada e dissolvida na água a uma temperatura de aproximadamente  $80^{\circ}\text{C}$  sob agitação magnética. Depois de todo PVA ser dissolvido, esperou-se esfriar até a temperatura ambiente ( $\sim 25^{\circ}\text{C}$ ) para então adicionar lentamente a massa de catalisador (XC/NC/ZnO) necessária. Essa adição foi realizada lentamente sob agitação constante, intercalando com 15 min no banho ultrassônico (Easy Elmasonic, Elma). Após total adição do catalisador, adicionou-se a suspensão de óxido de zinco da Nyacol, gotejando-a lentamente sob agitação. A suspensão resultante foi mantida sob agitação durante 24 h. Ao término deste período a suspensão estava pronta para ser utilizada no processo de recobrimento dos monólitos de latão.

### **3.5.3 Imobilização dos photocatalisadores**

Para preparação dos filmes catalíticos foi utilizada a técnica de *washcoating* com recobrimentos sucessivos. O procedimento foi realizado utilizando uma máquina de *washcoating* de fabricação própria (Figura 14), onde os substratos foram imersos na suspensão photocatalítica a uma velocidade constante de  $5\text{ cm.min}^{-1}$ , permanecendo submerso durante 1 min, sendo emersos a mesma velocidade de imersão. Para retirada do excesso de suspensão da estrutura após cada ciclo de imersão, os filmes foram centrifugados por 15 s a uma rotação de 400 rpm.

Após cada recobrimento, os filmes foram secos em estufa (Olidef Cz) durante 15 min a uma temperatura de  $150^{\circ}\text{C}$ . Em seguida, foram pesados, repetindo-se todo procedimento anteriormente citado até se obter a massa desejada para atender a relação mássica de 1, 2 e 3  $\text{mg.cm}^{-2}$ . Uma vez atingida a massa pretendida, os monólitos foram submetidos ao tratamento térmico com objetivo de eliminar a massa de polímeros presente nas suspensões. Sendo assim os filmes foram calcinados em um forno vertical 50x300 mm (Sanchis) por 2 h à  $490^{\circ}\text{C}$  sob atmosfera de  $\text{N}_2$ , com um fluxo de  $100\text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ .

Figura 14 – Máquina de fabricação própria utilizada para imobilização do catalisador nos monólitos de latão. 1 - Suspensão do photocatalisador, 2 - malha de latão, 3 - motor e 4 - controlador.



Fonte: O autor (2025).

### 3.6 CARACTERIZAÇÕES DOS FOTOCATALISADORES EM PÓ E ESTRUTURADOS, E DA SUSPENSÃO FOTOCATALÍTICA

Neste item são expostos os procedimentos e equipamentos utilizados nas caracterizações dos photocatalisadores e filme photocatalíticos, assim como das suspensões utilizadas. Nele está descrito como foram realizadas as análises dos photocatalisadores por meio das técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), adsorção de dessorção de N<sub>2</sub>, refletância difusa (DRS), fotoluminescência (PL), determinação do tamanho de partícula e ponto de carga zero (PCZ), termogravimetria (TG), microscopias de varredura (MEV) e ótica. Estão descritos também os procedimentos para determinação da viscosidade da suspensão e aderência dos filmes photocatalíticos.

#### 3.6.1 Difração de raios X (DRX)

Com a técnica de difração de raios X (DRX) foi possível investigar a estrutura cristalina dos materiais sintetizados e dos filmes photocatalíticos, assim como calcular o tamanho médio do cristal e seus parâmetros de rede. Para caracterizar as estruturas cristalinas dos catalisadores sintetizados e dos filmes photocatalíticos foi utilizado um difratômetro de raios X, Bruker D8 Advance com radiação Cu-K $\alpha$ , 30 kV e 30 mA. A análise foi realizada na faixa de 2 $\theta$  de 10° a 80° com um tamanho de passo de 0,03° e uma taxa de aquisição de 1 s.

Foram analisados os photocatalisadores NC, ZnO, NC/ZnO e XC/NC/ZnO, a suspensão de trabalho (SUSP3) seca e calcinada, assim como o latão sem tratamento térmico (Latão ST), calcinado sem recobrimento (Latão SR) e calcinado recoberto com 2 mg.cm<sup>-2</sup> de XC/NC/ZnO (Latão REC). Para as análises realizadas com o latão foram preparadas placas com dimensão de 2x2 cm.

A técnica consiste na reflexão da radiação X com um comprimento de onda ( $\lambda$ ) característico, por um conjunto de planos cristalinos paralelos com distância interplanar  $d_{hkl}$ , onde  $hkl$  representam os índices de Miller referentes às famílias dos planos, gerando um ângulo de difração  $\theta$ . Esse fenômeno é descrito pela lei de Bragg, representada na Equação 21 (Ali; Chiang; Santos, 2022).

$$n\lambda = 2d_{hkl} \operatorname{sen}\theta \quad (21)$$

Onde, n é a ordem de difração.

O espaçamento do plano d está associado às constantes de rede “a” e “c” e aos índices de Miller, por meio da Equação 22:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (22)$$

O volume de célula unitária também pode ser calculado, para isto utilizou-se a Equação 23:

$$v = 0,866a^2c \quad (23)$$

O tamanho do cristalito e a deformação da rede de ZnO nas amostras foram determinados usando o método Williamson-Hall (W-H) (Equação 24) (Castro-Lopes *et al.*, 2020).

$$\beta_{hkl} \cos(\theta) = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon \operatorname{sen}(\theta) \quad (24)$$

Aqui,  $\beta_{hkl}$  é a largura total na metade do máximo (FWHM), corrigida para o alargamento instrumental dos picos de XRD,  $\theta$  é o ângulo de difração, D é o tamanho médio do cristal a ser calculado, K é uma constante igual a 0,9,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação Cu- $\kappa$  (0,15406 nm) e  $\varepsilon$  é a deformação induzida devido à imperfeição do cristal. Os demais

parâmetros estruturais foram calculados como segue, utilizando as equações descritas no trabalho de Castro-Lopes e seus colaboradores (2020).

O comprimento da ligação Zn-O (L) foi calculado para confirmar as variações nas constantes de rede dos materiais, por meio da Equação 25.

$$L = \sqrt{\frac{a^3}{3} + \left(\frac{1}{2} - u\right)^2 c^2} \quad (25)$$

Onde u é o parâmetro posicional para o ZnO com estrutura wurtzita e é uma medida da quantidade pela qual cada átomo é deslocado em relação ao vizinho ao longo do eixo “c”. Aqui, “u” é dado pela Equação 26.

$$u = \frac{a^2}{3c^2} + 0,25 \quad (26)$$

Outro parâmetro importante que foi estudado foi a densidade de discordâncias ( $\delta$ ) nas amostras. Discordâncias são defeitos cristalográficos, ou irregularidades, dentro da estrutura cristalina. Estes defeitos podem ser causados por modificações estruturais, que são resultado de adição de dopantes, tratamentos térmicos, alteração no método de síntese ou outros (Sahai; Goswami, 2014; Kayani *et al.*, 2018). A densidade destas discordâncias indica a magnitude dos defeitos nas amostras e é definida como o comprimento das linhas de discordância por unidade de volume do cristal e pode ser obtida pela Equação 27.

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (27)$$

Onde, D é o tamanho do cristalito calculado na Equação 24.

### **3.6.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

Para registrar os espectros de infravermelho com transformada de Fourier, foi utilizado o equipamento Nicolet 6700-IR da Thermo Scientific acoplado ao Specac MKII Golden Gate ATR. Estes foram obtidos em uma resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  e uma média de 10 varreduras foram registradas.

### 3.6.3 Adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>

A técnica de adsorção e dessorção física ou fisissorção de N<sub>2</sub> foi utilizada para determinar as propriedades texturais dos materiais, como área superficial específica, volume total e diâmetro médio de poros, bem como a distribuição do tamanho de poros.

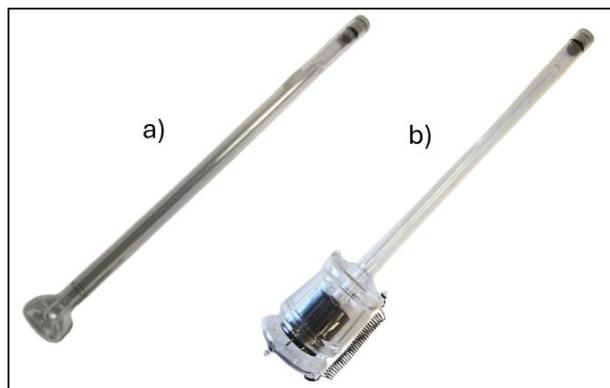
A fisissorção de N<sub>2</sub> dos catalisadores em pó e estruturados, foi realizada no equipamento Micromeritics ASAP 2020, situado no Laboratório de Catálise do Departamento de Química Aplicada da Universidade do País Basco. Para isto, inicialmente as amostras foram previamente desgaseificadas a 60°C por 12 h, com rampa de 10°C.min<sup>-1</sup>, para eliminação da umidade e impurezas presentes nas amostras. Após a desgaseificação as amostras foram analisadas a 77 K, obtendo as propriedades texturais dos materiais.

O método de Brunauer-Emmet-Teller (BET) foi utilizado para a determinação da superfície específica (S<sub>BET</sub>) das amostras e o volume total de poros (V<sub>p</sub>) foi obtido na pressão relativa P/P<sub>0</sub> igual a 0,995. Com relação à distribuição do tamanho de poros, esta foi obtida pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

A análise estrutural da suspensão foi realizada mediante sua secagem, para isto ela foi colocada em estufa a temperatura de 100° C por 24 h (SUSP3 seca). Para analisar a suspensão calcinada (SUSP3 calcinada), o pó resultante da secagem anterior foi submetido ao mesmo tratamento térmico dos monólitos recobertos, 490 °C por 2 h com fluxo de N<sub>2</sub>, descrito no item 3.2.3. Para a análise dos photocatalisadores estruturados, preparou-se monólitos com 1,6 cm de diâmetro recobertos com 100 mg do XC/NC/ZnO.

As amostras em pó foram analisadas em porta amostras convencionais (Figura 15a), enquanto os catalisadores estruturados foram analisados no porta amostra representado na Figura 15b.

Figura 15 - Porta amostras para fisissorção de N<sub>2</sub> (a) para amostras em pó e (b) para os catalisadores estruturados



Fonte: O autor (2025).

### 3.6.4 Reflectância difusa (DRS)

A espectroscopia de refletância difusa (DRS) das amostras foram realizadas para verificar seus espectros de absorção, assim como para determinar seus *band gaps*. Para isto, foi utilizado um espetrômetro UV-Vis CARY 300 (Agilent Technologies) na faixa de varredura de  $200 \text{ nm} \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$ .

A partir da análise de espectroscopia de reflectância difusa (DRS) foi possível também calcular o *band gap* ( $E_g$ ) das amostras. O modelo de Tauc foi utilizado para determinar esta propriedade óptica. Por esse modelo a energia de *bandgap* direta ( $E_g$ ) pode ser determinada por meio de um gráfico de  $(\alpha h\nu)^2$  em função da energia do fóton ( $h\nu$ ). A relação de Tauc pode ser definida pela Equação 28 (Anandan *et al.*, 2014; Rocha *et al.*, 2023).

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^q \quad (28)$$

Onde  $h\nu$  é a energia de fóton, A é uma constante que depende da probabilidade de transição e q depende da natureza da transição e é teoricamente igual a 2 e 1/2 para transição eletrônica indireta e direta permitida, respectivamente. E ‘α’ é o coeficiente de absorção calculado pela Equação 29:

$$\alpha = 4\pi k/\lambda \quad (29)$$

Onde k é o índice de absorção ou absorbância e λ é o comprimento de onda do fóton incidente.

### 3.6.5 Espectro de fotoluminescência (PL)

A compreensão do comportamento fotoquímico dos photocatalisadores é influenciada pela taxa de recombinação dos pares elétron-lacuna. Neste contexto, espectros de emissão foram obtidos por espectroscopia de fotoluminescência. A análise foi conduzida em espetrômetro de excitação, que realizou excitação em 365 nm com incrementos de 1 nm e seguindo uma varredura espectral na faixa de 390 a 700 nm.

### **3.6.6 Potencial zeta**

As análises de potencial zeta foram realizadas no equipamento Zetasizer Nano ZS. Para isso, foram preparadas dispersões contendo 5 mg do sólido e 12,5 mL de solução de cloreto de sódio (NaCl) com concentração de 3 mmol.L<sup>-1</sup>. Posteriormente, ajustou-se o pH das suspensões com soluções de HNO<sub>3</sub> ou amônia (NH<sub>3</sub>) para obter suspensões com 5 pHs diferentes (2, 4, 7, 10 e 12). Feito isso, as amostras foram colocadas em um agitador rotativo tipo Wagner por 12 h e, em seguida, foram realizadas as análises do potencial zeta.

### **3.6.7 Distribuição do tamanho de partícula**

A distribuição do tamanho das partículas foi investigada no equipamento Mastersizer 2000 da empresa Malvern Instruments. Previamente à realização da análise, 10 mg de amostra foram dispersos em 25 mL de água destilada a pH = 9 e foi colocada em ultrassom por 1 h. Durante esse período, a temperatura da água do ultrassom foi mantida a uma temperatura inferior a 20°C, a fim de evitar a aglomeração das partículas. Finalizado o tratamento prévio, foram adicionados aproximadamente 3 mL da amostra ao equipamento e realizada a medição.

### **3.6.8 Análises termogravimétricas (TGA)**

Para as análises termogravimétricas, foi utilizado o TGA Q500 (TA Instruments). O método utilizado consistiu em aquecer amostras de 25 °C a 800 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> e sob um fluxo de nitrogênio de 90 mL.min<sup>-1</sup>.

### **3.6.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A morfologia do latão e dos filmes fotocatalíticos foram estudadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura Hitachi TM3030Plus, com feixe de elétrons de 15 keV, ou no SEM Tescan Vega3 acoplado a um sistema de espectroscopia de raios X com dispersão de energia (EDS) da Oxford. Previamente, as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro, proporcionando condutividade às amostras, no equipamento Bio Rad SC 500 Sputter Coater, aplicando-se uma corrente de 20 mA por 90 s.

### 3.6.10 Viscosidade das suspensões

A viscosidade das suspensões foi medida a 25°C no reômetro AR 1500ex, fabricado pela empresa TA Instruments, que dispõe de um cilindro concêntrico. O volume de 6,65 mL de suspensão foi introduzido no recipiente cilíndrico do reômetro e a faixa da velocidade de cisalhamento investigada foi compreendida entre 0 e 3600 s<sup>-1</sup>.

### 3.6.11 Testes de aderência

Para os testes de aderência foram utilizados monólitos de 1,6 cm de diâmetro, recobertos com 100 mg de catalisador. Os testes foram realizados seguindo a metodologia descrita por Echave, Sanz e Montes (2014). Para tal, os substratos metálicos recobertos com XC/NC/ZnO foram submersos em água a pH 4, o mesmo das reações fotocatalíticas com melhores resultados, e colocados em banho ultrassônico (Easy Elmasonic, Elma) por 30 min. Em seguida, as amostras foram secas em estufa a 120°C por 1 h e 30 min. A aderência dos catalisadores estruturados foi calculada pela Equação 30.

$$\%_{ader\acute{e}ncia} = 100\%x \left[ 1 - \frac{(m_i - m_f)}{m_{catalisador}} \right] \quad (30)$$

Onde  $m_i$  é a massa do monólito recoberto antes do teste de aderência,  $m_f$  é a massa do monólito após o teste e  $m_{catalisador}$  é a massa total de catalisador depositada sobre o monólito.

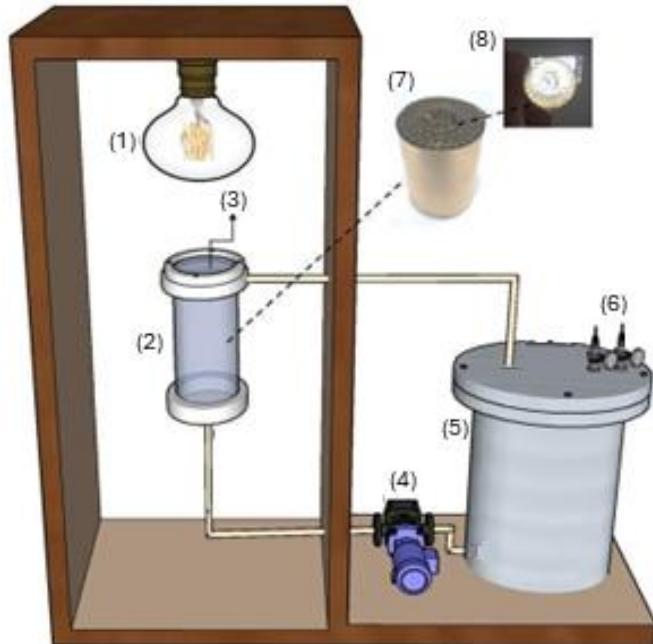
## 3.7 REATOR FOTOCATALÍTICO CONTÍNUO COM RECICLO

Os estudos de fotodegradação com os sistemas monolíticos foram desenvolvidos em um fotorreator contínuo com reciclo hermeticamente fechado. Este era composto por um tubo de quartzo com diâmetro interno de 2,6 cm, com dois cabeçotes de teflon em suas extremidades. Para a passagem de luz o cabeçote superior apresenta uma cavidade com uma janela de quartzo com 4 cm de diâmetro.

O sistema fotocatalítico era composto também por um tanque de reciclo com capacidade de 300 mL de aço inoxidável. A sua tampa apresenta uma saída para retiradas de alíquotas. O contaminante circulava pelo sistema por meio de uma bomba de líquidos com vazão máxima de 100 L.h<sup>-1</sup> que foi ajustada para as vazões de estudo 2, 4 e 6 L.h<sup>-1</sup>.

O reator photocatalítico foi acondicionado em um caixa de madeira. Para ajudar no controle da temperatura foram utilizados 4 coolers, 2 funcionando como ventiladores e 2 como exaustores. Como fonte de radiação foram utilizadas duas lâmpadas diferentes: solar artificial (Ultra Vitalux 300 W, Osram) ou visível (Powerstar HQI-T W/D Pro 400 W, Osram). Para os experimentos com a lâmpada visível foi utilizado um filtro photocatalítico UV. As lâmpadas foram inseridas no topo da caixa de madeira a uma distância de 16 cm do topo do fotorreator. Todo o sistema photocatalítico é apresentado na Figura 16.

Figura 16 - Sistema photocatalítico: (1) Fonte de radiação (pode ser UV-A/UV-B ou visível); (2) tubo de quartzo; (3) janela de quartzo; (4) bomba de líquido; (5) tanque de efluente contendo pontos de amostragem de gás e líquido; (6) válvulas de alimentação e descarga; (7) vista lateral do monólito de latão; (8) vista superior do monólito de latão.



Fonte: O autor (2025).

### 3.7.1 Estudo hidrodinâmico do fotorreator

Visando obter o perfil hidrodinâmico do fotorreator, realizou-se o estudo do comportamento do escoamento, assim como da distribuição dos tempos de residência com o propósito de avaliar o quanto o escoamento se distancia da idealidade. Para avaliar o comportamento do escoamento do líquido ao longo do reator photocatalítico, bem como a interferência causada pela presença dos monólitos de latão no meio, foram realizados testes nas vazões de 2, 4 e 6 L.h<sup>-1</sup>, na presença e ausência de monólito.

Para obtenção do perfil hidrodinâmico, um pulso de 3 mL de solução de corante RB5 com concentração de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  foi injetado diretamente na entrada do fotorreator com auxílio de uma seringa, sendo coletadas na saída alíquotas de 1 mL a cada 5 s. A concentração do RB5 na saída do reator foi acompanhada por meio de análises de espectrofotometria ultravioleta-visível (UV-Vis), utilizando um equipamento Merck Spectroquant® Prove 300 com leituras no comprimento de onda característico do grupo cromóforo do corante, 598 nm.

Com as concentrações de corante RB5 em função do tempo, foi possível obter a função de distribuição do tempo de residência a partir da Equação 31. O tempo médio de passagem foi calculado partindo da Equação 32.

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t) dt} \quad (31)$$

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} t C dt}{\int_0^{\infty} C dt} \quad (32)$$

O tempo de residência total após o tempo da reação fotocatalítica é dado pela Equação 33.

$$t_{total} = \bar{t} \cdot n^{\circ} \text{ de passes} \quad (33)$$

Onde, o  $n^{\circ}$  de passes ( $n^{\circ}$  de vezes que o fluído passa pelo fotorreator) é dado por  $\frac{Q \cdot t}{V}$ , na qual Q é a vazão de reciclo, t é o tempo de reação e V o volume da solução.

As adimensionalizações das curvas da concentração do corante pelo tempo foram realizadas, visando futuras comparações dos dados obtidos com outros estudos. Para adimensionalização do eixo vertical foi utilizada uma função de distribuição de tempo de residência adimensional E( $\theta$ ), obtida pela Equação 34. Já para o eixo horizontal, foi utilizado o tempo adimensional, obtido pela Equação 35.

$$E(\theta) = \bar{t} E(t) \quad (34)$$

$$\theta = \frac{t}{\bar{t}} \quad (35)$$

Com o objetivo de quantificar o efeito do espalhamento do corante ao longo do fotorreator, utilizou-se da determinação da variância ( $\sigma^2$ ). Esta foi calculada por meio da Equação 36 e sua adimensionalização foi realizada com base na Equação 37.

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^\infty (t - \bar{t})^2 C dt}{\int_0^\infty C dt} \quad (36)$$

$$\sigma_\theta = \frac{\sigma}{\bar{t}} \quad (37)$$

O número adimensional de Peclet (Pe) foi utilizado para avaliar a dispersão no sistema, que foi determinada através da Equação 38. Este número é inversamente proporcional à dispersão do sistema, sendo assim, quanto maior o Pe menor é a dispersão.

$$\sigma_\theta^2 = \frac{2}{Pe} - \frac{2}{Pe} [1 - e^{-Pe}] \quad (38)$$

A fim de analisar o comportamento do escoamento nos canais dos monólitos, o número de Reynolds foi determinado pela Equação 39.

$$Re = \frac{\rho u_m D_h}{\mu} \quad (39)$$

Em que,  $\rho$  é densidade do fluido ( $\text{kg.m}^{-3}$ ),  $u_m$  é velocidade média do fluído ( $\text{m.s}^{-1}$ ),  $D_h$  é o diâmetro hidráulico do monólito (m) e  $\mu$  a viscosidade do fluido (Pa.s).

### 3.8 AVALIAÇÃO FOTOCATALÍTICA DOS SISTEMAS MONOLÍTICOS EM REATOR CONTÍNUO COM RECICLO

As atividades dos fotocatalisadores estruturados foram avaliadas usando como matriz a mistura dos três corantes têxteis descrita no item 3.2. Para a realização dos testes, foi utilizado o reator tubular com sistema de reciclo descrito na seção 3.7. Neste sistema foi tratado um volume de 350 mL da mistura de corantes.

Os testes com os monólitos consistiram em reações de duração de 5h e 30min no reator contínuo com reciclo. A mistura permaneceu na ausência de luz durante os primeiros 30 min, para avaliação do efeito da adsorção. Passado este período, os sistemas foram expostos a diferentes tipos de radiação, podendo ser visível, solar artificial e solar natural. Durante a exposição foram retiradas alíquotas de 1 mL a cada 10 min na primeira hora e a cada 30 min nas horas seguintes de reação.

A degradação da mistura foi avaliada por meio do decaimento da concentração de seus picos característicos, definido anteriormente no item 3.2. Para tais leituras foi utilizada uma cubeta de quartzo com caminho ótico de 1 cm. As degradações foram avaliadas por meio de varreduras espectrais por espectrofotometria de UV-Vis em faixa de  $\lambda$  de 190 a 800 nm.

A eficiência da degradação photocatalítica (%) foi calculada usando a Equação 40:

$$\text{Eficiência de degradação (\%)} = \left(1 - \frac{A_0}{A_i}\right) \times 100 = \left(\frac{C_0 - C_i}{C_i}\right) \times 100 \quad (40)$$

Onde,  $A_0$  e  $C_0$  representam a absorbância e a concentração da solução de mistura de corantes inicial, no tempo 0, respectivamente, enquanto,  $A_i$  e  $C_i$  referem-se a absorbância e concentração da solução de mistura de corantes, no tempo  $t$ , respectivamente.

Com esse sistema foram estudadas as influências das variáveis: pH do meio (4, 7 e 10), vazão de reciclo (2, 4 e 6 L.h<sup>-1</sup>), massa de catalisador imobilizada (1, 2 e 3 mg.cm<sup>-2</sup>), altura do monólito (1,5; 3,0 e 4,5 cm), tipo de radiação (visível, solar artificial e natural), abertura dos canais (R1, R2, R3 e R4), tipo de substrato (chapa e malhas) e aberturas das malhas (M40, M60 e M80)

Além disso, foram realizados experimentos de adsorção (na ausência de radiação) e fotólise (na ausência do catalisador) nos três pH estudados. Para ajuste do pH do meio foram utilizadas soluções de 0,2 mol.L<sup>-1</sup> de HNH<sub>3</sub> e NH<sub>4</sub>OH. A intensidade das radiações UV e visível durante as reações foi acompanhada por meio de um medidor de luz ultravioleta digital (MRU-201, Istratherm) e luz visível (TA8133, Tasi).

O experimento com a radiação solar foi realizado no mês de setembro (primavera no Brasil), na cidade do Recife (latitude 8° 04' 03" s e longitude 34° 55' 00" w, em altitude de 4 m acima do nível do mar). Para tal, o sistema passou 30 min na ausência de radiação na caixa photocatalítica. Em seguida, o sistema foi exposto à radiação solar natural por 300 min, a partir das 9 horas da manhã.

### 3.9 ESTUDO CINÉTICO

De modo geral, a cinética de degradação de poluentes orgânicos por processos oxidativos avançados pode ser descrita por expressões cinéticas de pseudo-primeira ordem (relação C/C<sub>0</sub> versus tempo), considerando-se apenas a concentração dos contaminantes, como é o caso do modelo de Langmuir–Hinshelwood, representado na Equação 41.

$$-\ln \frac{C}{C_0} = k_1 t \quad (41)$$

Onde C é a concentração ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) em um dado tempo;  $C_0$  é a concentração inicial ( $\text{mg.L}^{-1}$ );  $k_1$  é a constante de velocidade ( $\text{min}^{-1}$ ) e t é o tempo (min.).

Diante disto, uma vez avaliado o processo de degradação para a mistura de corantes, a cinética reacional foi avaliada pelo modelo de Langmuir-Hinshelwood. O acompanhamento cinético foi realizado via espectrofotometria de ultravioleta/visível (UV-Vis).

### 3.10 REÚSO DOS FOTOCATALISADORES ESTRUTURADOS

Para avaliar a estabilidade dos sistemas photocatalíticos estruturados, testes foram conduzidos reutilizando o mesmo monólito por ciclos consecutivos sob as condições definidas nos testes photocatalíticos anteriores. Após cada ciclo, a regeneração do monólito foi realizada usando radiação solar natural. Para este propósito, o monólito foi removido do sistema photocatalítico, lavado com água destilada e, após retirada do excesso de água, colocado em uma plataforma com inclinação ajustável para que o ângulo de incidência solar pudesse ser acompanhado. Ele foi então exposto à radiação solar natural por um total de 12 h, sendo 6 h em um dia e as outras 6 h no dia seguinte, sua posição foi invertida a cada dia. Este procedimento foi realizado para eliminar possíveis moléculas de corante residuais presentes na superfície dos monólitos pós reação. A radiação solar natural foi utilizada para regeneração por apresentar melhores resultados em estudo anterior (Silva *et al.*, 2024)

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item estão expostos os resultados obtidos ao longo de toda pesquisa, assim como sua respectiva discussão, a qual foi dividida em etapas. Primeiramente encontram-se os resultados de caracterização dos materiais sintetizados, aplicação deles nas reações photocatalítica em reator do tipo batelada e do estudo da influência das espécies fotogeradas na fotodegradação da mistura dos corantes. Bem como os resultados referentes ao estudo da formulação da suspensão para recobrimento e sua caracterização. Em seguida, são apresentados os dados referentes à construção dos monólitos de latão e dos filmes photocatalíticos. Por fim, os resultados relacionados à utilização das estruturas monolíticas nos ensaios de degradação em reator de fluxo contínuo com reciclo, a qual envolveu a avaliação das diferentes variáveis que influenciam no processo photocatalítico.

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES SINTETIZADOS

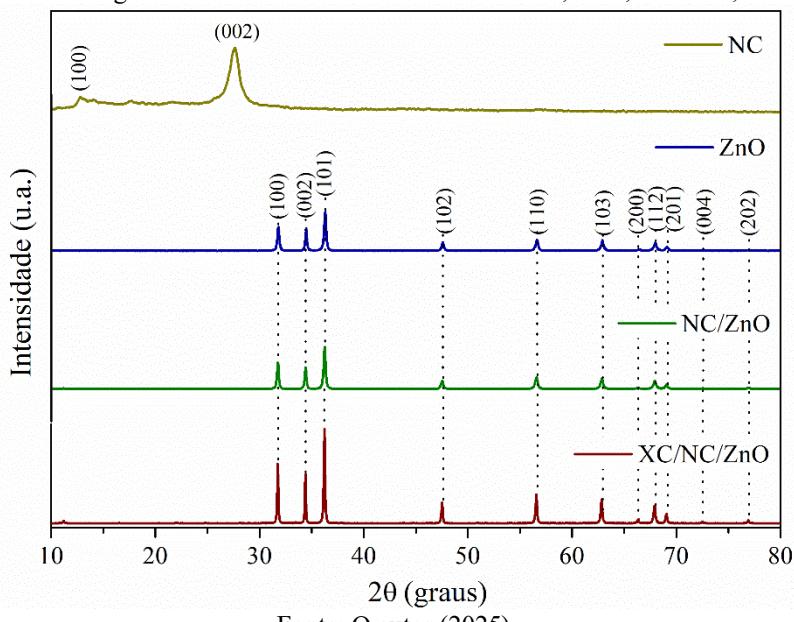
Nesta subseção estão apresentados os dados das análises de caracterizações dos materiais sintetizados, realizadas por meio das metodologias descritas no item 3.6.

#### 4.1.1 Difração de raios X

As estruturas cristalinas dos photocatalisadores sintetizados NC, ZnO, NC/ZnO e XC/NC/ZnO, foram caracterizadas por meio da técnica de difração de raio X. Seus difratogramas são apresentados na Figura 17.

No difratograma do NC apresentado na Figura 17 é possível observar a presença de 2 picos de difração  $2\theta$  em  $12,8^\circ$  e  $27,6^\circ$ , correspondentes aos planos cristalinos (1 0 0) e (0 0 2), respectivamente. Estes picos estão relacionados ao empacotamento estrutural no plano das unidades tri-s-triazina e ao empilhamento intercamadas dos segmentos aromáticos do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, respectivamente (Guo *et al.*, 2020; Liu *et al.*, 2020). Eles estão de acordo com a ficha nº 41950 do *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD), indicando que o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> foi sintetizado com sucesso.

Figura 17 - Difratogramas dos catalisadores sintetizados: NC, ZnO, NC/ZnO, XC/NC/ZnO



Fonte: O autor (2025).

Nos difratogramas das amostras com ZnO (Figura 17) são observados picos de difração em  $31,8^\circ$ ;  $34,4^\circ$ ;  $36,1^\circ$ ;  $47,6^\circ$ ;  $56,6^\circ$ ;  $62,9^\circ$ ;  $66,3^\circ$ ;  $68,0^\circ$ ;  $69,15^\circ$ ;  $72,6^\circ$ ;  $77,0^\circ$  correspondentes aos planos cristalinos  $(1\ 0\ 0)$ ,  $(0\ 0\ 2)$ ,  $(1\ 0\ 1)$ ,  $(1\ 0\ 2)$ ,  $(1\ 1\ 0)$ ,  $(1\ 0\ 3)$ ,  $(2\ 0\ 0)$ ,  $(1\ 1\ 2)$ ,  $(2\ 0\ 1)$ ,  $(0\ 4\ 0)$  e  $(2\ 0\ 2)$ , respectivamente. Esses picos estão relacionados a fase hexagonal wurtzita do ZnO, de acordo com a ficha cristalográfica nº 26170 do ICSD.

Para as amostras NC/ZnO e XC/NC/ZnO os difratogramas não apresentaram picos relacionados ao g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Essa ausência pode ser atribuída ao limite de quantificação do equipamento usado, uma vez que uma quantidade muito pequena de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (0,25%) foi adicionada nos compostos. Comportamento semelhante também foi observado por outros autores ao sintetizarem compostos de ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Sousa *et al.*, 2020; Ngullie *et al.*, 2020).

Ao observar os difratogramas da Figura 17 é possível notar também que as adições do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e do xerogel de carbono não alteraram a estrutura cristalina original do ZnO (estrutura wurtzita), fato semelhante foi relatado em outros estudos (Kong *et al.*, 2017; Chen *et al.*, 2023).

Por meio dos perfis de DRX, foi possível quantificar os valores de tamanho de cristalito e parâmetros de rede do ZnO em cada amostras. Para isso, utilizou-se o método gráfico de Williamson-Hall (W-H), definido pela Equação 24 e demais equações do item 3.6.1. Os resultados são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Parâmetros estruturais calculados a partir dos padrões de DRX para os compostos ZnO, NC/ZnO e XC/NC/ZnO

Parâmetros	ZnO	NC/ZnO	XC/NC/ZnO
Tamanho do cristalito (Método W-H) (nm)	41,8	44,4	79,2
Deformação de rede (Método W-H) (%)	0,0004	0,0008	0,0005
Densidade de deslocamento ( $\text{nm}^{-2}$ )	0,0006	0,0005	0,0002
a (Å)	3,2465	3,2510	3,2519
c (Å)	5,1990	5,2065	5,2096
Volume unitário da celula ( $\text{\AA}^3$ )	47,4544	47,6539	47,7090
Comprimento da ligação Zn-O (Å)	1,9755	1,9783	1,9790

Fonte: O autor (2025).

Ao observar os valores apresentados na Tabela 9 para as constantes de rede (“a” e “c”) e o volume unitário da célula (v), é possível perceber um aumento desses parâmetros nas amostras NC/ZnO ( $a=3,2510 \text{ \AA}^3$ ;  $c=5,2065 \text{ \AA}$  e  $v=47,6539 \text{ \AA}^3$ ) e XC/NC/ZnO ( $a=3,2519 \text{ \AA}^3$ ;  $c=5,2096 \text{ \AA}$  e  $v=47,7090 \text{ \AA}^3$ ) quando comparado com o ZnO ( $a=3,2465 \text{ \AA}^3$ ;  $c=5,1990 \text{ \AA}$  e  $v=47,4544 \text{ \AA}^3$ ). Além disso, os valores destes parâmetros calculados encontram-se próximos aos relatados na ficha cristalográfica nº 26170 do ICSD ( $a=3,250 \text{ \AA}$ ,  $c=5,207 \text{ \AA}$  e  $v=47,62 \text{ \AA}^3$ ).

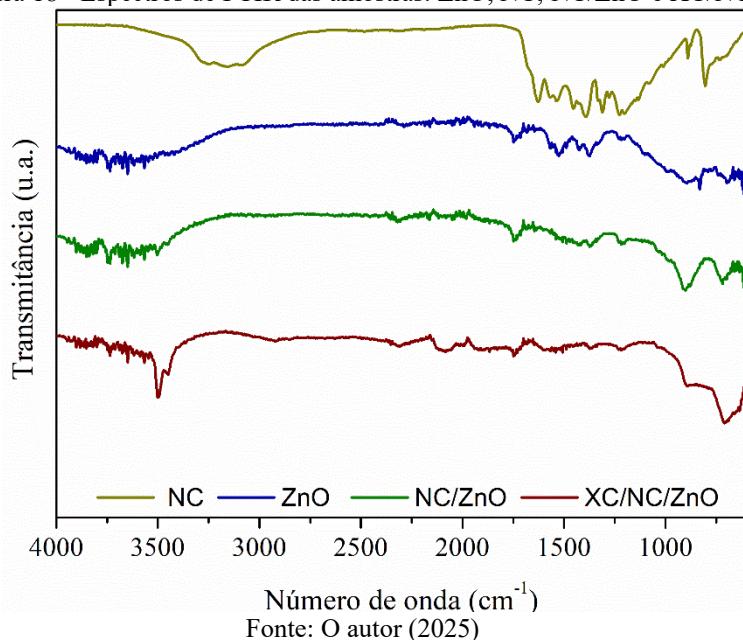
A Tabela 9 mostra que foram obtidos tamanho de cristalito de 41,8 nm, 44,4 nm e 79,2 nm para as amostras ZnO, NC/ZnO e XC/NC/ZnO, respectivamente. Comparando esses valores, é observado que há um aumento no tamanho do cristalito com a adição do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e do xerogel de carbono. Esse aumento foi mais acentuado no composto ternário XC/NC/ZnO, no qual foi obtido um tamanho de cristalito de 79,2 nm, aproximadamente duas vezes maior que o encontrado para o ZnO (41,8 nm).

O aumento no tamanho do cristalito atrelado ao crescimento do volume da célula unitária, nas constantes de rede (“a” e “c”) e no comprimento da ligação Zn-O, observado no composto binário e terciário, indica a presença de átomos intersticiais na estrutura do ZnO (Neupane; Kaphle; Hari, 2019). Isso mostra a incorporação do N e C a estrutura hexagonal após a adição do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e o XC (Moraes *et al.*, 2020). Os baixos valores de tensão da rede ( $\epsilon$ ) nas amostras, mostra que não houve alteração significativa na estrutura do ZnO nos compostos NC/ZnO e XC/NC/ZnO (Castro-Lopes *et al.*, 2020).

#### 4.1.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

Para observar e classificar as bandas relativas às vibrações características dos grupos funcionais presentes nos materiais ZnO, NC, NC/ZnO e XC/NC/ZnO, foi realizada a análise por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier. Os espectros de FTIR são apresentados na Figura 18.

Figura 18 - Espectros de FTIR das amostras: ZnO, NC, NC/ZnO e XC/NC/ZnO



Fonte: O autor (2025)

O espectro de FTIR do NC apresentado na Figura 18, mostra picos de absorção em 807 e 885  $\text{cm}^{-1}$  que indicam as vibrações fora do plano características das unidades repetitivas aromáticas de triazina/s-triazina (Narkbuakaew; Sujaridworakun, 2020). Nesse espectro, é observado também picos de absorção na região de 1000-1700  $\text{cm}^{-1}$ , esses picos podem ser associados a vibrações de alongamento C-N e C=N da unidade de repetição aromática do NC (Li; Chen; Zhong, 2020). O espectro mostra ainda uma banda larga presente em torno de 3000-3300  $\text{cm}^{-1}$  que está ligada a vibrações de alongamento de aminas primárias (-NH-) e secundárias (-NH<sub>2</sub>) não condensadas presentes nos grupos aminos residuais nas bordas dos heterociclos do NC (Pareek *et al.*, 2018).

No caso do espectro do ZnO é observada a presença de uma banda larga entre 3150 e 4000  $\text{cm}^{-1}$  que está associada ao estiramento dos grupos hidroxila (-OH) e/ou água adsorvida. A presença dessa banda larga é comum em materiais nanométricos e óxidos metálicos, como o

ZnO (Sakar *et al.*, 2024). Na região de 1470–1600 cm<sup>-1</sup> estão ligadas às vibrações de flexão de OH nas moléculas de água adsorvidas (Chen *et al.*, 2018).

É observada ainda uma banda estreita em 1750 cm<sup>-1</sup> relacionada a vibrações simétricas e assimétricas de alongamento do grupo funcional C=O. As bandas observadas na faixa de 1300-1460 cm<sup>-1</sup> podem estar ligadas a defeitos relacionados ao hidrogênio na superfície de estruturas baseadas em ZnO (Kumar *et al.*, 2021). Por fim, as bandas verificadas na região de 600–900 cm<sup>-1</sup> são devidos ao alongamento das ligações Zn–O (Al-Buraihi *et al.*, 2022).

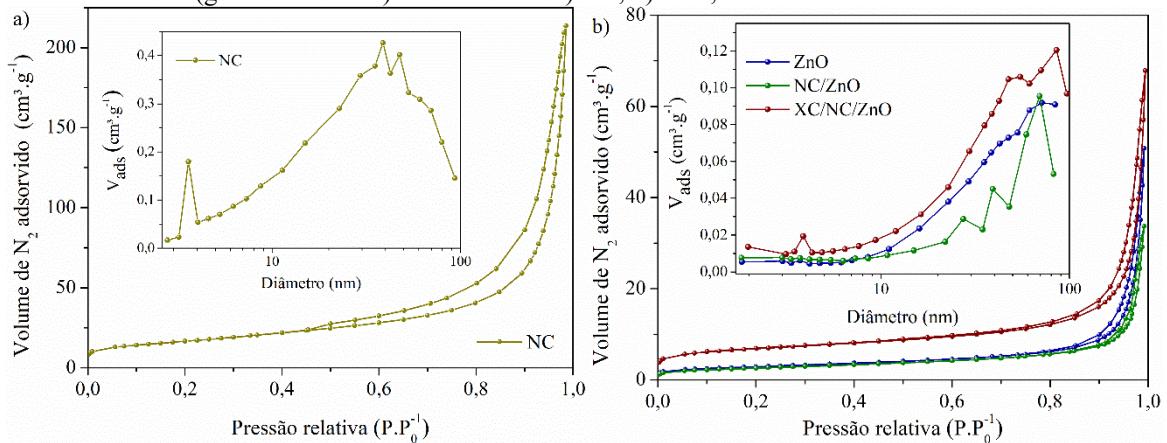
Na amostra NC/ZnO é observado a presença dos picos correspondentes ao ZnO e a presença de um pico em 885 cm<sup>-1</sup> correspondente ao g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Isso confirma a coexistência e as fortes interações entre os dois materiais, indicando a formação do heterocompósito (Ramachandra *et al.*, 2020). No espectro do composto ternário é observada uma banda estreita em aproximadamente em 3500 cm<sup>-1</sup>. Essa banda pode ser atribuída a hidroxilas livres, não envolvidas em ligações de hidrogênio, possivelmente relacionadas a defeitos superficiais ou terminações hidroxiladas geradas durante a síntese ou pela interação entre os três componentes. O espectro também apresenta um singelo pico em torno de 2950 cm<sup>-1</sup> que de acordo com Silvano e colaboradores (2019), pode ser atribuído ao estiramento C–H de grupos alquilas presentes no xerogel.

#### **4.1.3 Adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>**

Por meio da técnica de fisissorção de N<sub>2</sub> foi possível obter as propriedades texturais dos materiais. Na Figura 19 são apresentadas as isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> e a distribuição do tamanho dos poros (gráficos internos) dos materiais sintetizados NC, ZnO, NC/ZnO e XC/NC/ZnO, da suspensão (SUSP3) seca e calcinada, assim como do photocatalisador imobilizado em monólitos de chapa e malha de latão.

Ao observar as isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> apresentadas na Figura 19 e compará-las com a classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), nota-se que todas elas podem ser classificadas como isotermas do tipo IV. Este tipo de isoterma é tipicamente associado a materiais mesoporosos (Rahman *et al.*, 2021). Segundo Thommes e colaboradores (2015), em materiais com este tipo de isoterma as interações adsorvente-adsorvato e entre moléculas no estado condensado, define o comportamento da adsorção do N<sub>2</sub> nos mesoporos.

Figura 19 – Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> (gráficos externos) e distribuição do tamanho de poro (gráficos internos) dos materiais: a) NC; b) ZnO, NC/ZnO e XC/NC/ZnO



Fonte: O autor (2025).

Na Figura 19, é observado também que em todos os casos a condensação capilar é seguida pela formação de *loops* de histereses. Isso indica que os poros dos materiais possuem largura maior que uma largura crítica. Todos os materiais possuem histereses do tipo H3, segundo classificação da IUPAC (Thommes *et al.*, 2015). Esse tipo de histerese tem uma região bastante íngreme no ramo de dessorção com limite inferior localizado no P/P<sub>0</sub> induzido por cavitacão. Ele é caracterizado por aglomerados não rígidos de partículas semelhantes, como argilas, cuja cadeia porosa consiste em macroporos não totalmente concluídos (Thommes; Cychoz, 2014).

Entretanto, as faixas de pressão relativa nas quais os *loops* de histereses ocorrem nas amostras são diferentes. O ZnO e NC/ZnO apresentaram loops de histerese na faixa de alta pressão relativa (0,8 – 1,0), isso indica a presença de macroporos. Enquanto as demais amostras (NC, XC/NC/ZnO) têm loops de histerese que iniciam com pressões relativas mais baixas (0,6-1,0), isto sugere a existência de mesoporos menores (Lei *et al.*, 2017; Cai *et al.*, 2019).

Com base nos dados das isoterms de adsorção e dessorção da Figura 19, foram calculadas as propriedades texturais dos materiais, cujo resultados estão apresentados na Tabela 10. Eles incluem as áreas superficiais, calculadas pelo método de Brunauer-Emmet-Teller (BET), o tamanho médio e o volume total de poros calculados pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

Tabela 10- Parâmetros texturais obtidos para o NC, ZnO, NC/ZnO e XC/NC/ZnO

Amostra	Área superficial (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Diâmetro de poro (nm)	Volume de poro (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
NC	60	17,1	0,324
ZnO	10	19,8	0,055
NC/ZnO	9	14,5	0,039
XC/NC/ZnO	24	17,1	0,083

Fonte: O autor (2025)

Pela análise dos dados apresentados na Tabela 10, é possível observar que o NC apresentou alta área superficial (60 mg.cm<sup>-1</sup>) quando comparado com os outros catalisadores, e um diâmetro e volume de poro de 17,1 nm e 0,324 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>, respectivamente. A análise da Tabela 10 revela também que o ZnO puro apresentou uma área de superfície baixa (10 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), o que está de acordo com o relatado por outros autores que sintetizaram óxido de zinco (Kadam *et al.*, 2018; Khurshid *et al.*, 2019; Portillo-Cortez *et al.*, 2023; Yu *et al.*, 2024).

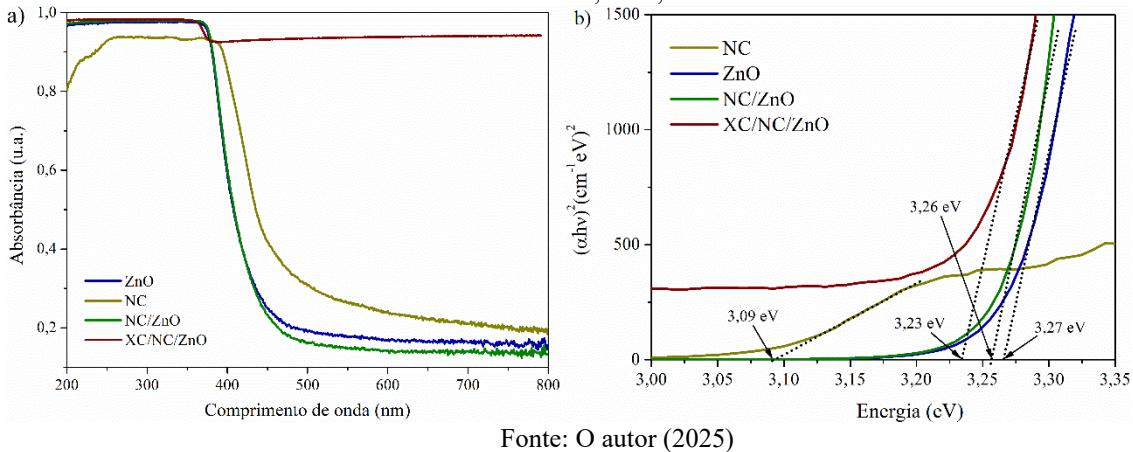
Ainda que o NC tenha apresentado uma área superficial e volume de poro 6 vezes maior que o ZnO puro, sua adição não alterou significativamente estas propriedades no composto NC/ZnO. Este fato pode estar ligado a pequena quantidade de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> presente no composto (apenas 0,25%). Por outro lado, observa-se que o composto ternário, XC/NC/ZnO, apresentou área superficial e volume de poro com valores 2 vezes maior em relação ao ZnO, 24 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> e 0,083 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>, respectivamente. Isso pode ser devido à presença do xerogel de carbono, que apresenta como característica alta área superficial. Esse aumento indica que a incorporação da matriz carbonácea foi bem-sucedida (Moraes *et al.*, 2022a; Zheng *et al.*, 2025).

#### 4.1.4 Reflectância difusa

A espectroscopia de reflectância difusa de UV-Vis foi realizada para a obtenção dos espectros de absorção e para determinação dos *band gaps* dos materiais. As propriedades ópticas dos fotocatalisadores, NC, ZnO, NC/ZnO e XC/NC/ZnO, encontram-se na Figura 20.

Pela análise da Figura 20, é evidente que todos os materiais contendo ZnO exibem a característica banda de absorção em  $\lambda < 380\text{nm}$ , típica desse de óxido de zinco. No entanto, o NC puro demonstra menor absorção nessa região em comparação com os outros materiais e apresentaram um deslocamento da absorção para comprimentos de onda próximos a 410nm (Wu *et al.*, 2019).

Figura 20 – a) Espectros de absorção UV-Vis e b) energias de *band gap* obtidos por reflectância difusa dos photocatalisadores sintetizados NC, ZnO, NC/ZnO e XC/NC/ZnO



Fonte: O autor (2025)

Além disso, nota-se que o ZnO e a combinação NC/ZnO têm uma absorção quase negligenciável na faixa visível do espectro ( $\lambda > 400\text{nm}$ ). Por outro lado, o NC demonstrou uma absorção maior que os outros dois materiais citados em  $\lambda > 400\text{nm}$ . Mesmo com esta absorção relativamente maior, a adição do NC ao ZnO não resultou em uma melhoria na absorção de radiação nesta região.

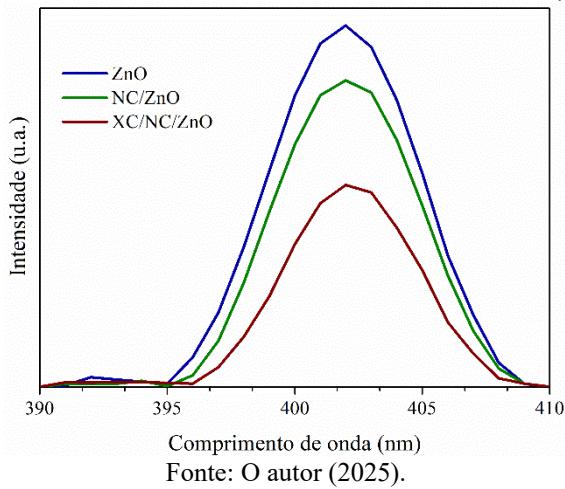
Observa-se que a incorporação do xerogel de carbono aumentou consideravelmente a capacidade de absorção de radiação dos materiais na faixa visível, evidenciando a importância da matriz de carbono na melhoria da eficiência da transferência de carga nesta região. Em outras palavras, o xerogel de carbono funciona como um sensibilizador de luz visível. Este comportamento também foi documentado em outros estudos na literatura que exploraram matrizes carbonáceas (Moraes *et al.*, 2019; Moraes *et al.*, 2020; Haye *et al.*, 2020; Dantas *et al.*, 2022).

A partir dos espectros da Figura 20a, os *band gaps* das amostras foram calculados por meio da relação de Tauc (Equação 28). Na Figura 20b é possível observar que foram obtidos valores de *band gap* de 3,09, 3,27, 3,26 e 3,23 eV para o NC, ZnO, NC/ZnO e XC/NC/ZnO, respectivamente. Foi observado que o NC exibiu um *band gap* de 3,09 eV, que é semelhante ao relatado na literatura (Ong *et al.*, 2016). Nas amostras contendo ZnO, *band gaps* próximos a 3,27 eV foram obtidos, o que é característico da fase wurtzita do óxido (Paul *et al.*, 2020). A adição de xerogel de carbono diminuiu ligeiramente o *band gap*, o que pode estar relacionado à incorporação da estrutura carbonácea na estrutura do ZnO (Moraes *et al.*, 2020).

#### 4.1.5 Espectro de fotoluminescência

Com o objetivo de compreender melhor a separação e recombinação dos pares elétron/vacância, bem como os processos de transferência eletrônica entre os componentes dos compósitos sintetizados, foi realizada a análise por espectroscopia de fotoluminescência (PL). Os espectros obtidos sob excitação a 365 nm são apresentados na Figura 21.

Figura 21 - Espectro de fotoluminescência dos photocatalisadores ZnO, NC/ZnO e XC/NC/ZnO



Fonte: O autor (2025).

Nos espectros apresentados na Figura 21, é possível observar a presença de um pico próximo a 400 nm, que pode estar relacionada a emissão da banda UV do óxido de zinco. Essa emissão é gerada através da recombinação dos excitons livres através de processo de colisão exciton-exciton. Isso se deve à transição do par doador-receptor (Saikia *et al.*, 2015; Rasool *et al.*, 2020). De modo geral, intensidades menores no espectro de PL indicam uma redução na taxa de recombinação na superfície do photocatalisador, o que pode resultar em uma maior atividade photocatalítica (Mancuso *et al.*, 2021).

Dessa forma, observando os espectros da Figura 21, nota-se que a heterojunção do NC/ZnO diminuiu ligeiramente a intensidade das duas bandas relacionadas ao ZnO. Isso pode estar relacionado à transferência de cargas fotogeradas entre o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e o ZnO, o que dificulta a recombinação das espécies eletrônicas (Guan *et al.*, 2019, Ravichandran *et al.*, 2022). A adição do xerogel de carbono (XC/NC/ZnO) levou a uma diminuição maior do pico localizado em 400 nm, mostrando que a sua presença também reduz a recombinação eletrônica. Isso está ligado ao sequestro pelo xerogel dos elétrons fotogerados (Moraes *et al.*, 2022a).

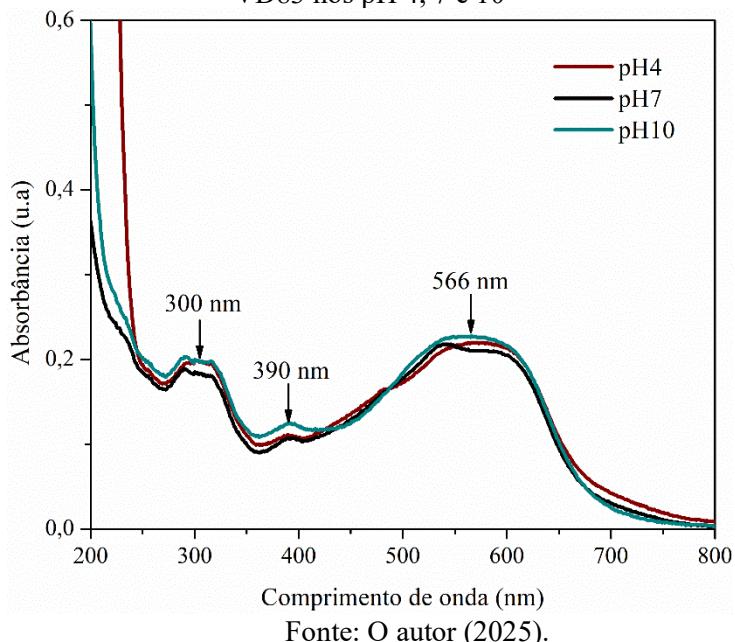
Uma vez realizadas as análises dos materiais sintetizados, passou-se a etapa de caracterização da mistura dos corantes utilizada nos processos photocatalíticos, a fim de

identificar seus principais picos de absorção na região do UV-Vis e verificar a influência do pH na mistura.

#### 4.2 CARACTERIZAÇÃO DA MISTURA DA SOLUÇÃO AQUOSA DE CORANTES

Para avaliar os photocatalisadores sintetizados, o presente trabalho utilizou uma solução aquosa de uma mistura de três corantes: preto reativo 5, preto direto 22 e vermelho direto 83 (RB5, PD22 e VD83, respectivamente). A fim de caracterizar e identificar os comprimentos de onda característicos da mistura de corantes utilizada nos testes photocatalítico, foi realizada a varredura espectral do UV-Vis na faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm. Essa varredura foi realizada utilizando uma mistura aquosa contendo 15 mg.L<sup>-1</sup> de cada corante, nos 3 pH estudados nos testes photocatalíticos (4, 7 e 10), conforme observado na Figura 22.

Figura 22 - Espectro de UV-Vis da solução contendo 15 mg.L<sup>-1</sup> dos corantes RB5, PD22 e VD83 nos pH 4, 7 e 10



Fonte: O autor (2025).

Nos espectros da mistura de corantes apresentados na Figura 22, observam-se três picos distintos. Dois deles estão localizados na região do ultravioleta, centrados em 300 e 390 nm. De acordo com a literatura, esses picos estão associados às bandas de transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  de estruturas aromáticas, como anéis de benzeno e naftaleno presentes nas moléculas dos corantes (Oliveira *et al.*, 2021b; Samiee *et al.*, 2016). O pico em 300 nm pode estar relacionado à presença de anéis benzênicos ligados a grupos azo, enquanto o pico em 390 nm é atribuído a anéis aromáticos substituídos por grupos sulfonato (SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) (Belayachi *et al.*, 2019).

O terceiro pico aparece na região do visível, centrado em 566 nm, e está diretamente relacionado aos grupos cromóforos responsáveis pela coloração da solução. Esse sinal foi utilizado como referência para o monitoramento da degradação da mistura de corantes ao longo dos ensaios photocatalíticos.

Pela análise da Figura 22 é possível verificar que a mudança do pH não influenciou na posição nem na intensidade dos picos característicos da mistura de corantes. Isto demonstra confiabilidade ao utilizar o decaimento do pico no comprimento de onda de 566 nm para quantificar a concentração da mistura de corante independente do pH de trabalho. É possível observar ainda que no pH 4 há um aumento da absorbância na região entre 200 e 250nm, que pode estar ligado a presença de íons  $\text{NO}_3^-$  devido ao uso da solução de ácido nítrico para o ajuste do pH da mistura (Ershov; Panich, 2018).

Após identificar os picos característicos da mistura de corantes realizou-se um estudo de fotodegradação em reator do tipo batelada com os materiais sintetizados em suspensão.

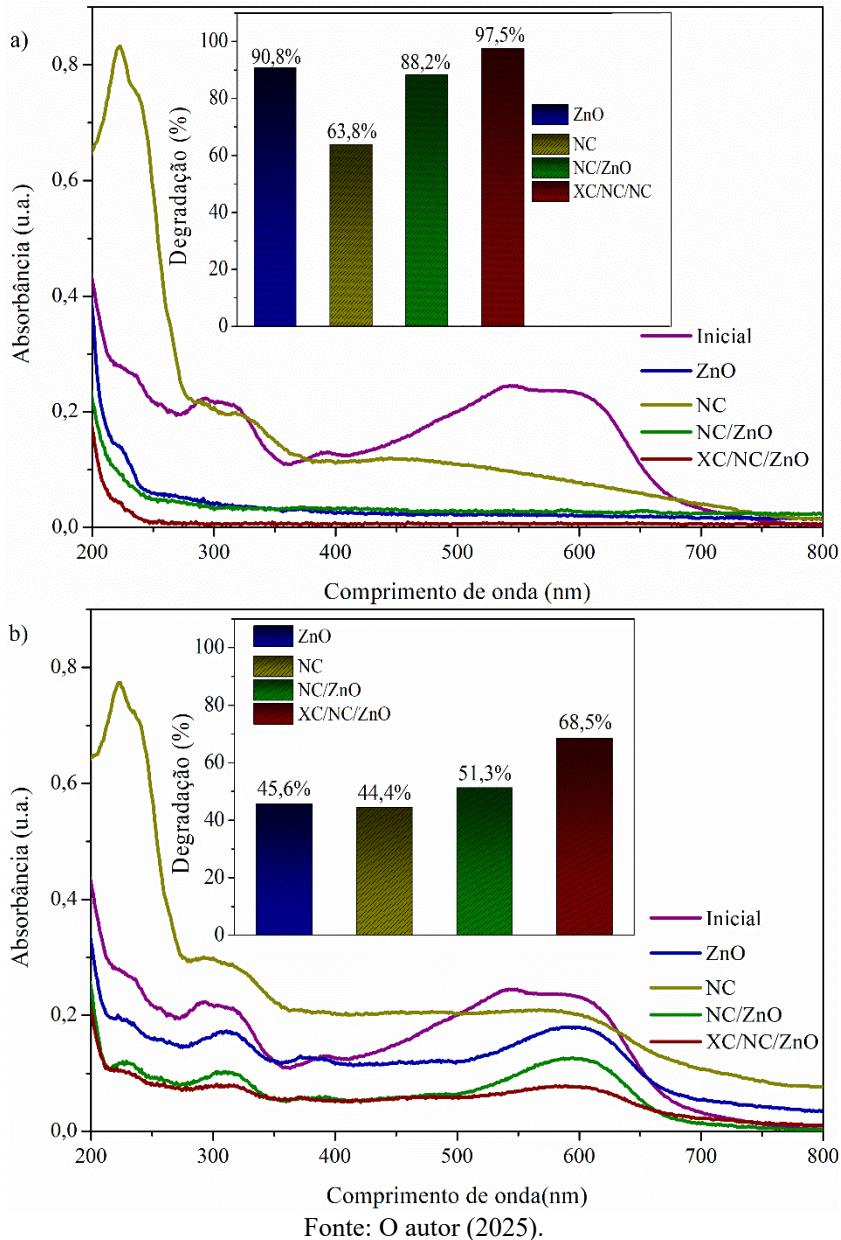
#### 4.3 ESTUDO EM REATOR DO TIPO BATELADA

O estudo envolvendo os photocatalisadores individuais ( $\text{ZnO}$  e  $\text{NC}$ ), o compósito binário ( $\text{NC}/\text{ZnO}$ ) e o compósito ternário ( $\text{XC}/\text{NC}/\text{ZnO}$ ) foi conduzido com o objetivo de avaliar a influência da adição de  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  e do xerogel de carbono ao  $\text{ZnO}$ . Os resultados referentes à degradação da mistura de corantes por cada um dos materiais sintetizados estão apresentados na Figura 23.

A Figura 23 mostra que todos os materiais sintetizados apresentaram desempenho photocatalítico satisfatório na degradação da mistura de corantes sob radiação solar artificial. Dentre eles, o compósito ternário  $\text{XC}/\text{NC}/\text{ZnO}$  destacou-se com excelente atividade photocatalítica, atingindo 97,5% de degradação, valor superior ao obtido com os materiais individuais  $\text{ZnO}$  (90,8%) e  $\text{NC}$  (63,8%), assim como ao compósito binário  $\text{NC}/\text{ZnO}$  (88,2%).

Por outro lado, ao observar os dados apresentados na Figura 23b, é possível perceber uma diminuição de aproximadamente 50% na eficiência do  $\text{ZnO}$  sob radiação visível. Este resultado pode estar ligado ao seu valor de *band gap* (3,27 eV) e à alta taxa de recombinação do observada por meio da análise de fotoluminescência na Figura 21. Essas características limitam o uso do óxido sob a radiação visível, reduzindo drasticamente a eficiência photocatalítica no material (Peter *et al.*, 2023).

Figura 23 - Atividades photocatalíticas de ZnO, NC, NC/ZnO e XC/NC/ZnO frente à degradação da mistura de corantes em um reator do tipo batelada ( $m_{cat} = 0,05$  g,  $V = 100$  mL, pH 7, tempo de reação igual a 1 h e 30 min.). Radiação: a) solar artificial e b) visível.



Fonte: O autor (2025).

Ainda na Figura 23b, é possível observar também que o composto NC/ZnO exibiu eficiência ligeiramente maior do que os compostos individuais ZnO e NC, o que pode ser atribuído à redução da taxa de recombinação, observada na Figura 21, que indica a formação da heterojunção entre os dois semicondutores. Esse efeito também foi relatado por outros autores que estudaram a junção do ZnO com o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Thirugnanam *et al.*, 2024; Wang *et al.*, 2024).

Além disso, observa-se que a adição do xerogel de carbono melhorou significativamente a eficiência de degradação no espectro visível, atingindo uma taxa de degradação de quase 70%.

Isso indica que a junção formada entre os semicondutores e a matriz carbonácea facilitam a transferência de elétrons, promovendo a degradação da mistura mais eficientemente sob radiação (Sousa *et al.*, 2020). Este resultado pode ser corroborado com os resultados apresentados na Figura 21 (item 4.1.5), que mostra uma redução significativa na recombinação no composto ternário.

Essa melhoria na atividade fotocatalítica com a adição do xerogel também pode ser atribuída ao aumento da área de superfície após sua incorporação. Os resultados apresentados na Figura 23b também são consistentes com os comportamentos observados nos espectros de absorção obtidos por reflectância difusa (Figura 20, apresentada no item 4.1.4). Com base nesses resultados, o composto ternário XC/NC/ZnO foi escolhido para revestir estruturas monolíticas de latão.

Antes do recobrimento das estruturas, foi realizado o estudo das espécies participantes da fotodegradação utilizando o heterocompósito XC/NC/ZnO, por meio de reações com sequestrantes.

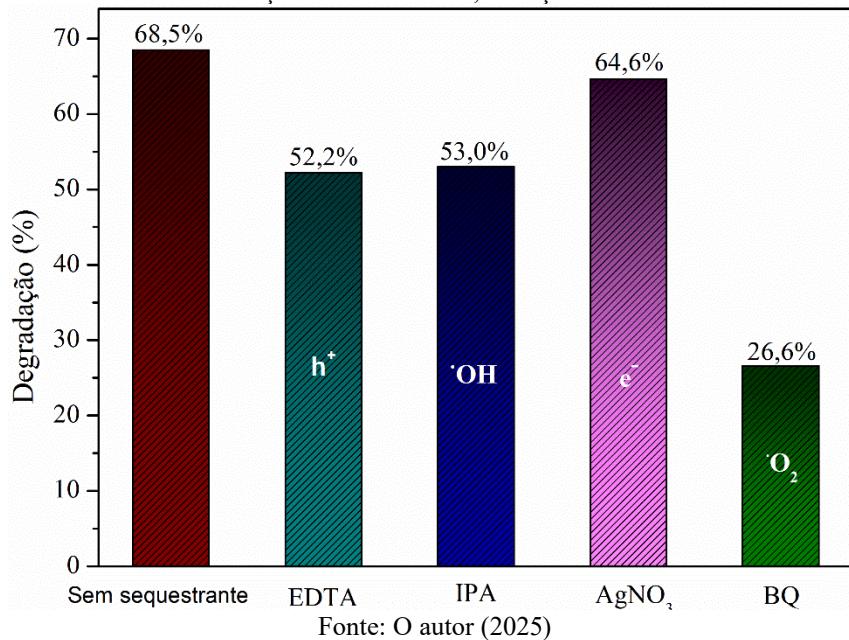
#### 4.4 AVALIAÇÃO DAS ESPÉCIES ENVOLVIDAS NA REAÇÃO FOTOCATALÍTICA POR MEIO DE REAÇÕES DE CAPTURA (TESTE SCAVENGER)

Para investigar as espécies reativas que são responsáveis pela degradação dos corantes, foram realizados testes com diferentes sequestrantes, a saber: ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA), álcool isopropílico (IPA), AgNO<sub>3</sub> e benzoquinona (BQ), para inibição das espécies: lacuna, radical hidroxila, elétron e radical superóxido, respectivamente. Os testes foram realizados em reator do tipo batelada sob radiação visível utilizando as condições experimentais do tópico 4.3. Os resultados dos testes são apresentados na Figura 24.

Os resultados apresentados na Figura 24 revelam que a adição do sequestrante BQ suprimiu o desempenho fotocatalítico do composto XC/NC/ZnO, reduzindo a eficiência em mais da metade. Esses resultados indicam que o radical superóxido desempenha um papel fundamental no processo de degradação utilizando o XC/NC/ZnO (Govindasamy *et al.*, 2022).

A dependência do radical superóxido pode estar ligada às propriedades elétricas e morfológicas da estrutura carbonácea, que facilita a formação da espécie. Isso é consistente com outros trabalhos da literatura que desenvolveram compósitos semicondutores/estrutura carbonácea (Monteagudo *et al.*, 2020; Chen *et al.*, 2021; Moraes *et al.*, 2022b). Segundo Moraes e colaboradores (2022b), o resultado pode ser atribuído ao aumento da adsorção de oxigênio, à modificação da estrutura de bandas na heterojunção e à facilitação da transferência de carga.

Figura 24 – Efeito dos diferentes sequestrantes (EDTA, IPA, AgNO<sub>3</sub> e BQ) na degradação da mistura de corantes em reator batelada. Condições: photocatalisador - XC/NC/ZnO,  $m_{cat} = 0,05$  g, V = 100 mL, pH 7, tempo de reação de 1 h e 30 min, radiação - visível

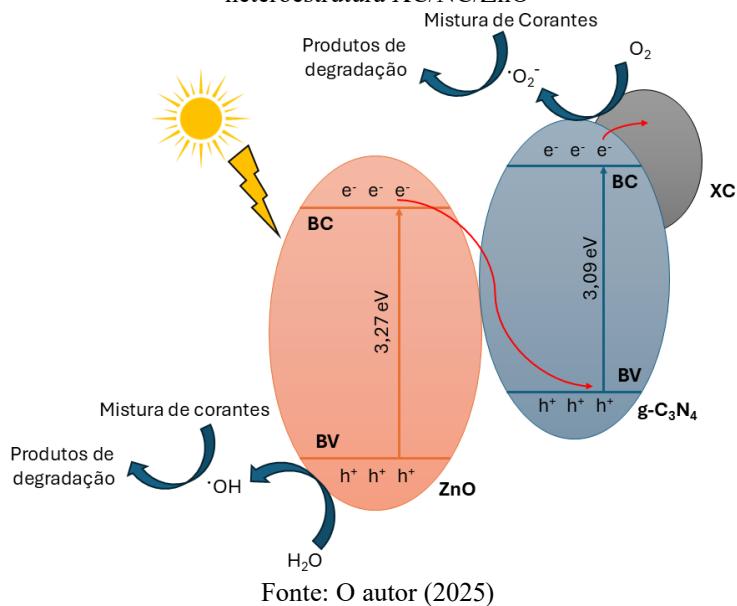


É observado na Figura 24 que a adição do AgNO<sub>3</sub> reduz ligeiramente a degradação (64,6%). Isso sugere que os elétrons fotogerados participam do processo, mas com menor influência direta na fotodegradação. Porém, os elétrons são essenciais para a formação dos radicais peróxidos. O resultado encontrado pode estar relacionado ao fato do AgNO<sub>3</sub> ser sensível à presença de luz, formando prata metálica (Ag<sup>0</sup>) e outros produtos. O metal por sua vez pode ter sido incorporado na superfície do compósito ternário, funcionando como um receptor de elétrons, o que ajudou na separação de carga e consequentemente na fotodegradação da mistura de corantes (Portillo-Cortez *et al.*, 2024).

As adições do EDTA e do IPA resultaram em pequenas reduções na degradação, sendo obtidas eficiências iguais a 52,2 e 53,0%, respectivamente. Esse resultado sugere que as lacunas e os radicais hidroxilas não são as principais espécies, mas contribuem para a degradação. As lacunas podem promover a geração de outras espécies oxidantes e o radical hidroxila por ser uma espécie fortemente oxidante, sua participação era esperada (Khan *et al.*, 2023; Govindasamy *et al.*, 2022).

Com os resultados encontrados, considerando os valores de *band gap* calculados anteriormente e os valores de banda encontrados na literatura para o ZnO e o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, pôde-se sugerir um mecanismo de degradação dos corantes utilizando o compósito ternário XC/NC/ZnO. A Figura 25 apresenta um diagrama do possível mecanismo de transferência de carga na superfície do photocatalisador.

Figura 25 - Diagrama esquemático do possível mecanismo de transferência de carga na superfície da heteroestrutura XC/NC/ZnO



Como pode ser visto na Figura 25, ao serem irradiados os elétrons da banda de valência (BV) do ZnO migram para sua banda de condução (BC). Como consequência há a formação de lacunas na BV do ZnO que funcionam como sítios ativos para a produção dos radicais ·OH, espécies que ajudam na degradação da mistura de corantes (Kalisamy *et al.*, 2022).

Os elétrons fotoexcitados da BC do ZnO recombinação com as vacâncias da BV do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Esses elétrons são excitados pela irradiação e migram para a BC do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, onde reduzem o oxigênio adsorvido na superfície em radicais superóxidos, a principal espécie na reação de degradação das moléculas de corante (Neena *et al.*, 2020). Os elétrons livres podem ainda ser transferidos para o xerogel de carbono, que atua como reservatório de e<sup>-</sup>, além de ajudar na adsorção do O<sub>2</sub> e das moléculas de corantes na superfície do photocatalisador (Moraes *et al.*, 2022b).

Depois de sugerir o possível mecanismo de degradação utilizando o heterocompósito, estudou-se a formulação da suspensão para o recobrimento das estruturas de latão, a fim de obter filmes estáveis e homogêneos na superfície do latão

#### 4.5 CARACTERIZAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DA SUSPENSÃO FOTOCATALÍTICA

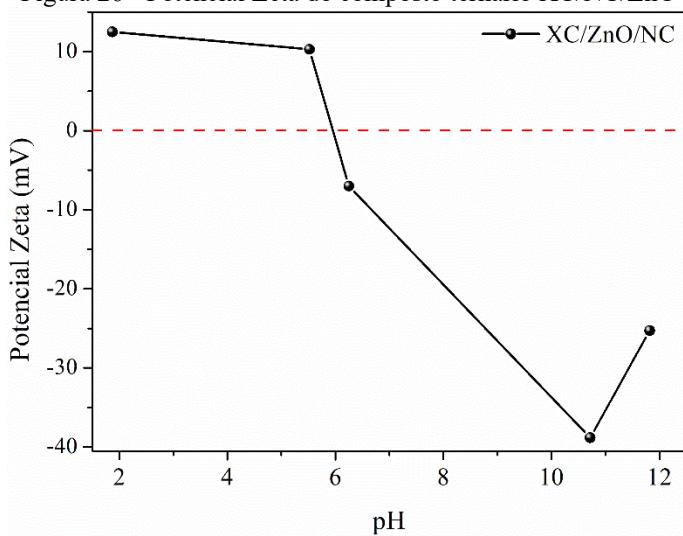
Nas seções anteriores, foram apresentadas as caracterizações e a avaliação da atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados na forma de pó. Os resultados evidenciaram a importância da adição de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e do xerogel de carbono ao ZnO, sendo o compósito ternário

XC/NC/ZnO aquele que apresentou as melhores propriedades e desempenho na degradação da mistura de corantes. Com base nesse desempenho, esse material foi selecionado para as etapas subsequentes da pesquisa. Para sua imobilização na superfície do latão, formular uma suspensão estável com propriedades reológicas adequadas foi fundamental para garantir uma boa homogeneidade e aderência dos filmes. Assim, esta seção apresenta os resultados obtidos quanto à preparação, caracterização e otimização das suspensões para o recobrimento dos monólitos.

De acordo com Echave, Sanz e Montes (2014), para obter suspensões estáveis que proporcionem recobrimentos uniformes e homogêneos, algumas propriedades precisam ser consideradas como o pH, tamanho da partícula e sua viscosidade. Diante disso, previamente a preparação das suspensões, o composto XC/NC/ZnO foi submetido à análise do seu potencial zeta e tamanho de partícula. Uma vez preparadas as suspensões, foram avaliadas suas viscosidades e analisada a aderência de seus respectivos filmes na superfície do latão calcinado, seguindo os procedimentos descritos nos itens 3.6.10 e 3.6.11, respectivamente.

Entre os fatores que influenciam a estabilidade de uma suspensão, destaca-se o pH, uma vez que ele afeta diretamente às forças de repulsão eletrostática entre as partículas dispersas, resultando na formação de um potencial elétrico na interface sólido-líquido. Esse potencial, conhecido como potencial zeta, pode ser determinado experimentalmente e serve como indicador da estabilidade coloidal do sistema. Nesse contexto, a análise do potencial zeta do compósito XC/NC/ZnO foi realizada em diferentes valores de pH, e os resultados obtidos são apresentados na Figura 26.

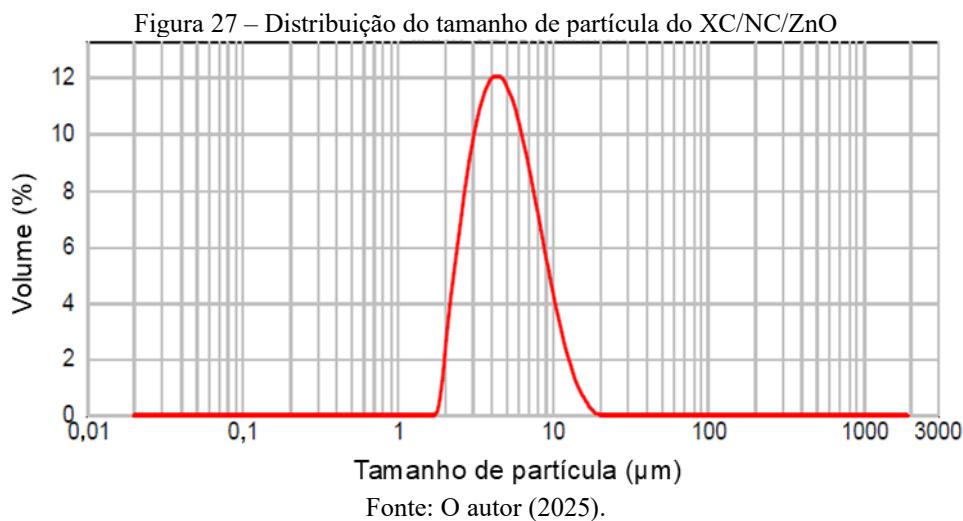
Figura 26 - Potencial Zeta do composto ternário XC/NC/ZnO



Fonte: O autor (2025).

A análise da Figura 26 revela que o ponto isoelétrico, ou ponto de carga zero (PCZ), do composto está em torno do pH 6. Isto significa que próximo deste pH a superfície do material não apresenta excesso de cargas, consequentemente há uma maior aglomeração das partículas (Xu, Chen, 2023). De acordo com a literatura, as suspensões apresentam maior estabilidade em pH diferente do PCZ, e quando apresentam potenciais zeta superiores a +30 mV ou inferiores a -30 mV (Bi *et al.*, 2022; Zareei; Yoozbashizadeh, Hosseini, 2019).

Dessa forma, notou-se que valores de pH acima de 6 podem proporcionar maior estabilidade das suspensões preparadas com o composto ternário XC/NC/ZnO, devido a maior repulsão entre as partículas. Outro fator que afeta a estabilidade de suspensões photocatalíticas utilizadas em revestimentos é o tamanho de partículas do sólido. Diante disso, o tamanho de partícula do composto ternário XC/NC/ZnO foi mensurado e sua distribuição é apresentada na Figura 27.



Verifica-se na distribuição da Figura 27 que o tamanho das partículas do XC/NC/ZnO está compreendido entre 1 e 10  $\mu\text{m}$ , apresentando um tamanho médio ( $D_{4/3}$ ) de 5,36  $\mu\text{m}$ . Esse tamanho médio representa o diâmetro de uma esfera equivalente com volume igual ao volume médio das partículas medidas. Segundo a literatura, suspensões estáveis e revestimentos mais aderentes são obtidos com tamanhos de partículas inferiores a 10  $\mu\text{m}$  (Belzunce; Cadús; Durán, 2019; Cleyn; Holm; Va Mooter, 2021). Desta forma, o tamanho das partículas do XC/NC/ZnO é adequado para obter uma suspensão estável, com pouca sedimentação de sólidos.

Uma característica importante na estabilidade da suspensão é a sua viscosidade. Esse fator pode influenciar na homogeneidade e na aderência dos filmes, assim como o número de recobrimentos necessários para alcançar a massa desejada na superfície do substrato. De modo

geral, uma viscosidade muito baixa resulta em recobrimentos mais homogêneos e aderentes, porém são requeridos um número maior de recobrimentos para atingir a massa desejada. Por outro lado, uma suspensão muito viscosa, pode favorecer a obstrução dos canais dos monólitos (Echave; Sanz; Montes, 2014).

Logo, a suspensão deve apresentar uma viscosidade ideal para garantir filmes estáveis com o menor número de recobrimentos possíveis. Diante disso, as viscosidades a  $3600\text{ s}^{-1}$  das suspensões SUSP1, SUSP2 e SUSP3 foram avaliadas, assim como a quantidade de recobrimentos necessários para alcançar a massa desejada (100 mg) e a aderência dos seus respectivos filmes na superfície de monólitos de latão com 1,6 cm de diâmetro. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 11.

Tabela 11 – Propriedades de revestimento das suspensões 1, 2 e 3 (SUSP1, SUSP2 e SUSP3): Viscosidade a  $3600\text{ s}^{-1}$ , número de recobrimentos necessário para obter a massa desejada (100mg) e aderência dos filmes na superfície do latão

Suspensão	pH	% de Sólidos	Viscosidade (mPa.s)	Nº de recobrimentos	Aderência (%)
SUSP1	7	10	7,0	12	90,1%
SUSP2	9	10	8,3	15	92,5%
SUSP3	9	20	9,3	7	90,4%

Fonte: O autor (2025).

Pela análise da Tabela 11 é possível observar que o aumento do pH da suspensão de 7 para 9, fixando o percentual de sólidos, resultou na elevação da sua viscosidade de 7,0 mPa.s (SUSP1) para 8,3 mPa.S (SUSP2). Isso pode estar relacionado com o ponto de carga zero do composto ternário, visto que ao elevar o pH há alteração na sua carga superficial, aumentando a repulsão entre as partículas (He *et al.*, 2020). Esse aumento na viscosidade também é observado quando se tem uma maior quantidade de sólidos, ou seja, quando se passa de 10 para 20%, atingindo um valor de 9,3 mPa.s (SUSP3). Isso pode ser atribuído a maior interação física entre as partículas, levando ao aumento do atrito interno e da resistência reológica efetiva (Manguesana *et al.*, 2008; Yang *et al.*, 2024).

Observa-se que foram obtidos valores de viscosidade entre 7,0 e 9,5 mPa.s para as três suspensões. De acordo com Pérez-Miqueo, Sanz e Montes (2022) valores de viscosidade que facilitam os recobrimentos homogêneos por meio da técnica de *washcoating*, usualmente, variam entre 5 e 30 mPas (para cisalhamento de  $3600\text{ s}^{-1}$ ). Dessa forma, nota-se que as três suspensões estudadas apresentaram viscosidades dentro da faixa esperada pela literatura. Para

obter este resultado partiu-se de formulações pré-estabelecidas pelo grupo de pesquisa em outros trabalhos (Ribeiro *et al.*, 2020; Silva *et al.*, 2022a, 2022b; Oliveira *et al.*, 2025).

Ainda na Tabela 11, é possível observar o número de recobrimentos necessários para imobilizar 100 mg do composto na superfície do latão utilizando cada uma das suspensões. Nota-se que ao utilizar as SUSP1 e SUSP2 foram necessários 12 e 15 recobrimentos, respectivamente. Ao utilizar a SUSP3 é observado que o número de recobrimentos é reduzido para 7, aproximadamente a metade. Isso se dá devido a maior quantidade de sólidos presente na SUSP3.

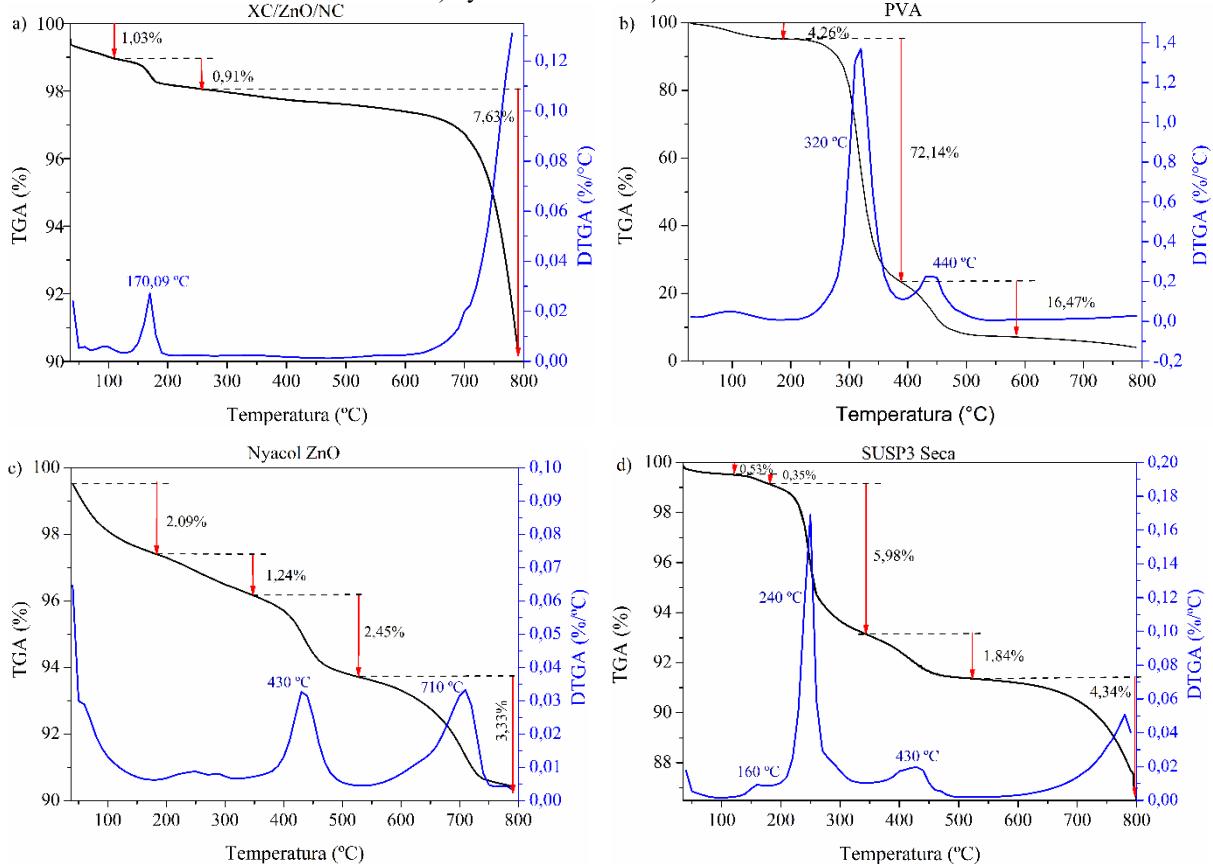
Na Tabela 11 também são apresentadas as aderências dos filmes obtidos com as suspensões. Observa-se que em todos os casos foram obtidos filmes com aderência superiores a 90%. Pode-se perceber uma ligeira melhora na aderência ao alterar o pH de 7 (SUSP1) para 9 (SUSP2), o que pode estar relacionado a melhor dispersão das partículas em pH 9, devido ao maior potencial zeta observado. Ao aumentar o conteúdo sólido para 20% (SUSP3) observa-se que há uma pequena queda na aderência, porém ela é compensada pelo menor número de recobrimentos necessários para atingir a massa, reduzindo assim os custos com impregnação. Diante disso, a SUSP3 foi escolhida para dar continuidade ao trabalho.

A última etapa para obtenção de filmes fotocatalíticos consiste no tratamento térmico, que tem como objetivo a remoção dos aditivos orgânicos, sem alteração das características físico-químicas do fotocatalisador. A fim de avaliar a estabilidade térmica da suspensão, foram realizadas as análises termogravimétricas da SUSP3 seca e de seus componentes isolados (XC/NC/ZnO; Nyacol de ZnO e PVA). Os resultados são apresentados na Figura 28.

Ao analisar a Figura 28, observa-se que o composto XC/NC/ZnO não apresenta perdas de massa significativas em temperaturas acima de 600 °C. Isso indica que o composto com xerogel apresenta estabilidade térmica ao ser aquecido até a esta temperatura, como observado em outros trabalhos que utilizaram xerogel (Li *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2023b). Os resultados mostram que o composto ternário não é degradado ou modificado durante a calcinação após o recobrimento das estruturas monolíticas a 490 °C.

A análise termogravimétrica do PVA (Figura 28b) revela que o composto orgânico sofre uma pequena perda de massa (4,26%) antes de 200 °C, que pode estar relacionada à volatilização de água livre e ligada. Além disso, são observadas perdas de mais de 72% na faixa de temperatura de 250 a 390 °C e 16% entre 390 e 540 °C, que estão ligadas à decomposição do PVA (Hong *et al.*, 2018). Isso revela que o PVA presente na suspensão ao ser calcinado após o recobrimento é eliminado quase que por completo, o que favorece a aderência do filme à superfície do latão.

Figura 28 – Análise termogravimétrica dos componentes da suspensão photocatalítica: a) XC/NC/ZnO; b)PVA; c)Nyacol de ZnO e d) SUSP3 seca



Fonte: O autor (2025).

A Figura 28c mostra a análise do Nyacol com NPs de ZnO, em que se observa uma pequena perda antes de 200 °C relacionada à água adsorvida na amostra. As perdas que acontecem entre 300 e 550 °C, como também entre 550 e 750 °C, podem estar relacionadas a decomposição da parte orgânica presente na suspensão da Nyacol. Visto que, segundo fabricante a suspensão é composta por água, NPs de óxido de zinco e polímero.

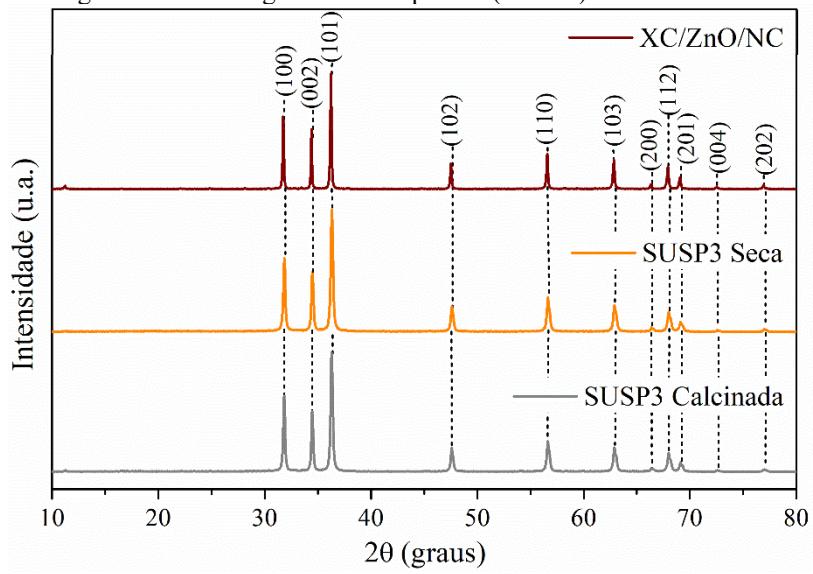
Por fim, na Figura 28d a análise da SUSP3 seca revela uma pequena perda de massa até 180 °C que pode estar relacionada à volatilização da água adsorvida. São notadas também perdas de 180 a 350°C, de 350° a 520 °C que podem estar ligadas à decomposição do PVA e do polímero presente no Nyacol. Essas perdas estão em concordância com as análises dos componentes isolados nas Figuras 28b e 28c. Além delas, também é observada uma perda de 4,34% na faixa de temperatura entre 550 e 800°C que pode estar relacionada à decomposição do composto ternário XC/NC/ZnO, como observado na análise do composto ternário (Figura 28a).

Diante disto, a análise termogravimétrica mostrou que a SUSP3 pode ser utilizada para o recobrimento dos monólitos de latão. Nela, o tratamento térmico a 490 °C após o recobrimento

das estruturas é suficiente para eliminar o PVA e o polímero presente no Nyacol, melhorando a aderência do filme photocatalítico na superfície do latão. Além disso, até esta temperatura o composto ternário XC/NC/ZnO apresenta-se estável termicamente, não sofrendo decomposição.

A SUSP3 foi seca a 120°C por 24 h, e parte do pó obtido foi calcinado a 490°C por 4 h com rampa de 10°C.min<sup>-1</sup>, mesma condição de calcinação dos monólitos de latão recobertos. Com os pós obtidos foram realizadas as análises estruturais e de DRX. Os difratogramas da suspensão (SUSP3) seca e calcinada, são apresentados na Figura 29.

Figura 29 – Difratogramas da suspensão (SUSP3) seca e calcinada

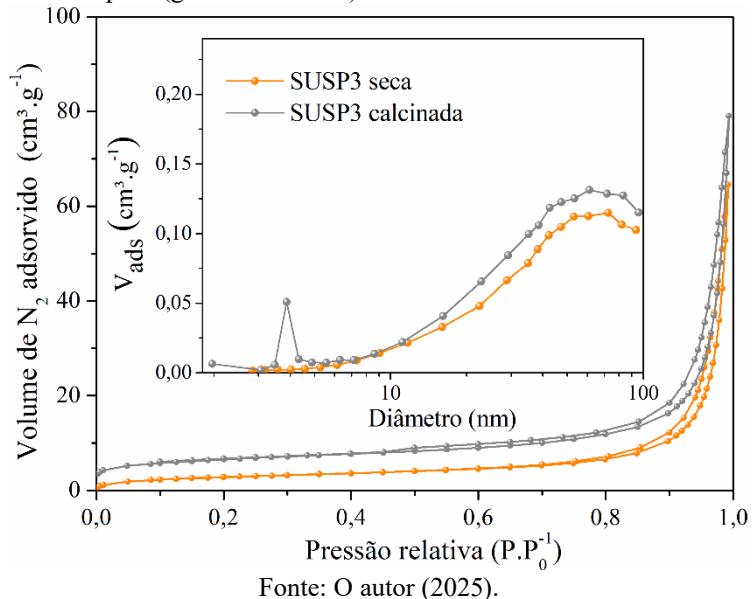


Fonte: O autor (2025).

Nos difratogramas das suspensões apresentados na Figura 29, nota-se a presença dos picos relacionados à fase hexagonal wurtzita do ZnO, observados no composto XC/NC/ZnO. Ao comparar os difratogramas da SUSP3 com o do XC/NC/ZnO, pode-se perceber que não há diferenças significativas entre os picos, indicando que a adição dos aditivos assim como a calcinação não alterou as estruturas cristalinas do photocatalisador.

Na Figura 30 são apresentadas as isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> (gráficos externos) e a distribuição do tamanho dos poros (gráficos internos) da suspensão (SUSP3) seca e calcinada.

Figura 30 – Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> (gráficos externos) e distribuição do tamanho de poro (gráficos internos) da SUSP3 seca e calcinada



Fonte: O autor (2025).

Ao observar as isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> apresentadas na Figura 30 e compará-las com a classificação da União Internacional de química Pura e Aplicada (IUPAC), nota-se que todas podem ser classificadas como isotermas do tipo IV e apresentam histereses do tipo H3 (Rahman *et al.*, 2021).

Com base nos dados das isotermas de adsorção e dessorção da Figura 30, foram determinadas as propriedades texturais dos materiais, cujos resultados estão apresentados na Tabela 12. As áreas superficiais pelo método de BET, o tamanho médio e o volume total de poros pelo método de BJH.

Tabela 12 - Parâmetros texturais obtidos para a suspensão seca e calcinada

Amostra	Área superficial (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Diâmetro de poro (nm)	Volume de poro (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )
SUSP3 seca	11	30,8	0,077
SUSP3 calcinada	23	21,7	0,096

Fonte: O autor (2025).

Com os dados apresentados na Tabela 12 é possível notar que ao preparar a suspensão com o composto ternário (SUSP3 seca), há uma redução na área superficial 24 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> (Tabela 12, item 4.1.3) para 11 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. Essa redução pode estar ligada a presença dos aditivos adicionados na sua preparação, PVA e na suspensão de NP ZnO. Efeito semelhante foi

observado em trabalho anterior de Silva e seus colaboradores (2022b), ao prepararem uma suspensão de TiO<sub>2</sub> P25 contendo PVA como aditivo.

Observa-se que após calcinação da suspensão (SUSP3 calcinada) foi obtida uma área superficial de 23 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, próxima a do composto ternário (XC/NC/ZnO). Isso indica que os aditivos orgânicos presentes na formulação da suspensão são eliminados durante o tratamento térmico após o recobrimento dos monólitos. A eliminação pode ser confirmada também por meio da análise termogravimétrica, apresentada na Figura 28.

Depois de estabelecer a melhor formulação da suspensão e concluir sua caracterização, os diferentes monólitos utilizados no trabalho foram construídos e recobertos

#### 4.6 CARACTERÍSTICAS DOS MONÓLITOS DE LATÃO

Os sistemas monolíticos de chapa de latão utilizados na avaliação fotocatalítica foram construídos com diâmetro de 2,5 cm, altura de 3,0 cm e diferentes aberturas de canais (A30-R4, A30-R3, A30-R2 e A30-R1). Para avaliar a influência da altura do monólito foram construídos monólitos com abertura R4 com alturas de 1,5 cm (A15-R4); 3,0 cm (A30-R4) e 4,5 cm (A45-R4). As suas características estruturais são apresentadas na Tabela 13.

Na Tabela 14 estão apresentadas as características estruturais dos monólitos de malha. Para efeito de comparação foram construídos monólitos com abertura R4, 2,5 cm de diâmetro e 3,0 de altura, utilizando malhas com diferentes aberturas (M40, M60 e M80). Os parâmetros geométricos dos monólitos de latão apresentados nas Tabelas 13 e 14 foram determinados como descrito no item 3.5.1.

Ao analisar os dados das Tabelas 13 e 14, pode-se verificar que os monólitos apresentam áreas superficiais elevadas, e ocupam um pequeno volume. Isso é benéfico para uma futura aplicação do processo em escala industrial, e pode ser considerada uma vantagem frente aos tratamentos convencionais, uma vez que estes geralmente necessitam de grandes áreas para sua implementação (Gomides *et al.*, 2023).

Os resultados apresentados nas Tabelas 13 e 14 mostram que foram obtidas estruturas com áreas superficiais que variam de 175 a 1004 cm<sup>2</sup>. Ao comparar-se os monólitos com a mesma abertura de canal construídos com os dois tipos de substrato, observa-se que os de malha apresentam uma área inferior, devido aos espaços vazios presentes nelas. É possível notar também que os monólitos construídos com a malha M80, por apresentar aberturas menores, possuem uma área superficial maior quando comparados com os da malha M40 e M60.

Com estas superfícies, é possível imobilizar uma grande quantidade de photocatalisador na superfície das estruturas, chegando a mais de 2 g com o monólito de chapa com abertura de canal R1. Além disso, o uso dos monólitos permite aumentar a quantidade de photocatalisador imobilizado, mantendo a espessura da camada sem alterações, o que é benéfico para o processo photocatalítico. Como exemplo, quando se mantém a relação massa/área em 2 mg.cm<sup>-2</sup> e altera-se a abertura do canal de R4 para R1 nos dois tipos de substrato, há um aumento significativo na massa imobilizada.

Tabela 13 – Características estruturais dos monólitos de chapa de latão

<b>Parâmetros</b>						
	A15- R4	A30- R4	A45- R4	A30-R3	A30-R2	A30-R1
Diâmetro (cm)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Altura (cm)	1,5	3,0	4,5	3,0	3,0	3,0
Área superficial geométrica, $A_s$ (cm <sup>2</sup> )	175,0	440,0	525,0	529,0	897,0	1004,0
Fração vazia ( $\epsilon$ )	0,84	0,84	0,84	0,81	0,69	0,65
Volume total, $V_t$ (cm <sup>3</sup> )	7,4	14,7	22,1	14,7	14,7	14,7
Volume dos canais, $V_c$ (cm <sup>3</sup> )	6,2	12,3	18,6	11,9	10,1	9,6
$A_s/V_t$ (cm <sup>2</sup> .cm <sup>-3</sup> )	23,7	29,9	23,8	36,0	61,0	68,3
$A_s/V_c$ (cm <sup>2</sup> .cm <sup>-3</sup> )	28,2	35,8	28,2	44,5	88,8	104,6
Diâmetro hidráulico ( $\mu\text{m}$ )	1077	1077	1077	862	441	367
Luz passante (%)	9,0	8,0	1,0	5,2	2,6	2,8
Massa depositada (mg)	1,0	-	440,0	-	-	-
	2,0	350,0	880,0	1050,0	1058,0	1794,0
	3,0	-	1320,0	-	-	-
Aderência (%)	-	90,4	-	99,5	87,4	87,6

Fonte: O autor (2025).

Tabela 14 – Características estruturais dos monólitos construídos com diferentes aberturas de malha de latão

<b>Parâmetros</b>						
M40-R4						
M60-R4						
M80-R4						
M80-R3						
M80-R2						
M80-R1						
Diâmetro (cm)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Altura (cm)	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Área superficial geométrica, $A_s$ (cm <sup>2</sup> )	273	374	447	576	852	955
Fração vazia ( $\epsilon$ )	0,93	0,89	0,88	0,86	0,86	0,83
Volume total, $V_t$ (cm <sup>3</sup> )	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7
Diâmetro hidráulico (μm)	2006	1401	1160	879	594	511
Luz passante (%)	1,7	1,0	1,0	1,0	0,5	0,3
Massa depositada (mg) (Relação: 2,0 mg.cm <sup>-2</sup> )	546	748	894	1152	1704	1910
Aderência (%)	88,5	94,4	96,8	88,03	98,9	98,9

Fonte: O autor (2025).

Observa-se ainda que foram obtidos monólitos com diâmetros hidráulicos que variam de 367 a 2006 μm. Nas Tabelas 13 e 14 também são apresentados os resultados dos testes de aderência para as estruturas recobertas com 100 mg do XC/NC/ZnO. É possível notar que os filmes apresentaram boas aderências, superiores a 87%. Isso pode ser justificado, pela formação dos *whiskers* de ZnO na superfície do latão calcinado, que ajuda na sua rugosidade e favorece a fixação do filme. Outro fator que pode ter influenciado na aderência é a utilização do nyacol de nanopartículas de ZnO como aditivo na suspensão de recobrimento, que ajuda na interação do composto ternário com o ZnO presente na superfície do latão calcinado (Pérez-Miqueo; Sanz; Montes, 2022).

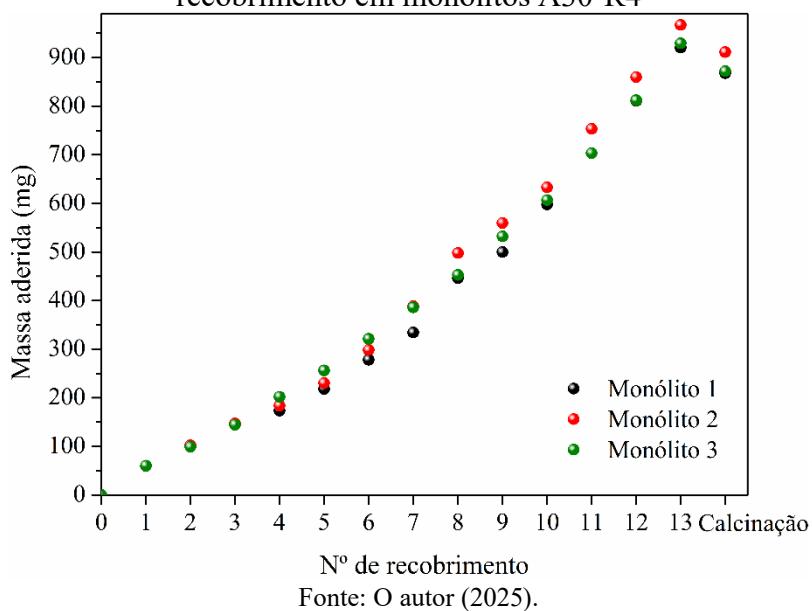
Nota-se uma leve redução na aderência ao aumentar a densidade dos canais dos monólitos de chapa. Esse comportamento não é o esperado pelo encontrado na literatura

(Brussino *et al.*, 2018), porém pode ser justificado pelo aumento da área superficial e a utilização de uma massa padrão para todas as aberturas de canal (100 mg). Isso resulta em filmes heterogêneos na superfície do latão, devido à baixa quantidade de recobrimento necessária para atingir a massa, por exemplo, em monólitos R1 foi necessário apenas 1 recobrimento.

Nos monólitos de malha a densidade dos canais não influencia tão intensamente na aderência do filme como a abertura das malhas. Observa-se que utilizando monólitos de malhas mais abertas (M40) foram obtidas aderências em torno de 88%, enquanto as aberturas menores (M80) apresentaram aderências maiores que 96%. Isso deve ser devido a menor área superficial lateral das malhas M40, indicando uma espessura maior da camada do photocatalítica depositada.

Para avaliar a reprodutibilidade da técnica de *washcoating* no recobrimento dos monólitos de latão, realizou-se o acompanhamento do ganho de massa após cada recobrimento, bem como a massa final após a calcinação a 490°C por 2 h, para monólitos de chapa R4 com 3 cm de altura recobertos com a razão mássica de 2,0 mg.cm<sup>-2</sup> de XC/NC/ZnO. Na Figura 31 é apresentada a evolução do ganho de massa.

Figura 31 - Massa de catalisador aderida aos monólitos de latão após cada recobrimento em monólitos A30-R4



Fonte: O autor (2025).

Pela análise da Figura 31, observa-se que com a técnica de *washcoating* foi possível obter uma imobilização linear do catalisador sob a superfície dos monólitos de latão, com um ganho de massa médio de aproximadamente 72 mg após cada recobrimento. Além disso, a técnica apresentou boa reprodutibilidade sendo obtidas massas próximas ao final de 13

recobrimentos. Após a calcinação a 490 °C na presença do fluxo de N<sub>2</sub> é observada uma perda média de 55 mg.

A fim de verificar a fixação dos filmes photocatalíticos obtidos pela técnica *washcoating*, foi realizado o teste de aderência, utilizando o próprio sistema photocatalítico com passagem de água em uma vazão de 20 L.h<sup>-1</sup> (5 vezes maior que a utilizada no processo photocatalítico), por 24 h. Os testes foram realizados em duplicata com os monólitos de chapa R4 recobertos com o catalisador XC/NC/ZnO com uma relação mássica de 2 mg.cm<sup>-2</sup>. No teste foi obtida uma aderência de 94,7%, indicando uma boa adesão do filme à superfície do latão, mesmo utilizando uma maior quantidade de XC/NC/ZnO.

Após a preparação das estruturas recobertas com o compósito ternário, os filmes photocatalíticos obtidos pela técnica de *washcoating* na superfície dos substratos de latão foram caracterizados.

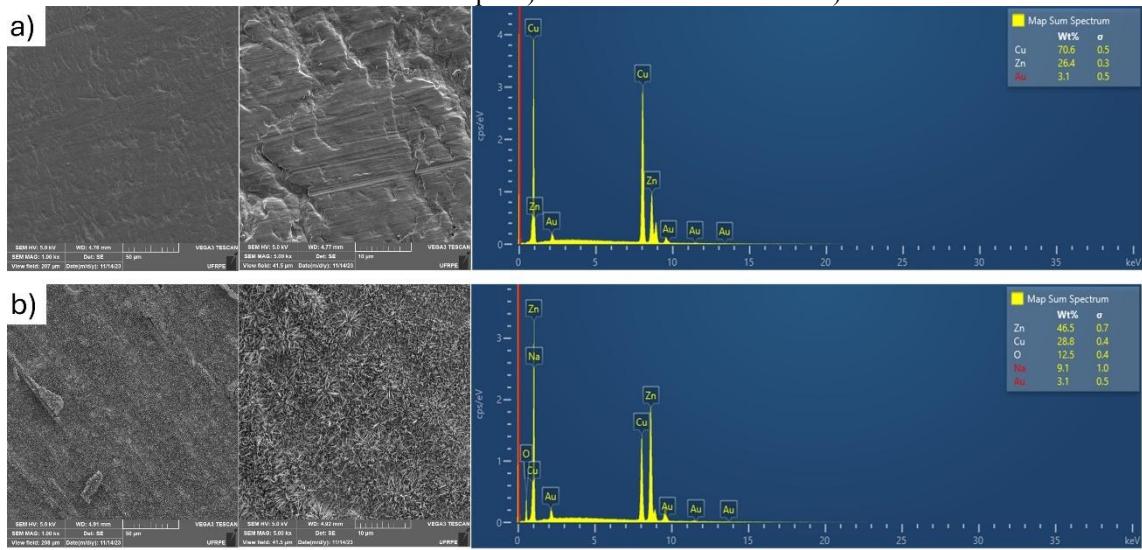
#### 4.7 CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO LATÃO E DOS FILMES FOTOCATALÍTICOS

Outro fator que influencia na qualidade do recobrimento dos sistemas estruturados é a rugosidade da superfície. Com ela é possível aumentar o contato entre o material catalítico e o substrato metálico, resultando a uma aderência maior. Uma forma de aumentar a rugosidade do latão é por meio do tratamento térmico, como visto em trabalhos anteriores (Mohammadzadeh *et al.*, 2020; Silva *et al.*, 2022a; 2022b; Oliveira *et al.*, 2021a).

A fim de verificar a rugosidade dos monólitos de latão após o tratamento térmico, foi realizada análise de microscopia eletrônica de varredura de sua superfície antes e após calcinação a 500 °C por 8 h. As Figuras 32 e 33 mostram as imagens de MEV da superfície dos monólitos de chapa e de malha M60, respectivamente, antes e depois do tratamento térmico.

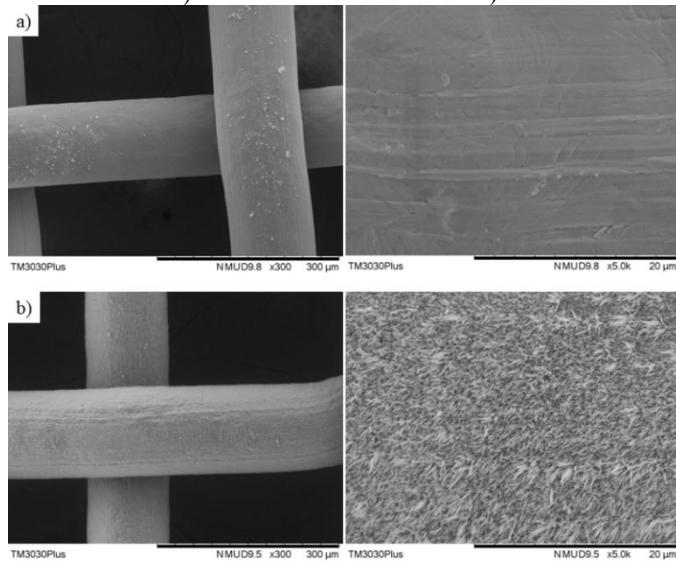
Nas Figuras 32a e 33a é possível observar a superfície do latão sem tratamento térmico em forma de chapa e malha, respectivamente. As imagens de MEV revelam superfícies lisas com algumas ranhuras nos dois tipos de substrato. Essas falhas podem estar ligadas ao uso da esponja durante o processo de limpeza do substrato. A análise de EDS presente na Figura 32a confirmou que a composição do latão está de acordo com as especificações do fabricante, apresentando uma composição de aproximadamente 72,8% de cobre e 27,2% de Zn.

Figura 32 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e dispersão de energia (EDS) da superfície do latão nos monólitos de chapa: a) sem tratamento térmico e b) calcinado.



Fonte: O autor (2025).

Figura 33 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície do latão nos monólitos de malha: a) sem tratamento térmico e b) calcinado



Fonte: O autor (2025).

Após a calcinação (Figuras 32b e 33b), é observada a formação de *whiskers* de ZnO, o que está de acordo com o observado em estudos anteriores (Silva *et al.*, 2022a; 2022b; Oliveira *et al.*, 2021a). A quantidade de óxido formada foi calculada pela diferença da massa dos substratos antes e depois do tratamento térmico, obtendo uma diferença média de 20 mg para ambos os tipos. Considerando as áreas de 215 e 160 cm<sup>2</sup> (para monólitos com diâmetro de 1,6 cm), foram obtidas relações massa/área de 0,125 e 0,090 mg.cm<sup>-2</sup>, para os monólitos de chapa e malha, respectivamente. Dessa forma, a formação é mais atenuada na superfície da malha. Isso se dá devido a maior área exposta ao tratamento térmico em seus fios.

O EDS apresentado na Figura 32b revela que após a calcinação, a superfície do latão apresentou uma maior porcentagem de Zn. Isso pode estar relacionado com a temperatura de Tamman dos dois elementos. Nessa temperatura os átomos ou moléculas do sólido adquirem energia suficiente para sua mobilidade e reatividade (Olivera *et al.*, 2021a). Ela é dada pela metade do ponto de fusão dos metais (419,5 °C e 1085,0 °C para o Zn e Cu, respectivamente).

Sendo assim, os átomos de Zn apresentam maior mobilidade durante a calcinação a 500 °C, e consequentemente possuem maior reatividade com o oxigênio do meio. Além disso de acordo com Chou *et al.*, (2017) o oxigênio apresenta maior afinidade com o Zn, formando o ZnO. Isso justifica o fato de não ter sido observado a formação do CuO após o tratamento térmico, mesmo a liga de latão apresentando uma porcentagem inicial de Cu maior.

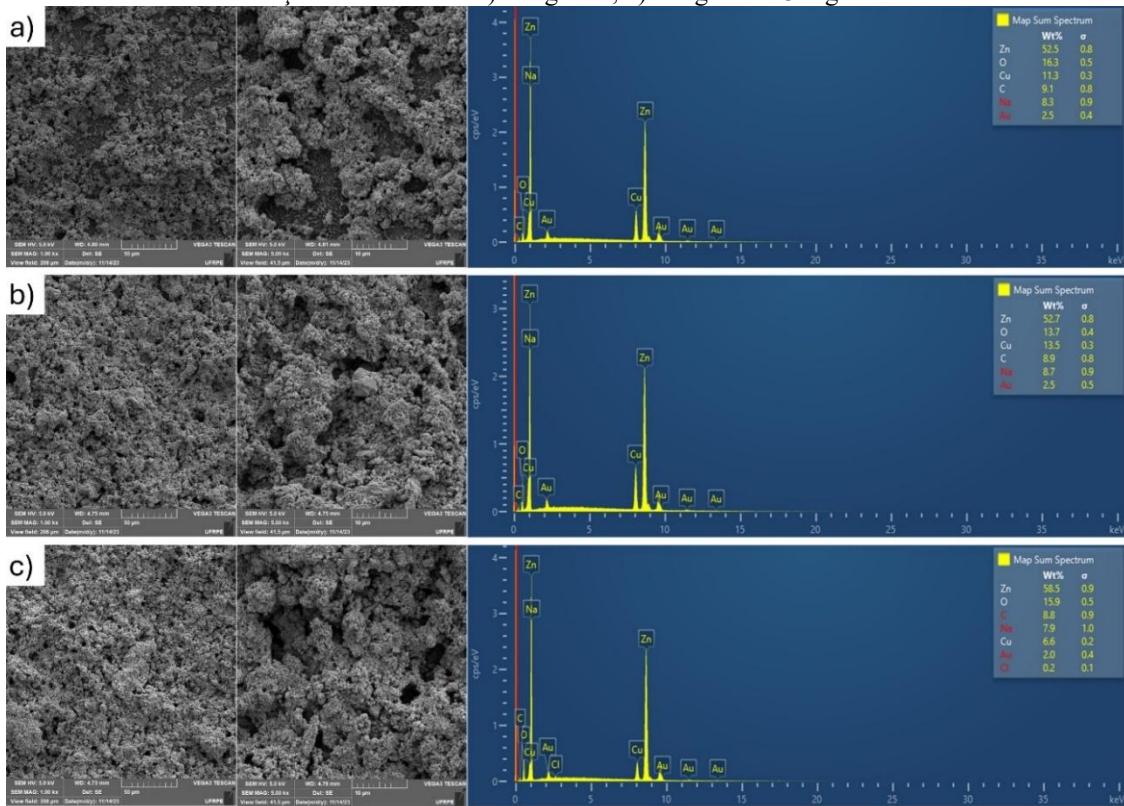
Como pode ser observado nas imagens de MEV das Figuras 32b e 33b, esses óxidos aumentam a rugosidade da superfície do latão, resultando em uma maior interação física entre photocatalisador e substrato. A presença desses *whiskers* também pode contribuir para aumentar a afinidade química do composto ternário (XC/NC/ZnO) com a superfície do latão, devido à presença do ZnO. Ambos os fatores colaboram para o aumento da aderência do filme photocatalítico.

A fim de analisar a aderência do filme de *whiskers* formados com o tratamento térmico, os monólitos calcinados foram submetidos ao teste de aderência. Foram observadas aderências acima de 97% para ambos os tipos de substrato. Isso revela que os óxidos formados estão bem fixos na superfície do latão e não há desprendimento significativo ZnO na etapa de recobrimento das estruturas ou durante as reações photocatalítica.

Para estudo da qualidade dos filmes photocatalíticos, as estruturas foram então recobertas com a SUSP3. Os monólitos de chapa foram recobertos com as relações mássicas de 1; 2 e 3 mg.cm<sup>-2</sup>. Os resultados de MEV e EDS são apresentados na Figura 34.

Na imagem de MEV da amostra da chapa de latão recoberto com 1 mg.cm<sup>-2</sup> (Figura 34a), observa-se que esta relação mássica foi insuficiente para cobrir completamente a superfície do latão, são verificados espaços não recobertos perceptíveis no filme photocatalítico, sendo possível ver a superfície do latão calcinado. As MEV das Figuras 34b e 34c, mostram que ao utilizar as razões de massa de 2 e 3 mg.cm<sup>-2</sup>, toda a superfície do latão é recoberta. Ao utilizar a razão de 2 mg.cm<sup>-2</sup> é observado que o filme formado é homogêneo e bem distribuído, enquanto com 3 mg.cm<sup>-2</sup>, observa-se a formação de aglomerados de catalisador.

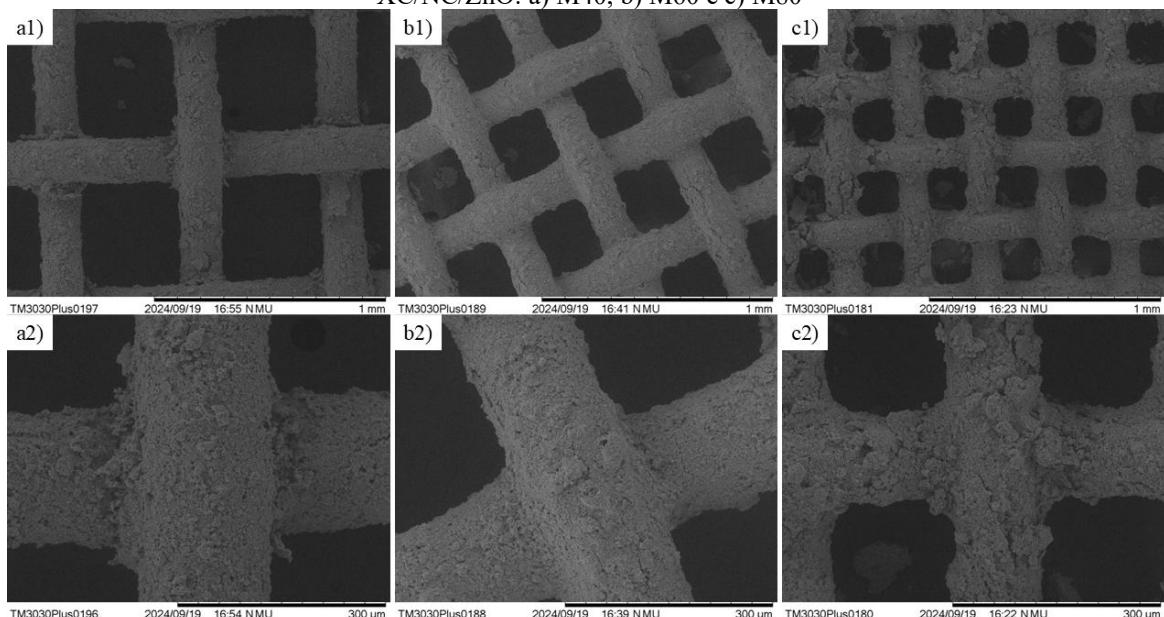
Figuras 34 - Resultados de MEV/EDS para superfícies do latão calcinado revestidas com XC/NC/ZnO em relações mássicas de: a) 1 mg.cm<sup>-2</sup>, b) 2 mg.cm<sup>-2</sup> e 3 mg.cm<sup>-2</sup>



Fonte: O autor (2025).

A fim de avaliar a homogeneidade dos filmes sob as malhas de diferentes aberturas, os monólitos de malha foram recobertos com 2 mg.cm<sup>-2</sup> e foram avaliados por MEV. As imagens das superfícies recobertas estão apresentadas na Figura 35.

Figuras 35 – Imagens de MEV para superfícies das malhas de latão calcinado revestidas com 2 mg.cm<sup>-2</sup> de XC/NC/ZnO: a) M40, b) M60 e c) M80

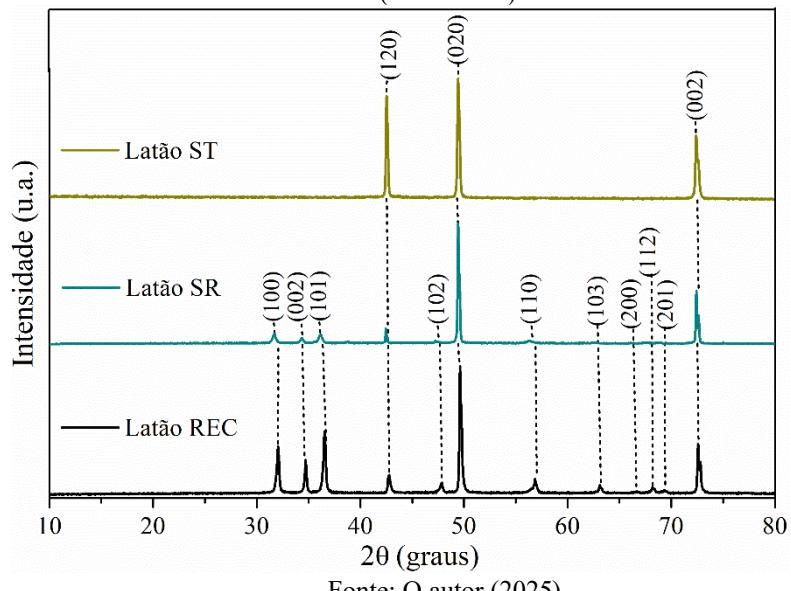


Fonte: O autor (2025).

Ao observar as imagens de MEV apresentados na Figura 35, nota-se que as superfícies das malhas foram totalmente recobertas independente de sua abertura. É notório também que suas aberturas não são obstruídas após o recobrimento. São observados filmes moderadamente homogêneos com acúmulo de photocatalisador em algumas regiões, principalmente nas interseções dos fios das malhas. De acordo com Trindade e seus colaboradores (2018), esse tipo de acúmulo é característico de revestimentos sobre superfícies com cantos e bordas, obtidos pela técnica de *washcoating*.

A estrutura cristalina da superfície do latão sem tratamento térmico (Latão ST), calcinado sem recobrimento (Latão SR) e calcinado recoberto com  $2 \text{ mg.cm}^{-2}$  do composto XC/NC/ZnO (Latão REC), foi avaliada por meio da análise de DRX. Os difratogramas obtidos são apresentados na Figura 36.

Figura 36 – Difratogramas da superfície do latão sem tratamento térmico (Latão ST), latão calcinado sem recobrimento (Latão SR) e latão calcinado recoberto com  $2 \text{ mg.cm}^{-2}$  do composto XC/NC/ZnO (Latão REC)



Fonte: O autor (2025).

Ao observar o difratograma do latão sem tratamento térmico na Figura 36, percebe-se a presença de picos com difrações  $2\theta$  em  $42,6^\circ$ ,  $49,4^\circ$  e  $72,4^\circ$ , correspondentes aos planos cristalinos  $(1\ 2\ 0)$ ,  $(0\ 2\ 0)$  e  $(0\ 0\ 2)$ , respectivamente. Esses picos estão relacionados à liga Zn/Cu, de acordo com a ficha cristalográfica de nº 240665 do ICSD.

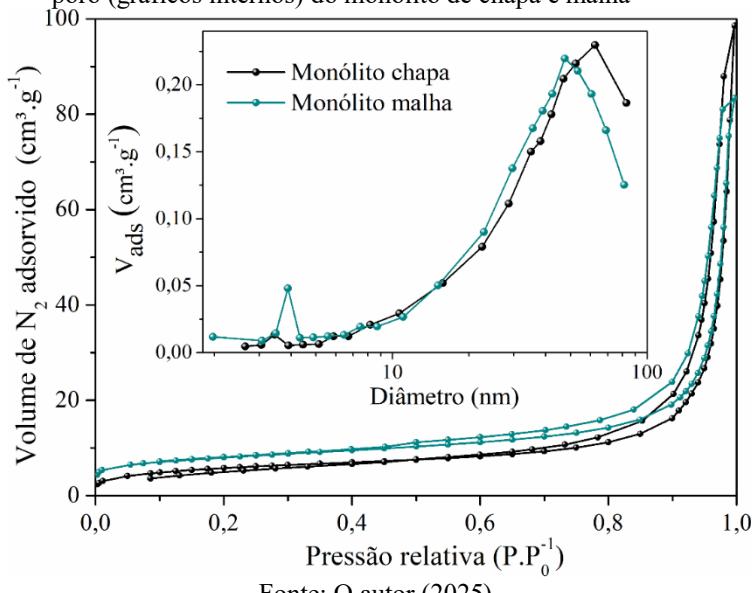
Na amostra do latão calcinado a  $500\ ^\circ\text{C}$  sem recobrimento (Latão SR) é possível observar a presença de picos relacionados com a fase wurtzita do ZnO. A presença desses picos na amostra calcinada evidencia a formação do óxido na superfície do latão durante o tratamento

térmico em altas temperatura. Isso também foi observado e relatado em outros trabalhos (Mohammadzadeh *et al.*, 2019; Oliveira *et al.*, 2021a; Silva *et al.*, 2022a, 2022b, 2024).

A amostra Latão REC, apresenta em seu difratograma os picos referentes ao XC/NC/ZnO. Isso sugere que o processo de recobrimento pela técnica de *washcoating* não afetou a estrutura cristalina do photocatalisador. Nessa referida amostra é possível observar também a presença dos picos relacionados à liga Zn-Cu. A presença destes picos na amostra revestida indica que os raios X penetram no filme photocatalítico, atingindo o latão.

Na Figura 37 são apresentadas as isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> (gráficos externos) e a distribuição do tamanho dos poros (gráficos internos) do photocatalisador immobilizado em monólitos de chapa e malha de latão.

Figura 37 – Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> (gráficos externos) e distribuição do tamanho de poro (gráficos internos) do monólito de chapa e malha



Fonte: O autor (2025).

Ao observar as isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> apresentadas na Figura 37 e compará-las com a classificação da União Internacional de química Pura e Aplicada (IUPAC), nota-se que todas elas podem ser classificadas como isotermas do tipo IV e apresentam histereses do tipo H3 (Rahman *et al.*, 2021).

Com base nos dados das isotermas de adsorção e dessorção da Figura 37, foram calculadas as propriedades texturais dos materiais, cujo resultados estão apresentados na Tabela 15. As áreas superficiais pelo método de Brunauer-Emmet-Teller (BET), o tamanho médio e o volume total de poros pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

Tabela 15 - Parâmetros texturais obtidos para os monólitos de chapa e malha recobertos com o composto XC/NC/ZnO

<b>Amostra</b>	<b>Área superficial (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Diâmetro de poro (nm)</b>	<b>Volume de poro (cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>
Monólito chapa	21	28,6	0,133
Monólito malha	28	19,3	0,125

Fonte: O autor (2025).

Na Tabela 15 é possível perceber que os catalisadores imobilizados em monólitos de chapa e malha de latão apresentaram áreas superficiais de  $21\text{ e }28\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , respectivamente, sendo semelhantes à área do composto ternário ( $24\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ). Isso revela que a imobilização do photocatalisador não afetou a área de sua superfície. Por outro lado, o processo de imobilização acarretou um aumento do volume e do diâmetro médio dos poros nas duas estruturas. Isso pode ser devido a aglomeração das partículas após o recobrimento que resultou na formação de novos poros de maior diâmetro (Ma *et al.*, 2023).

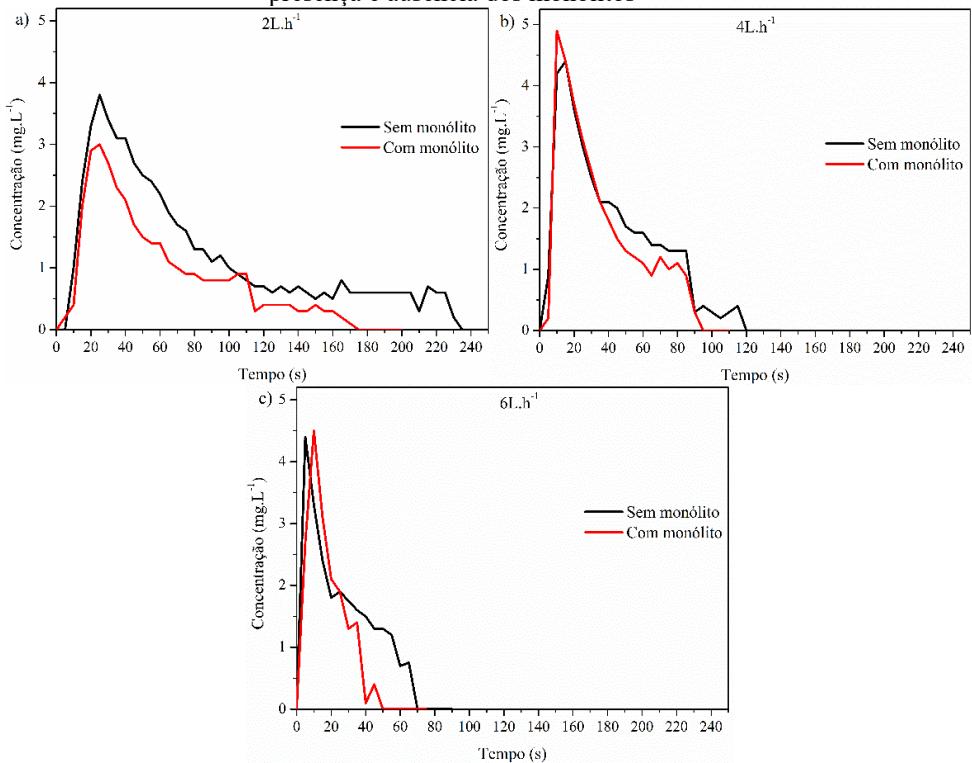
#### 4.8 ESTUDO HIDRODINÂMICO DO FOTORREATOR

O comportamento dos corantes ao longo do fotorreator foi avaliado por meio do estudo hidrodinâmico. O estudo foi realizado nas 3 vazões ( $2, 4$  e  $6\text{ L.h}^{-1}$ ), na ausência e na presença do monólito. Neste último foi utilizado o monólito de chapa de  $3\text{ cm}$  com abertura R4 (A30-R4). Na Figura 38 é apresentada a variação da concentração do traçador na saída do reator em função do tempo para as vazões estudadas.

Foi realizada a adimensionalização das curvas apresentadas na Figura 38. Para isto foram utilizadas as Equações 34 e 35, apresentadas no item 3.7.1. As curvas adimensionalizadas são apresentadas na Figura 39.

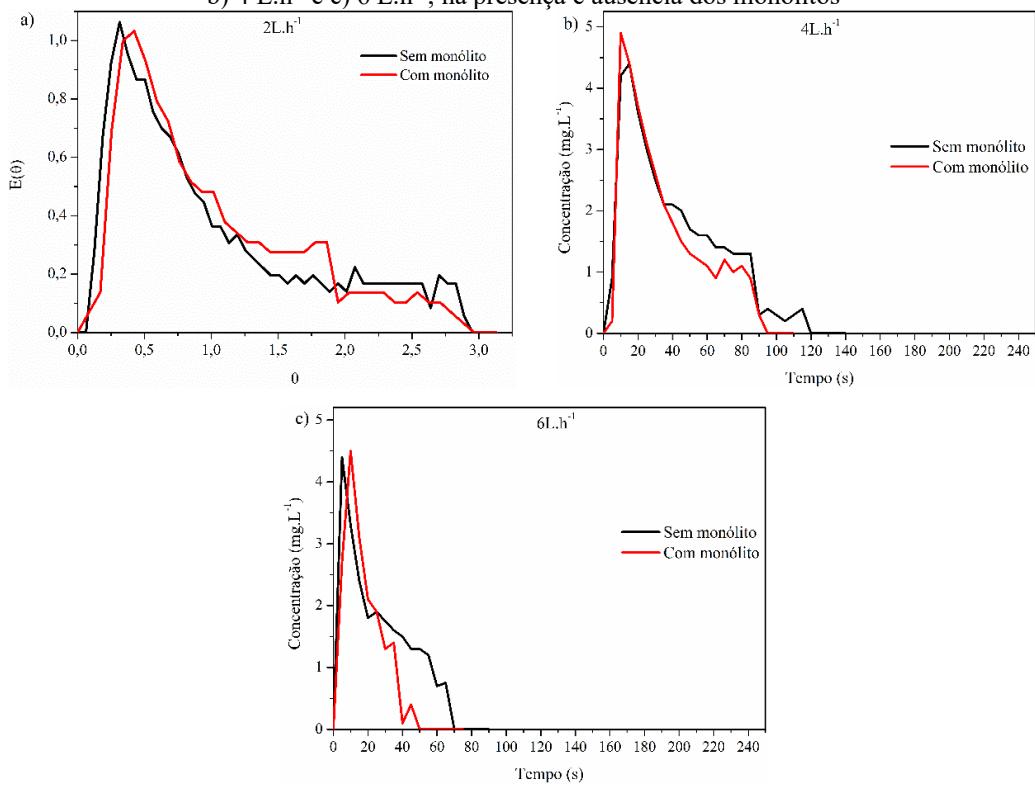
Pela análise qualitativa das curvas apresentadas nas Figuras 38 e 39 observa-se que as distribuições apresentam caudas. Isso pode ser indicativo da presença de algum ponto de retromistura ou volumes mortos dentro do reator, que são induzidos pela dispersão axial (Sans *et al.*, 2012; Bogaert; Mhemdi; Vorobiev, 2020). Este efeito é mais pronunciado ao empregar vazões mais baixas, como ilustrado na Figura 38, onde o aumento da vazão resulta na diminuição do comprimento da cauda da curva.

Figura 38 - Comportamento do pulso de corante RB5 ao longo do tempo no fotorreator contínuo com reciclo na presença e ausência dos monólitos, para as vazões: a) 2 L.h<sup>-1</sup>, b) 4 L.h<sup>-1</sup> e c) 6 L.h<sup>-1</sup>, na presença e ausência dos monólitos



Fonte: O autor (2025).

Figura 39 - Função tempo de residência obtida para os pulsos de corante RB5 para as vazões: a) 2 L.h<sup>-1</sup>, b) 4 L.h<sup>-1</sup> e c) 6 L.h<sup>-1</sup>, na presença e ausência dos monólitos



Fonte: O autor (2025).

Também é perceptível, ao analisar a Figura 38, que a presença do monólito reduz o comprimento das caudas das curvas em todas as vazões. Esse efeito demonstra que os monólitos contribuem para a diminuição da dispersão axial, um aspecto desejável em projetos de reatores com microcanais (Aubin *et al.*, 2009). Além disso, observa-se que com os monólitos não há presença de picos duplos, que indicariam a presença de caminhos preferenciais ao longo do reator (Levenspiel, 1999). Dessa forma, o fluído a ser tratado é distribuído homogeneamente por todos os canais do monólito de latão independente da taxa de fluxo utilizada. Isso indica que cada canal foi completamente preenchido com líquido, eliminando preferências de caminho.

Com base nos dados obtidos e utilizando as Equações 31 a 38, conforme apresentado na seção 3.7.1, foi elaborada a Tabela 16, que disponibiliza os seguintes parâmetros: tempo médio de residência, tempo de residência total, variância e número de Peclet (Pe). Esses valores foram calculados para as distintas vazões investigadas, tanto nos sistemas com monólito quanto nos sistemas sem monólito.

Tabela 16 - Parâmetros hidrodinâmicos do fotorreator

Vazão (L·h <sup>-1</sup> )	Sistema	$\bar{t}$ (s)	$t_{total}$ (min)	$\sigma^2$	$\sigma_\theta^2$	Pe
2	Sem monólito	79,6	41,7	3483,8	0,55	1,15
	Com monólito	59,0	30,9	1520,5	0,44	1,28
4	Sem monólito	40,4	41,7	713,0	0,44	1,28
	Com monólito	34,5	36,5	502,9	0,41	1,31
6	Sem monólito	28,5	44,8	367,7	0,45	1,26
	Com monólito	17,4	27,3	102,8	0,34	1,42

Fonte: O autor (2025).

Ao analisar os dados apresentados na Tabela 16, destaca-se que a presença do monólito resulta em uma redução do tempo médio de residência em todas as vazões estudadas. Isso pode ser atribuído ao fato de que o monólito ocupa parte do volume total do fotorreator, diminuindo o espaço disponível para a circulação dos reagentes. Além disso, observa-se que, à medida que a vazão aumenta, o tempo médio de residência tende a diminuir, haja visto que, vazões mais elevadas indicam uma passagem mais rápida dos reagentes pelo sistema (fotorreator + monólito). Em relação ao tempo de residência total durante o período de 5 h e 30 min de reação nos sistemas sem monólito, nota-se uma tendência inversa. Nas vazões mais altas, o tempo total de residência é maior, devido ao maior número de passes dos reagentes pelo sistema.

No entanto, com a presença do monólito, para uma vazão de  $2 \text{ L.h}^{-1}$ , o sistema apresentou o maior tempo total de residência em comparação com as demais vazões. Esse comportamento pode estar associado a interações entre o monólito e a vazão, que influenciam a retenção dos reagentes no sistema. Essa observação é corroborada pelo aumento no número adimensional de Peclet na presença do monólito. O número de Peclet (Pe) é inversamente proporcional à difusão axial, o que significa que quanto maior o valor de Pe, menor é a dispersão axial.

Em resumo, a utilização de sistemas monolíticos resulta em uma menor dispersão axial e maior eficiência na retenção de reagentes, contribuindo para um desempenho aprimorado no processo de tratamento. Essas descobertas alinham-se com trabalhos anteriores na área (Aubin *et al.*, 2009) e destacam a relevância dos sistemas monolíticos em aplicações de engenharia química.

Os valores de número de Peclet encontrados na Tabela 16 podem ser considerados moderados ( $1 < \text{Pe} < 10$ ). Isto significa que há um equilíbrio entre a advecção e a difusão, o que permite uma boa interação entre reagentes e a fina camada de catalisador depositada no substrato. Logo, um número de Peclet muito baixo ( $\text{Pe} \ll 1$ ), indica uma difusão insuficiente de reagentes para a superfície catalítica, limitando a taxa de reação, enquanto, um número de Peclet muito alto ( $\text{Pe} \gg 1$ ), representa uma alta influência da advecção que pode impedir a interação entre os reagentes e o catalisador (Myachin *et al.*, 2023).

Outro parâmetro importante em processo que apresentam escoamento é o número adimensional de Reynolds (Re). Ele descreve o regime do fluxo em um sistema e é usado para caracterizar o comportamento do fluido no escoamento, mais especificamente, neste trabalho, em reatores de microcanais (Raji *et al.*, 2023). Os números de Reynolds (Re) foram calculados com base nas vazões investigadas, além da viscosidade da água e do diâmetro hidráulico do monólito, como exibido na Tabela 17.

Tabela 17 - Números de Reynolds nos monólitos de latão (continua)

Estrutura	Vazão ( $\text{L.h}^{-1}$ )	Número de Reynolds
A30-R4	2	1,39
A30-R4	4	2,89
A30-R4	6	4,29
A30-R3	4	2,40
A30-R2	4	1,45
A30-R1	4	1,28

Tabela 17 - Números de Reynolds nos monólitos de latão (continuação)

Estrutura	Vazão ( $L.h^{-1}$ )	Número de Reynolds
M40-R4	4	4,79
M60-R4	4	3,49
M80-R4	4	3,00
M80-R3	4	2,27
M80-R2	4	1,54
M80-R1	4	1,37

Fonte: O autor (2025).

Os dados apresentados na Tabela 17 mostram que o fluido escoa em regime laminar ( $Re < 2400$ ) nos canais do monólito, desta forma, as forças viscosas são dominantes sobre as forças de inercia. Neste tipo de regime, a trajetória do fluido é bem definida e as misturas são limitadas pela difusão (Camargo *et al.*, 2016; Balasuriya, 2015). Números de Reynolds e baixos, como os encontrados na Tabela 19, também foram encontrados por outros autores ao utilizar reatores de microcanais (Cantu-Perez; Barrass; Gavriilidis, 2010; Vikhansky, 2011; Ehrfeld; Hessel; Lowe, 2000). A exemplo de Vikhansky (2011), que fez uma abordagem numérica da análise da distribuição do tempo de residência em microcanais e ao calcular o número de Re encontrou valor próximo a  $10^2$ .

Observa-se na Tabela 19 que o número de Re aumenta proporcionalmente com a abertura dos canais, devido ao aumento do diâmetro hidráulico. Desta forma, os monólitos com aberturas R4 apresentaram um Re maior. Quando se compara os resultados dos monólitos de chapa com os de malhas, é observado que, na presença desses últimos, são obtidos números de Re maiores. Este aumento está relacionado à passagem do fluídos pelos espaços vazios entre os fios das malhas. Por fim, comprando os resultados de Re para os monólitos M40-R4, M60-R4 e M80-R4, observa-se que quanto maior a abertura das malhas, maior é o Re, devido ao maior diâmetro hidráulico e velocidade do fluído no monólito M40-R4.

Após a realização do estudo hidrodinâmico do reator contínuo com reciclo nas diferentes vazões, na presença e ausência dos monólitos, iniciou-se o estudo da atividade photocatalítica das estruturas recobertas com XC/NC/ZnO.

#### 4.9 AVALIAÇÃO FOTOCATALÍTICA DOS SISTEMAS MONOLÍTICOS EM REATOR CONTÍNUO COM RECICLO

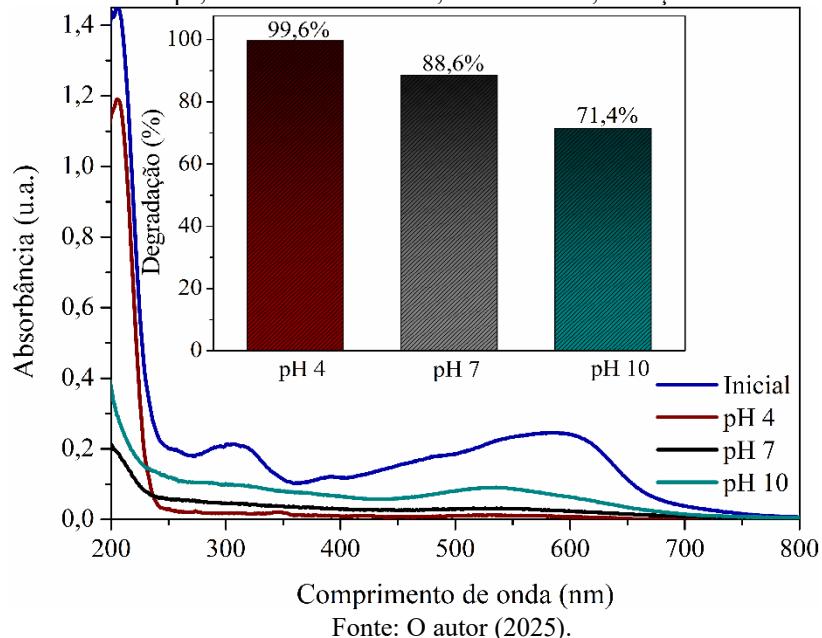
Nesta seção são apresentados os resultados referentes à avaliação fotocatalítica realizada no reator contínuo com reciclo com os monólitos de latão recobertos com o catalisador XC/NC/ZnO.

#### 4.9.1 Efeito do pH do meio

O pH do meio é uma variável importante que influencia na eficiência dos processos photocatalíticos. Ele interfere diretamente na adsorção do contaminante na superfície do catalisador, na produção de hidroxila e nas cargas superficiais do catalisador e no estado iônico dos corantes (Ammari *et al.*, 2020).

Dessa forma, realizou-se o estudo desse parâmetro por meio de testes com os monólitos A30-R4 recobertos com  $2 \text{ mg.cm}^{-2}$  do catalisador XC/NC/ZnO, que foram utilizados para degradar 350 mL da mistura de 15  $\text{mg.L}^{-1}$  dos corantes RB5, PD22 e VD83 em três pH diferentes (4, 7 e 10). Os resultados da eficiência de cada ensaio foram determinados com base no percentual de degradação e através de análise de varredura espectral, como apresentado na Figura 40.

Figura 40 - Efeito do pH na degradação da mistura de corantes têxteis via fotocatálise heterogênea. Condições: catalisador: XC/NC/ZnO; relação mássica:  $2 \text{ mg.cm}^{-2}$ ; altura do monólito: 3,0 cm; tipo de substrato: chapa; abertura do canal: R4; vazão:  $4\text{L.h}^{-1}$ ; radiação: solar artificial



Fonte: O autor (2025).

Com base nos espectros e nos percentuais de degradação apresentados na Figura 40, observa-se que o pH 4 apresentou melhor resultado. Nesse pH foi observada uma redução,

quase que total dos picos característicos da mistura de corantes após 5 h e 30 min de reação. Além disso, foi obtida uma degradação de 99,6%, nesse pH, sendo maior que as obtidas em pH 7 e pH 10, que foram 88,6% e 71,4%, respectivamente. Os resultados obtidos podem estar diretamente relacionados ao ponto de carga zero (PCZ) do material XC/NC/ZnO, o qual se aproxima de um valor de pH 6, mostrado no item 4.5 (Figura 26). Essa característica é indicativa de como a superfície do material se comporta em relação à carga elétrica em função do pH. Em pH abaixo do PCZ, a superfície do material apresenta cargas positivas, enquanto em pH acima do PCZ, a superfície se torna carregada negativamente (Salgado; Valentini, 2019). É importante observar que os corantes que compõem a mistura são todos aniónicos o que pode justificar o melhor resultado em pH 4 (Al-Shaeli *et al.*, 2024).

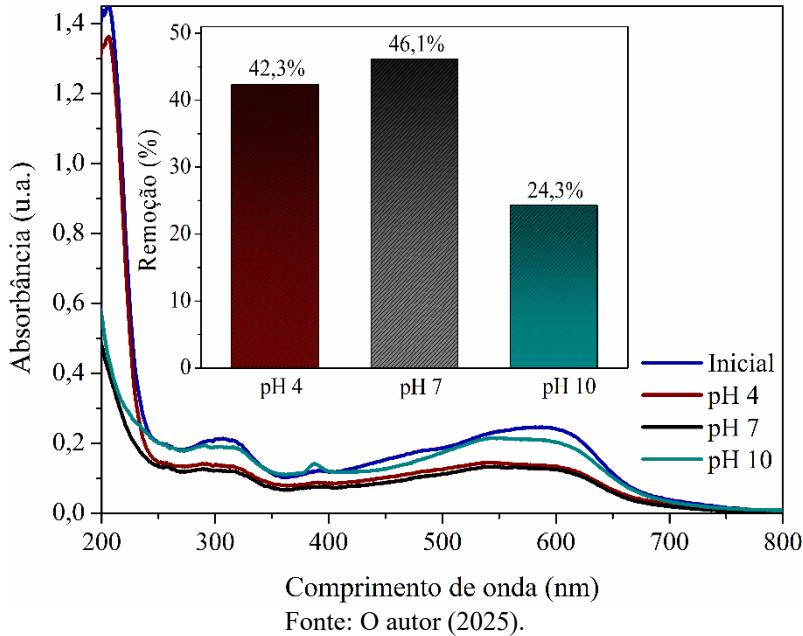
No pH 4, isso resulta em uma forte atração eletrostática entre as cargas positivas presentes na superfície do catalisador e as cargas negativas presentes nas moléculas dos corantes da mistura. Esse fenômeno intensifica a adsorção dos contaminantes na superfície do catalisador, contribuindo para o processo fotocatalítico. Por outro lado, ao aumentar o pH para 10, observa-se uma mudança no comportamento. Nesse ponto, ocorre uma repulsão eletrostática devido às cargas negativas presentes tanto na superfície do catalisador quanto nos corantes da mistura, o que influencia negativamente o processo fotocatalítico.

Esse comportamento também foi observado por outros pesquisadores ao estudar o efeito do pH do meio na degradação de corantes aniónicos (Siahpoosh; Soleimani, 2017; Machrouhi *et al.*, 2023; Bezu; Tadesse; Diaz, 2024). A exemplo de Machrouhi e colaboradores (2023) que sintetizaram óxido de zinco/carvão ativado ( $\text{pH}_{\text{pcz}} = 7,43$ ) e avaliaram sua eficiência na degradação do corante laranja de metila em diferentes níveis de pH (3,5, 7,5 e 9,5). As taxas de degradação foram de aproximadamente 60%, 50% e 30% em pH 3,5, 7,5 e 9,5, respectivamente.

Bezu, Tadesse e Diaz (2024) usaram um compósito  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  suportado por zeólita natural ( $\text{pH}_{\text{pcz}} = 8,0$ ) para degradar o corante laranja de metila em diferentes níveis de pH (2, 4, 6, 8 e 10). Os autores também observaram maior degradação em pH 4 (83,6%) e menor degradação em pH 10 (67,9%) após 3 h de irradiação.

O efeito da atração eletrostática pode ser observado também ao analisar a influência da adsorção nos 3 pH, cujo resultado é apresentado na Figura 41.

Figura 41 – Efeito do pH na remoção do corante na ausência de radiação (Adsorção). Condições: catalisador: XC/NC/ZnO; relação mássica: 2 mg.cm<sup>-2</sup>; altura do monólito: 3,0 cm; abertura do canal: R4; tipo de substrato: chapa; vazão: 4L.h<sup>-1</sup>



Fonte: O autor (2025).

Pode-se verificar na Figura 41 que a adsorção foi maior nos pH 4 e 7, devido à forte interação eletrostática citada anteriormente. O monólito recoberto com XC/NC/ZnO adsorveu significativamente as moléculas de corantes, com remoções acima de 40% nos pH 4 e 7. Observa-se que apesar de no pH 7 ter sido obtida uma remoção semelhante à do pH 4, neste foi obtida eficiência photocatalítica superior. Os resultados obtidos por Sousa e seus colaboradores (2020), sugerem que a presença do xerogel de carbono pode ter influenciado neste resultado devido a maior área superficial atribuída, como pode ser observado na Tabela 12.

Para avaliar a influência da fotólise nos 3 pH estudados foram realizados testes na ausência do monólito. Pode-se ser observado que a mistura de corantes não sofreu degradação por fotólise nos 3 pH estudados, o que mostra resistência dos corantes a sofrer fotólise direta. Logo o seu efeito na degradação pode ser desprezado durante a reação photocatalítica. Isto também pode ser observado por outros autores ao estudarem o efeito da fotólise na degradação de corantes (Pingmuang *et al.*, 2017; Chandrabose *et al.*, 2021).

Com o objetivo de verificar a possível lixiviação dos metais da liga de latão após a reação photocatalítica, realizou-se a análise das concentrações de Zn e Cu nas soluções residuais por meio de espectrometria de absorção atômica de chama. Na análise, não foi detectada a presença de Cu em nenhum dos três valores de pH investigados. Quanto ao Zn, foram registradas concentrações de 1,7, 1,8 e 0,2 mg.L<sup>-1</sup> para os valores de pH 4, 7 e 10,

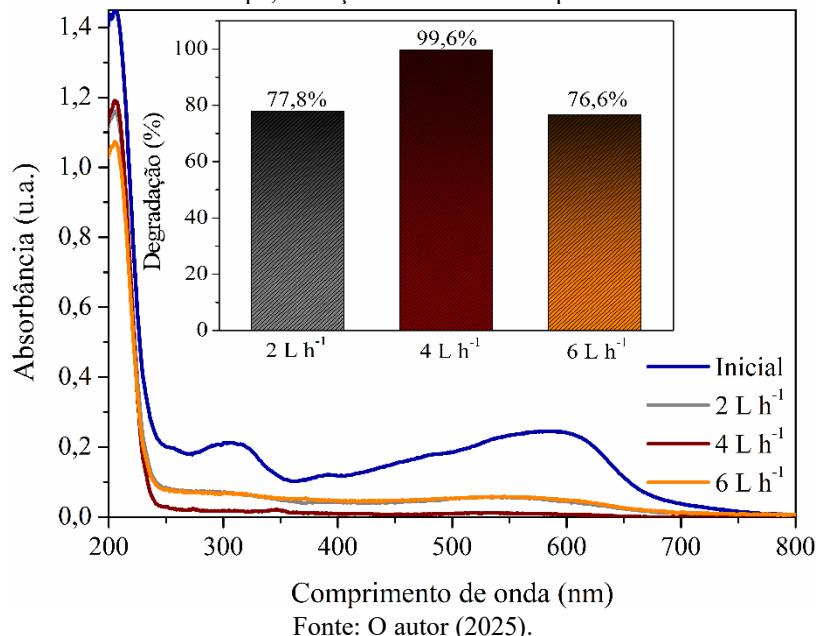
respectivamente. É importante ressaltar que essas concentrações estão abaixo dos limites estabelecidos pela legislação brasileira, que é de  $5 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Dessa forma, com base nos resultados apresentados, optou-se por prosseguir com o pH 4 para a continuação do trabalho. Após a seleção deste pH, deram-se início aos testes destinados a avaliar o impacto da vazão de reciclo na atividade fotocatalítica.

#### 4.9.2 Influência da vazão de reciclo

O estudo da influência da vazão de reciclo da solução é um parâmetro importante e essencial nos processos fotocatalíticos contínuos. Pois, é uma variável que interfere no tempo de contato entre o contaminante e o photocatalisador (Redha *et al.*, 2020). Dessa forma, realizaram-se os testes fotocatalíticos estudando 3 vazões diferentes ( $2; 4$  e  $6 \text{ L.h}^{-1}$ ) com monólitos A30-R4 recobertos com  $2\text{mg.cm}^{-2}$  de XC/NC/ZnO no meio com pH 4. Na Figura 42 são apresentados os resultados dos testes com as diferentes vazões.

Figura 42 - Efeito da vazão de reciclo na atividade fotocatalítica. Condições: catalisador: XC/NC/ZnO; relação mássica:  $2 \text{ mg.cm}^{-2}$ ; altura do monólito: 3,0 cm; abertura do canal: R4; tipo de substrato: chapa; radiação: solar artificial e pH do meio: 4



Fonte: O autor (2025).

Ao analisar a Figura 42 é observado que o resultado obtido utilizando a vazão de  $2 \text{ L.h}^{-1}$  é semelhante ao da vazão  $6 \text{ L.h}^{-1}$ . Isso pode estar relacionado com a compensação entre o tempo de residência médio e o número de passo (número de vezes que o corante passa pelo

catalisador) em cada uma da vazão (Camacho-Muñoz *et al.*, 2020). Essa compensação resulta em tempos de contato semelhantes ao final das 5 h e 30 min de reação.

Com a vazão de 2 L.h<sup>-1</sup>, observa-se um aumento no tempo médio de residência da solução no reator, conforme apresentado na Tabela 20. Entretanto, nesse cenário, a solução percorre o fotorreator menos vezes. Por outro lado, ao optar pela vazão de 6 L.h<sup>-1</sup>, o tempo médio de residência diminui, mas a solução passa pelo catalisador um maior número de vezes. Essa dinâmica ajuda a explicar a similaridade dos resultados obtidos. Observa-se que ao utilizar uma vazão de 4 L.h<sup>-1</sup>, ocorreu uma degradação quase completa da mistura de corantes. Esse fenômeno pode ser atribuído ao fato de que, nessa vazão, foi alcançado o maior tempo de residência total.

Em outras palavras, durante a reação fotocatalítica, as moléculas dos corantes permaneceram em contato com a superfície do catalisador por um intervalo de tempo consideravelmente maior, aproximadamente 36,05 minutos. Em contrapartida, nas vazões de 2 e 6 L.h<sup>-1</sup>, os tempos de contato foram de 30,9 e 27,3 minutos, respectivamente. Portanto, optou-se por prosseguir com a vazão de 4 L.h<sup>-1</sup>, uma vez que ela resultou na maior eficiência de degradação da mistura de corantes.

#### **4.9.3 Efeito da massa imobilizada na superfície do monólito**

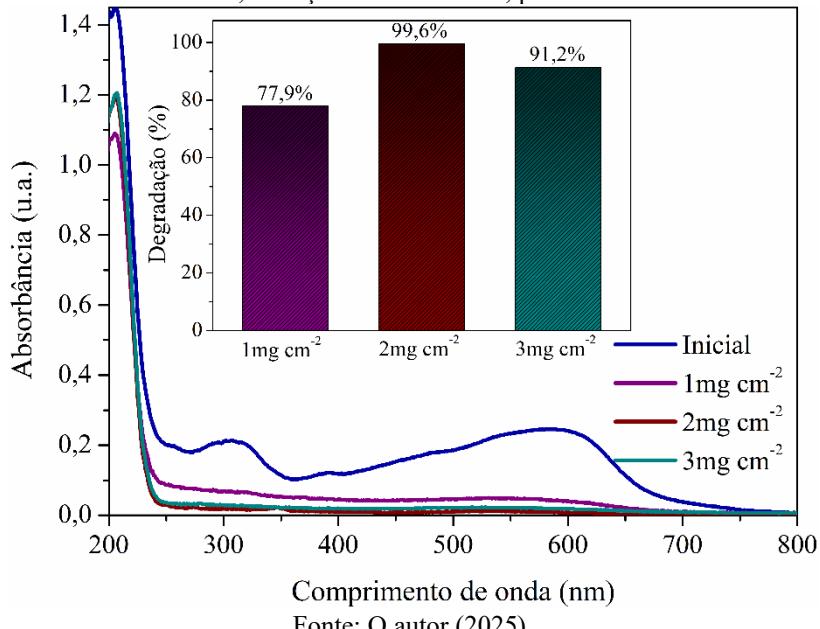
Para estudar o efeito da massa de catalisador imobilizada na superfície dos monólitos de latão, realizou-se testes com monólitos A30-R4 recobertos com as relações mássicas de 1; 2 e 3 mg.cm<sup>-2</sup>. Os resultados desse estudo são apresentados na Figura 43.

A Figura 43 mostra que o aumento da massa depositada de 1 para 2 mg cm<sup>-2</sup> resulta em um aumento de 21% na eficiência fotocatalítica. No entanto, quando a massa foi aumentada de 1 para 3 mg cm<sup>-2</sup>, o aumento da eficiência foi menor, de 13%. Estes resultados sugerem que o aumento na disponibilidade de sítios ativos para reações fotocatalíticas está relacionado ao aumento da massa do catalisador, o que é consistente com os resultados de estudos anteriores (Oliveira *et al.*, 2020).

Quando a relação mássica foi aumentada de 2 para 3 mg cm<sup>-2</sup>, um efeito inverso foi observado com uma diminuição de aproximadamente 8% na eficiência fotocatalítica. Essa variação pode estar relacionada ao número de camadas de catalisador na superfície do monólito. A fotocatálise é um processo de superfície; portanto, a presença de uma primeira camada de catalisador é necessária para atingir a eficiência máxima. Apenas as camadas mais externas do

catalisador interagem com os fótons da fonte de radiação e participam do processo photocatalítico, enquanto as camadas internas não desempenham um papel significativo.

Figura 43 – Efeito da massa de catalisador imobilizada na atividade photocatalítica dos monólitos de latão. Condições: catalisador: XC/NC/ZnO; altura do monólito: 3,0 cm; tipo de substrato: chapa; abertura do canal: R4; radiação: solar artificial; pH do meio: 4 e vazão de 4 L.h<sup>-1</sup>.



Fonte: O autor (2025).

É plausível supor que o uso de uma razão de massa de  $1 \text{ mg cm}^{-2}$  pode ter sido insuficiente para cobrir completamente a superfície do monólito, resultando em áreas não revestidas com o catalisador, como observado nas imagens de MEV na Figura 34. Ao aumentar a razão de massa para  $2 \text{ mg cm}^{-2}$ , todo o latão foi coberto uniformemente, formando uma monocamada do photocatalisador. No entanto, em uma razão de massa de  $3 \text{ mg cm}^{-2}$ , aglomerados de catalisador provavelmente ocorreram além da monocamada, o que pode ter dificultado a ativação de todo o material depositado (Silva *et al.*, 2022a).

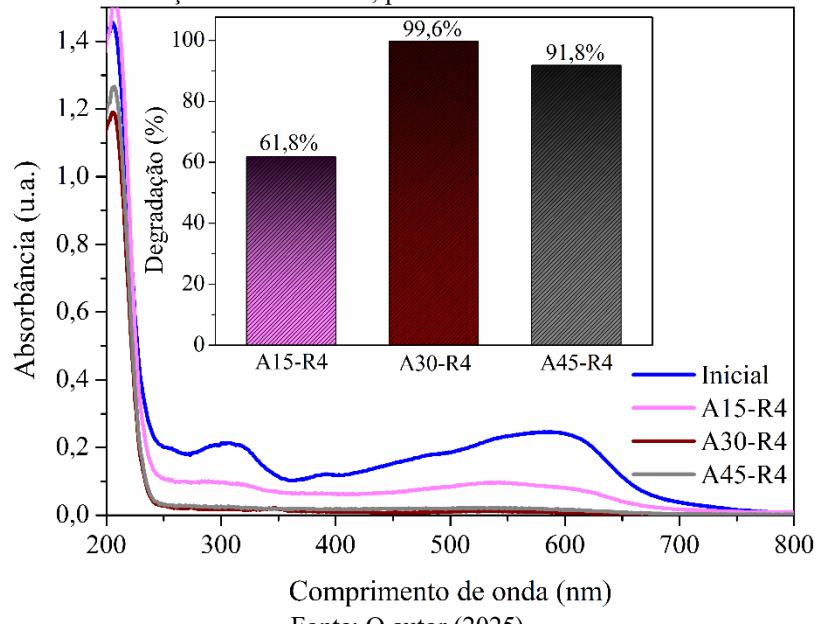
Além disso, de acordo com Marcello *et al.*, (2020), filmes mais finos podem apresentar maior dificuldade na transferência de cargas fotogeradas, levando a uma maior taxa de recombinação. Filmes com excesso de catalisador podem apresentar maior opacidade, o que limita a difração da radiação e leva à difusão de espécies portadoras de carga. Isso pode limitar a mobilidade das cargas geradas pelas camadas mais profundas, se ativadas, impedindo-as de atingir a superfície do filme photocatalítico. Portanto, segundo os autores, uma quantidade ideal de catalisador imobilizado é necessária para obter melhores resultados.

Considerando os resultados observados, a razão de massa selecionada para continuar o trabalho foi de  $2 \text{ mg cm}^{-2}$ .

#### 4.9.4 Efeito da altura do monólito

Uma abordagem para aumentar a massa de catalisador imobilizada na superfície dos monólitos, sem a necessidade de adicionar mais camadas, envolve o aumento da área superficial da estrutura, que pode ser alcançado variando a altura do monólito. Entretanto, é importante destacar que essa estratégia afeta a passagem de luz pelos canais da estrutura. Portanto, realizou-se testes photocatalíticos com monólitos de diferentes alturas, a saber, 1,5 cm (A15-R4), 3,0 cm (A30-R4) e 4,5 cm (A45-R4), mantendo a relação mássica definida anteriormente, 2 mg cm<sup>-2</sup>, conforme ilustrados na Figura 44.

Figura 44 – Efeito da altura dos monólitos de latão na atividade photocatalítica. Condições: Condições: catalisador: XC/NC/ZnO; relação mássica: 2 mg.cm<sup>-2</sup>; tipo de substrato: chapa; abertura do canal: R4; radiação: solar artificial, pH do meio: 4 e vazão: 4L.h<sup>-1</sup>



Fonte: O autor (2025).

Os resultados apresentados na Figura 44 mostram que foram obtidas degradações de 61,8; 99,6 e 91,8% utilizando monólitos de 1,5; 3,0 e 4,5 cm de altura, respectivamente. A degradação menor ao utilizar-se o A15-R4 pode estar relacionada à baixa quantidade de catalisador imobilizada e consequentemente há menos sítios ativos. Com o aumento da altura do monólito de 1,5 cm para 3,0 cm e 4,5 cm, há uma massa maior de catalisador e como resultado obteve-se um aumento na eficiência de 37,8% e 30%, respectivamente.

Porém, observa-se que aumentar a altura do monólito de 3,0 para 4,5 cm levou a uma diminuição da eficiência photocatalítica. Este resultado pode indicar que não há uma penetração eficiente da radiação pelos canais do monólito de 4,5 cm de altura. Sendo parte dela absorvida

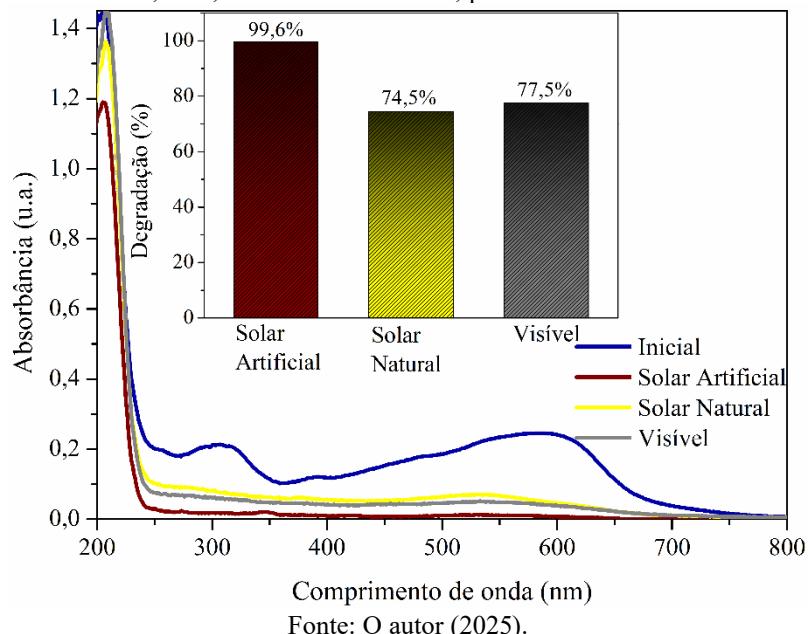
pelas paredes dos canais nas regiões mais próximas do topo do reator. Esse fenômeno também foi observado por Ribeiro e colaboradores (2020) ao utilizar monólitos de PET de diferentes alturas revestidos com TiO<sub>2</sub> para degradar RB5.

Segundo Ray e Beenackers (1998) em uma ampliação de reator com microcanais é necessário considerar a reflexão dos raios de luz por sua parede. Essa reflexão é influenciada pelo comprimento do reator e pelo ângulo de incidência. Ela pode influenciar na fotodegradação devido à má distribuição da luz para as partículas do catalisador imobilizado e partículas mais afastadas podem não receber a quantidade de fóton necessária para sua ativação.

#### 4.9.5 Ação do tipo de radiação

Para verificar a eficácia do sistema photocatalítico com relação às diversas fontes de radiação, foram conduzidos testes empregando radiação solar artificial, radiação solar natural e radiação visível. Os testes foram realizados utilizando monólitos A30-R4 recobertos com 2 mg.cm<sup>-2</sup> do catalisador XC/NC/ZnO em uma vazão de 4 L.h<sup>-1</sup>. Os resultados destas análises estão refletidos na Figura 45.

Figura 45 - Efeito do tipo de radiação visível, solar artificial e natural na atividade photocatalítica.  
Condições: catalisador: XC/NC/ZnO; relação mássica: 2 mg.cm<sup>-2</sup>; tipo de substrato: chapa; altura do monólito: 3,0 cm; abertura do canal: R4; pH do meio: 4 e vazão: 4L.h<sup>-1</sup>



Fonte: O autor (2025).

Observa-se pelos dados apresentados na Figura 45 que os monólitos revestidos com XC/NC/ZnO exibiram notável eficácia na faixa do espectro visível, com degradação superior a

77%. Esse resultado é particularmente interessante, considerando que a radiação visível representa aproximadamente 45% da radiação solar natural (Furukawa *et al.*, 2021).

No caso da radiação solar natural, observou-se uma eficiência ligeiramente inferior, de 74,5%. Essa diminuição pode ser atribuída à dificuldade de penetração da radiação nos canais do monólito devido às variações no ângulo de incidência da luz solar durante o processo. Ao contrário da radiação artificial, na qual a radiação incide em um ângulo muito próximo e fixo de 90° com os canais do monólito, os feixes de luz penetram ao longo de todo o comprimento dos canais do monólito (Ray 1999).

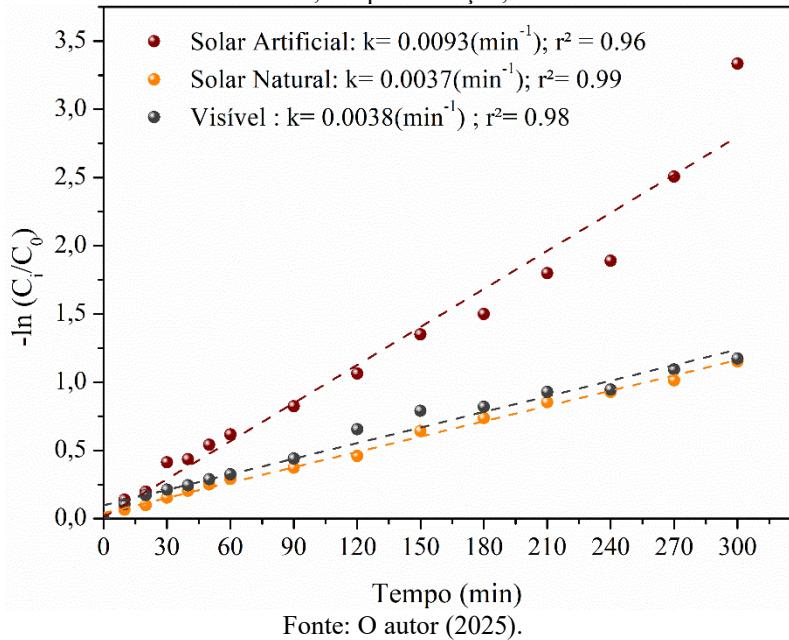
Outro fator que pode ter contribuído para a redução da eficiência durante a radiação natural é a variação da intensidade da radiação ao longo da reação fotocatalítica. Ao utilizar radiação solar artificial, a emissão da fração UV foi constante em  $\sim 50 \text{ W.cm}^{-2}$ , enquanto com radiação natural, foi observada uma emissão menor com variação ao longo da reação (média de  $30 \text{ W.m}^{-2}$ ). Além disso, durante o experimento, nuvens no céu foram observadas, resultando em flutuações na incidência de fôtons, possivelmente afetando a fotodegradação dos corantes. Portanto, seria prudente conduzir testes mais abrangentes em condições climáticas mais estáveis (Santana *et al.*, 2019).

Os resultados mostram a eficiência dos monólitos revestidos com XC/NC/ZnO contra diferentes tipos de radiação, com degradação superior a 99% e 77% para radiação solar artificial e natural, respectivamente, e superior a 74% para radiação visível. Esses resultados demonstram as vantagens dos sistemas monolíticos sobre outros sistemas de degradação de corantes.

Machrouhi *et al.*, (2023) sintetizaram óxido de zinco/carvão ativado e avaliaram sua eficiência na degradação do corante laranja de metila, obtendo 75% de degradação sob radiação UV. Oliveira *et al.*, (2024) imobilizaram heteroestruturas de Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/ZnO em placas de vidro e avaliaram sua eficiência fotocatalítica contra a degradação do corante azul de metileno; obtiveram 68,7% após 100 minutos sob radiação solar. Em um estudo anterior de Silva *et al.*, (2022a), ao imobilizar TiO<sub>2</sub>-P25 em monólitos de malha de latão e avaliar sua eficiência contra a degradação fotocatalítica de RB5, foram obtidas taxas de degradação de 97,6% e 67,5% contra radiação artificial e natural, respectivamente.

A cinética de fotodegradação da mistura de corantes diante os três tipos de radiação, foi analisada usando o modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) na Equação 36. Usando esse modelo, foi possível determinar a constante de velocidade (*k*) por regressão linear dos valores de  $-\ln(C_i/C_0)$  ao longo do tempo para as diferentes fontes de radiação estudadas. A Figura 46 mostra a cinética de degradação ao longo de 5 h sob radiação solar artificial, solar natural e visível.

Figura 46 - Cinética de fotodegradação da mistura de corantes sob diferentes fontes de radiação (solar artificial, solar natural e visível). Condições experimentais: catalisador, XC/NC/ZnO; razão de massa, 2 mg.cm<sup>-2</sup>; tipo de substrato: chapa; altura do monólito, 3,0 cm; abertura do canal: R4; pH 4; vazão, 4 L.h<sup>-1</sup>; tempo de reação, 5 h



Fonte: O autor (2025).

Os resultados apresentados na Figura 46 mostram que os dados de degradação sob irradiação das três fontes podem ser bem representados pelo modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood, com regressões lineares ( $R^2$ ) iguais a 0,96, 0,99 e 0,98 obtidas para a reação sob radiação solar artificial, solar natural e visível, respectivamente. Isso indica que a reação de fotodegradação da mistura segue uma cinética de pseudo-primeira ordem, conforme relatado em outros trabalhos na literatura (Belayachi *et al.*, 2019; El-Dossoki *et al.*, 2021; Oviedo *et al.*, 2024).

Com o modelo, foi possível determinar as constantes cinéticas usando a Equação 36 para cada condição, obtendo as constantes  $0,0093\text{ min}^{-1}$ ,  $0,0037\text{ min}^{-1}$  e  $0,0038\text{ min}^{-1}$  para o sistema sob radiação solar artificial, solar natural e radiação visível, respectivamente. Pode-se observar que a reação sob radiação solar artificial apresentou cinética de degradação quase três vezes mais rápida do que sob radiação natural e visível.

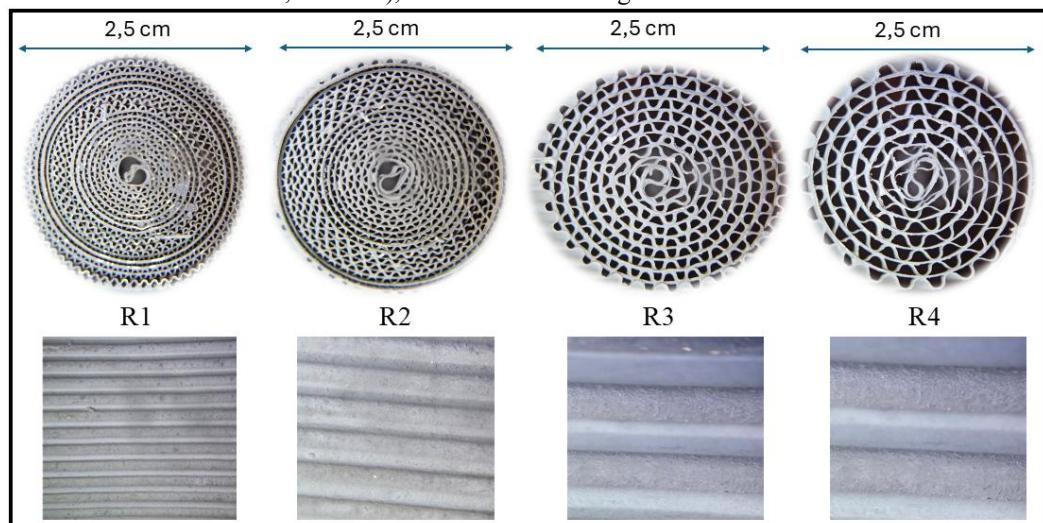
Isso corrobora o decaimento da concentração mostrado na Figura 45. A velocidade de reação reduzida ao usar radiação solar se deve às limitações discutidas na seção anterior. Esse efeito também foi observado por outros pesquisadores que estudaram a cinética da degradação do corante sob diferentes fontes de radiação (Khanna; Shetty, 2014; Taufik *et al.*, 2017).

A fim de melhorar a eficiência de degradação diante a radiação visível, realizou-se modificações nos suportes estruturados.

#### 4.9.6 Influência da abertura dos canais dos monólitos

Entre as modificações realizadas, está a variação do diâmetro dos canais utilizando as diferentes aberturas, R1, R2, R3 e R4. Na Figura 47 são apresentadas as imagens de microscopia ótica das estruturas monolíticas com as diferentes aberturas de canais, recobertas com  $2 \text{ mg.cm}^{-2}$  de XC/NC/ZnO.

Figura 47 - Imagens de microscopia ótica das estruturas monolíticas com diferentes aberturas (R1, R2, R3 e R4), recobertas com  $2 \text{ mg.cm}^{-2}$  de XC/NC/ZnO

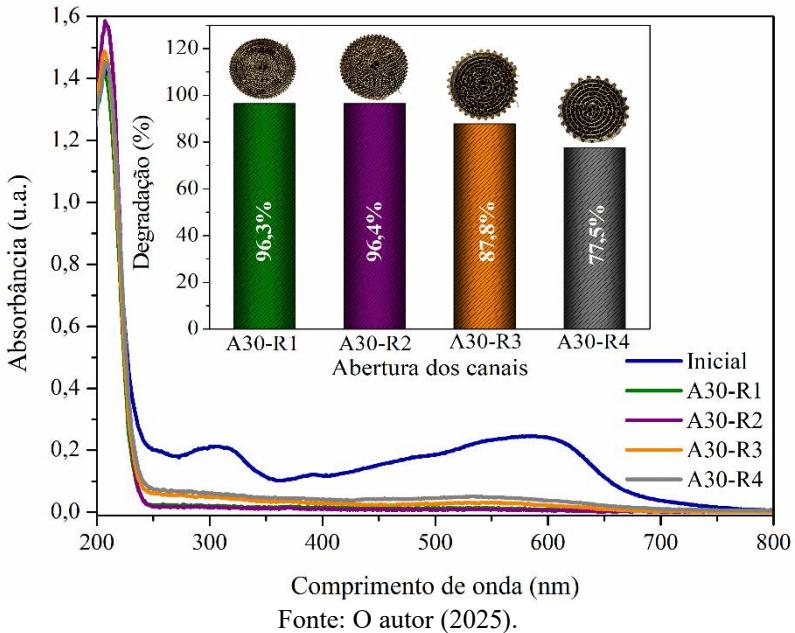


Fonte: O autor (2025).

Ao observar as microscopias da vista superior dos monólitos apresentadas na Figura 47, nota-se que não há obstruções significativas dos canais em nenhuma das aberturas. Isto permite a passagem da mistura de corante e da penetração da radiação pelos canais. Ao observar as vistas laterais, nas três aberturas observa-se uma boa distribuição da camada photocatalítica sobre a superfície dos monólitos. Isto confirmou que o processo de recobrimento pelo processo de *washcoating* foi adequado e satisfatório.

Na Figura 48 são apresentados os resultados do efeito da abertura dos canais na fotodegradação da mistura de corantes. Os testes foram realizados utilizando monólitos A30-R1, A30-R2, A30-R3 e A30-R4, recobertos com  $2 \text{ mg.cm}^{-2}$  de XC/NC/ZnO em pH4, sob radiação visível e vazão de  $4\text{L.h}^{-1}$

Figura 48 – Efeito da abertura dos canais em monólitos chapa (R1, R2, R3 e R4). Condições: catalisador: XC/NC/ZnO; razão de massa, 2 mg.cm<sup>-2</sup>; altura do monólito: 3,0 cm; tipo de substrato: chapa; radiação: visível; pH do meio: 4 e vazão de 4 L.h<sup>-1</sup>



Fonte: O autor (2025).

Os resultados apresentados na Figura 48, demonstram que a abertura dos canais dos monólitos tem influência significativa na eficiência do processo de fotodegradação da mistura de corantes. Os monólitos com canais mais estreitos (A30-R1 e A30-R2) apresentaram maiores eficiências photocatalíticas, com degradações acima de 96%. Enquanto as estruturas com canais mais abertos (A30-R3 e A30-R4) mostraram desempenho inferiores, com degradações de 87,8% e 77,5% para os monólitos A30-R3 e A30-R4, respectivamente. Quando comparados os resultados da abertura R1 com o R4, é observado uma redução na eficiência de aproximadamente 20%.

Os resultados podem estar associados a maior área superficial por volume dos monólitos A30-R1 e A30-R2, o que permite imobilizar uma maior quantidade de photocatalisador nas superfícies aumentando os sítios ativos disponíveis para a reação photocatalítica (Silva *et al.*, 2022a). Além disso, a maior densidade dos canais permite uma maior interação entre o contaminante e o photocatalisador, resultado da maior retenção do fluido no interior dos canais, o que aumenta o tempo de residência da solução (Liu *et al.*, 2017; 2025b).

Nos canais mais abertos (A30-R4 e A30-R3), há o favorecimento da passagem da luz pelos canais, mas por outro lado, a área irradiada é menor quando comparada com as dos monólitos A30-R1 e A30-R2. Por outro lado, os canais dos monólitos A30-R1 e A30-R2 favorecem um escoamento com um número de Re menor, devido ao menor diâmetro hidráulico,

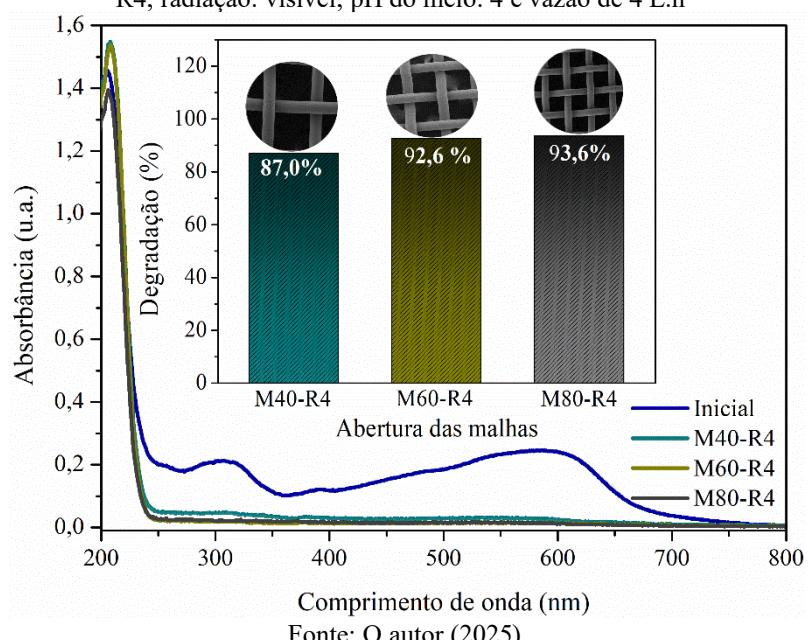
isto permite um tempo de contato maior da mistura de corantes com a superfície do filme photocatalítico (Cornejo; Nikrityuk; Hayesa, 2018).

Dessa forma, os monólitos de chapa com aberturas de canais R1 e R2 foram mais eficientes na degradação da mistura de corantes. Outro fator que pode melhorar o aproveitamento da radiação visível é a mudança do substrato para malhas de latão com diferentes aberturas.

#### 4.9.7 Monólitos de malha

Os estudos com os monólitos construídos de malhas foram realizados utilizando malhas de latão com 3 aberturas diferentes (M40, M60 e M80). A Figura 49 apresenta os resultados do efeito da abertura da malha na fotodegradação da mistura de corantes.

Figura 49 – Efeito da abertura das malhas (M40, M60, M80). Condições: catalisador: XC/NC/ZnO; razão de massa, 2 mg.cm<sup>-2</sup>; altura do monólito: 3,0 cm; tipo de substrato: malha; abertura dos canais: R4, radiação: visível; pH do meio: 4 e vazão de 4 L.h<sup>-1</sup>



Fonte: O autor (2025).

Os resultados apresentados na Figura 49 mostram que as malhas mais fechadas (M60 e M80) apresentam maiores eficiências photocatalíticas, acima de 92% quando comparadas com a malha mais aberta (M40), que apresentou um desempenho significativamente inferior (87,0%). Esse comportamento pode estar relacionado a maior quantidade de fios por unidade de área nas malhas mais fechadas, isso resulta em um aumento em sua área superficial. Como mostrado nas Tabela 16 os monólitos M40-R4, M60-R4 e M80-R4, apresentam áreas de 273, 374 e 447 cm<sup>2</sup>, respectivamente. Os dados da Tabela 16 mostram que ao utilizar a malha mais fechada (M80)

há um ganho de quase 2 vezes na área superficial do monólito, quando comparado com a utilização da malha mais aberta (M40). Isso aumenta a superfície disponível para imobilização do filme photocatalítico, resultando em uma maior geração e o contato das espécies reativas que promovem a degradação dos corantes (Silva *et al.*, 2022b).

A geometria mais densa das malhas M80 também pode ter influenciado nos resultados, uma vez que reduz a velocidade de escoamento, aumentando o tempo de contado entre a mistura e a fase ativa de photocatalisador, permitindo uma maior interação e eficiência. Outro fator que pode ter influenciado é a maior reflexão da luz entre os fios na malha M80, o que aumenta a efetiva absorção de radiação pela superfície ativa. Enquanto nas malhas M40, por apresentarem mais espaços vazios entre fios, há uma maior passagem de luz sem interação com o filme photocatalítico.

Quando se compara os resultados dos monólitos construídos de malha com o obtido com o monólito A30-R4, apresentado na Figura 48, é observado que os substratos de malha apresentaram resultados superiores na degradação da mistura. Isso pode estar relacionado com a maior penetração e dispersão da radiação no corpo do monólito, favorecendo a ativação mais eficiente do photocatalisador (El-Kalliny *et al.*, 2019).

Além disso, os espaços vazios entre os fios das malhas favorecem um escoamento mais turbulento quando comparado com os monólitos de chapa, como pôde ser observado nos Re apresentados na Tabela 19. Isso resulta em uma melhora no grau de mistura e no aumento da eficiência do transporte de massa. Ademais, aumenta a frequência de colisão entre o poluente e as espécies reativas fotogeradas, resultando em uma eficiência photocatalítica maior (Yang; Li; Liu, 2024).

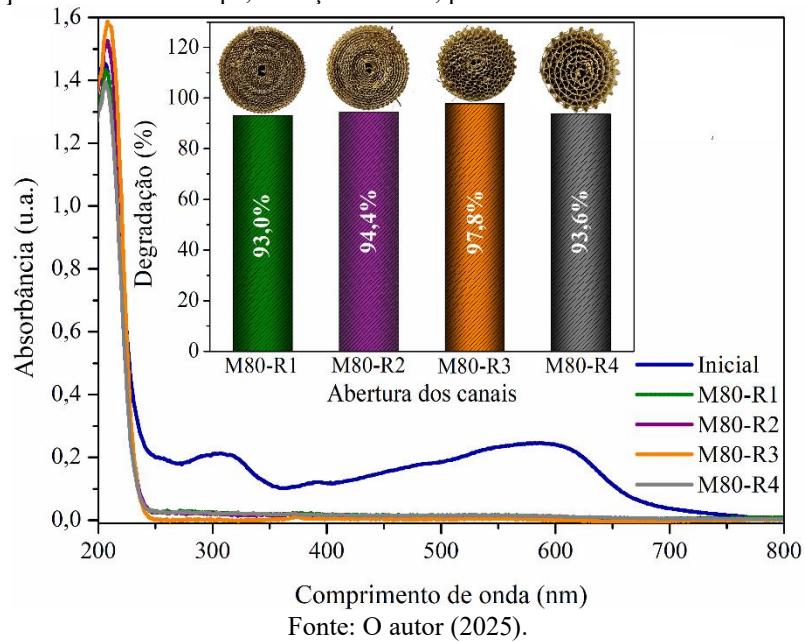
Para avaliar a influência da abertura dos canais em monólitos de malhas foram realizados testes com monólitos de malha M80-R1, M80-R2, M80-R3 e M80-R4. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 50.

Os resultados apresentados na Figura 50 indicam que a abertura dos canais nos monólitos de malha exerce uma influência menor sobre a eficiência photocatalítica que nos monólitos de chapa lisa. Ao observar os resultados da Figura 50, nota-se porcentagens de degradação maiores que 93%, com destaque para o monólito com abertura R3, que apresentou uma degradação de 97,8% da mistura de corantes.

A combinação da malha M80 com a abertura de canal R3 deve ter favorecido uma distribuição uniforme da radiação visível ao longo da estrutura, ampliando a ativação do filme photocatalítico. Nas aberturas dos canais R1 e R2, pode ter ocorrido uma diminuição dessa

penetração, enquanto na abertura R4 a passagem da luz sem interação com a parede ativa pode ter influenciado no resultado (Tong *et al.*, 2021).

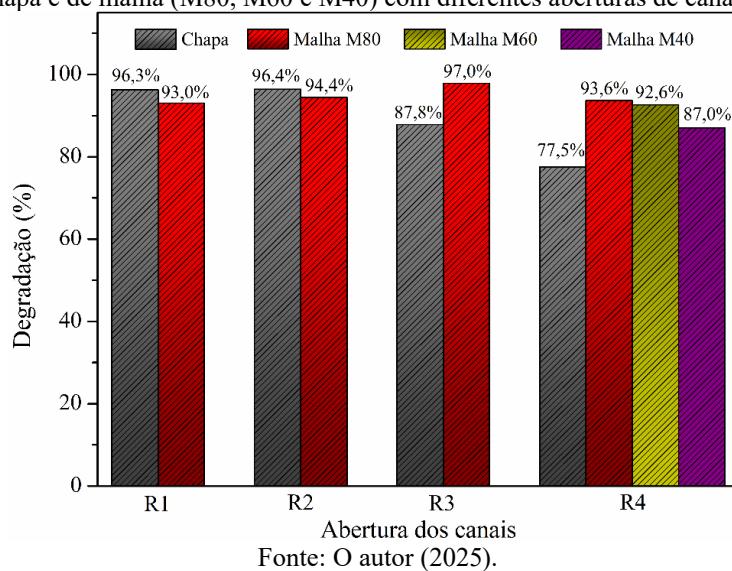
Figura 50 - Efeito da abertura dos canais (R1, R2, R3 e R4) em monólitos de malha M80 (R1, R2, R3 e R4). Condições: catalisador: XC/NC/ZnO; razão de massa, 2 mg.cm<sup>-2</sup>; altura do monólito: 3,0 cm; tipo de substrato: chapa; radiação: visível; pH do meio: 4 e vazão de 4 L.h<sup>-1</sup>.



Fonte: O autor (2025).

Para melhor visualização dos resultados alcançados com as diferentes estruturas, eles foram plotados em um único gráfico que é apresentado na Figura 51. Neste gráfico são apresentadas as degradações alcançadas utilizando os monólitos de chapa e malha com diferentes aberturas de canais e de malhas.

Figura 51 – Degradações da mistura de corantes obtidas sob radiação visível, utilizando monólitos de chapa e de malha (M80, M60 e M40) com diferentes aberturas de canais (R1–R4)



Fonte: O autor (2025).

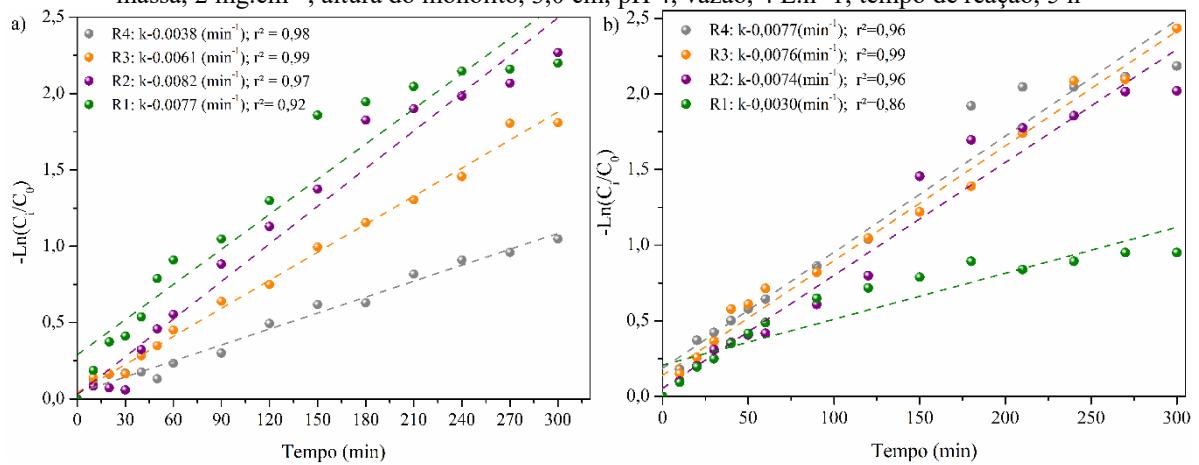
Ao observar os resultados apresentados na Figura 51 percebe-se que as estruturas construídas de malhas apresentaram resultados semelhantes ou superiores quando comparados com os resultados obtidos com monólitos de chapa. Estes resultados mostram que a geometria das malhas ajuda na eficiência fotocatalítica, seja no aproveitamento da radiação ou na mistura dos reagentes (Cornejo, Nikrityuk, Hayesa, 2018).

A fim de estudar quantitativamente a atividade fotocatalítica das diferentes estruturas estudadas, realizou-se o estudo cinético da degradação da mistura de corantes sob irradiação visível.

#### 4.10 ESTUDO CINÉTICO

Para o estudo cinético da fotodegradação com as diferentes estruturas, assumiu-se que a reação de degradação dos corantes segue uma cinética de pseudo primeira ordem. Desta forma, foram plotados os gráficos de  $\ln(C_0/C_t)$  versus o tempo, e realizou-se o ajuste utilizando o modelo de Langmuir-Hinshelwood (Equação 36). Os resultados são apresentados na Figura 52.

Figura 52 - Cinética de fotodegradação da mistura de corantes com as diferentes estruturas sob radiação visível: a) monólitos de chapa e b) monólitos de malhas. Condições experimentais: catalisador, XC/NC/ZnO; razão de massa, 2 mg.cm<sup>-2</sup>; altura do monólito, 3,0 cm; pH 4; vazão, 4 L.h<sup>-1</sup>; tempo de reação, 5 h



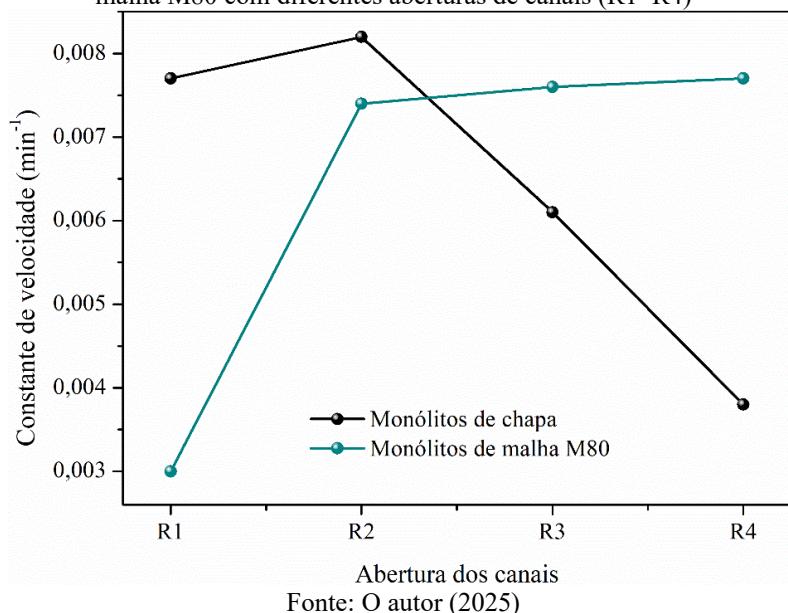
Fonte: O Autor (2025)

Os resultados apresentados na Figura 52 mostram que a fotodegradação da mistura de corantes, utilizando os monólitos de chapa e malha com diferentes aberturas de canais sob radiação visível, é bem representada pelo modelo de Langmuir-Hinshelwood. Exceto para o monólito de malha R1, foram obtidos valores de coeficientes de correlação ( $R^2$ ) superiores a

0,92. Este modelo é indicado para sistemas heterogêneos, nos quais a reação ocorre na superfície do photocatalisador e leva em consideração tanto adsorção dos reagentes como as reações superficiais (Lauterbach; Fasoulas; Pfeiffer, 2025).

Para melhor visualização das constantes de velocidades para as diferentes estruturas, preparou-se um gráfico das constantes de velocidade *versus* as aberturas dos canais em monólitos de chapa e malha. O gráfico é apresentado na Figura 53.

Figura 53 - Constantes de velocidade obtidas a partir do modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood para a fotodegradação da mistura de corantes sob radiação visível, utilizando monólitos de chapa e de malha M80 com diferentes aberturas de canais (R1–R4)



Fonte: O autor (2025)

Ao analisar as constantes de velocidade (*k*) apresentadas na Figura 53, observa-se que ao utilizar monólitos de chapa, a redução dos diâmetros dos canais favorece a cinética da reação. Enquanto ao utilizar os monólitos de malha é observado que não há variação significativa ao aumentar as aberturas dos canais de R2 a R4, tendo um aumento acentuado ao aumentar de R1 para R2.

Analizando as constantes de velocidade (*k*) observadas na Figura 53, para monólitos de chapa observa-se que foram obtidos valores de  $0,0038\text{ cm}^{-1}$ ,  $0,0061\text{ cm}^{-1}$ ,  $0,0082\text{ cm}^{-1}$  e  $0,0077\text{ cm}^{-1}$ , para monólitos com abertura de canais R4, R3, R2 e R1. Sendo observado um decaimento mais acentuado para monólitos R2, com uma constante de velocidade 2 vezes superior que quando utilizada a abertura R4. Isso pode estar relacionado ao favorecimento da radiação com a superfície ativa já discutida no item 4.8.6.

Nos monólitos de malha M80, os valores de *k* obtidos foram  $0,0077\text{ cm}^{-1}$ ,  $0,0076\text{ cm}^{-1}$ ,  $0,0074\text{ cm}^{-1}$  e  $0,0030\text{ cm}^{-1}$ , para as aberturas de canais R4, R3, R2 e R1, respectivamente.

Diferente do observado com os monólitos de chapa, nota-se que a constante de velocidade apresenta-se praticamente constante nas aberturas R4, R3 e R2, com um decaimento ao utilizar a abertura R1. Os resultados podem estar ligados a melhor distribuição e penetração de radiação ao utilizar as malhas. O decaimento ao utilizar R1 pode estar ligado a limitação do transporte de massa e penetração da radiação devido ao estreitamento excessivo dos canais.

#### 4.11 REÚSO DOS FOTOCATALISADORES ESTRUTURADOS USANDO RADIAÇÃO VISÍVEL.

A estabilidade das estruturas monolíticas foi avaliada frente ao seu uso em 5 ciclos consecutivos de reação fotocatalítica. Após cada ciclo o monólito foi regenerado utilizando o procedimento descrito no item 3.10. Nesse teste foram utilizados os monólitos que apresentaram melhor desempenho, o A30-R2 e o M80-R3. Os resultados de reúso dos photocatalisadores estruturados são apresentados na Figura 54.

Nos resultados apresentados na Figura 54a e 54b é possível observar uma queda acentuada do primeiro para o segundo ciclo, seguida de uma recuperação parcial no terceiro ciclo e uma nova redução progressiva nos ciclos posteriores. Apesar desta oscilação observada nos primeiros ciclos, é observado que os monólitos de chapa e malha mantiveram um desempenho satisfatório até o 4º ciclo de reuso, com eficiências superiores a 82%. Isto evidencia uma boa estabilidade operacional, mesmo após sucessivos usos e regeneração com exposições à radiação solar, o que é um indicativo promissor para aplicações em sistemas contínuos de tratamento de efluentes.

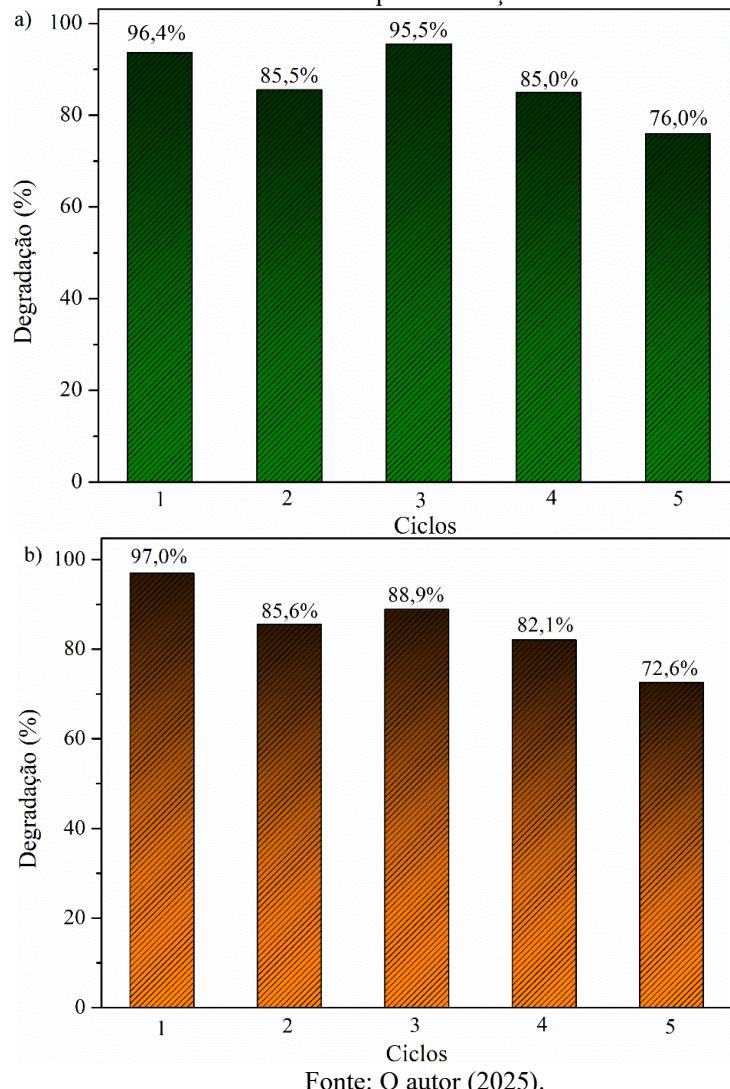
As estabilidades alcançadas com os monólitos A30-R2 e M80-R3 podem estar relacionadas com a boa aderência dos filmes sob os substratos estruturados observadas nos testes de aderência ( $>87\%$ ). Isto indica que o desprendimento de materiais durante os ciclos de reúso pode ser considerada insignificativa.

As oscilações de degradações observadas entre os ciclos de reúso, podem estar relacionadas ao fato de que a regeneração foi realizada sob radiação solar natural. Desta forma, é possível que variações climáticas durante a regeneração (como a formação de nuvens) tenham afetado a eficiência do processo. Afetando principalmente os ciclos que apresentaram maior queda de degradação.

Outro fator que pode ter contribuído para a redução da atividade fotocatalítica entre os ciclos, é a possível permanência de moléculas adsorvidas na superfície dos monólitos, mesmo após a sua regeneração. Estas moléculas podem ser residuais de corantes ou de intermediários

formados durante as reações. Diante disto, a regeneração por radiação solar, embora sustentável, pode não ter apresentado intensidade ou tempo de exposição suficiente para a remoção completa destes contaminantes (Fouad *et al.*, 2020; Silva et al 2022a).

Figura 54 - Reúso do photocatalisador estruturado em cinco ciclos consecutivos: a) monólito A30-R2 e b) monólito M80-R3. Condições: catalisador: XC/NC/ZnO; relação mássica: 2 mg.cm<sup>-2</sup>; pH do meio: 4; vazão: 4L.h<sup>-1</sup> e tipo de radiação: visível



Fonte: O autor (2025).

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste item, encontram-se expostas as conclusões alcançadas a partir dos experimentos realizados ao longo da pesquisa. Além disso, após enxergar novas possibilidades para aprimoramento dos estudos, encontram-se listadas algumas sugestões para trabalhos futuros.

### 5.1 CONCLUSÕES

As técnicas de caracterização dos photocatalisadores ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{NC/ZnO}$  e  $\text{XC/NC/ZnO}$ ) mostraram que eles foram sintetizados eficientemente e destacaram a importância da formação de heterojunções para o aumento da atividade photocatalítica. Alterações nos parâmetros de rede, indicando a incorporação de C e N na estrutura cristalina de  $\text{ZnO}$  nos compostos  $\text{NC/NC}$  e  $\text{XC/NC/ZnO}$ . Com a técnica de FTIR foi possível identificar os principais grupos funcionais presentes nos materiais. A fisssorção de  $\text{N}_2$  revelou que a adição do xerogel de carbono ao  $\text{NC/ZnO}$  resultou em um aumento significativo na área superficial (de 9 para  $24 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). A refletância difusa mostrou que a adição resultou em uma pequena redução do *band gap* (de 3,26 para 3,23 eV), contribuindo assim para um aumento na absorção na região do visível. Além disso a técnica de fotoluminescência revelou uma redução da recombinação eletrônica com a incorporação do NC e do XC no ZnO.

O estudo em reator do tipo batelada revelou que o compósito ternário apresentou excelente atividade photocatalítica frente a radiação solar artificial, alcançando uma degradação maior que 97%. Além de melhorar significativamente a eficiência de degradação no espectro visível, atingindo quase 70%. Ao avaliar as espécies participantes na fotodegradação da mistura de corantes com o  $\text{XC/NC/ZnO}$ , percebeu-se que os radicais superóxidos desempenham um papel fundamental no processo.

Ao avaliar as 3 diferentes formulações de suspensões para o recobrimento das estruturas monolíticas, observou-se que a SUSP3 apresentou melhores características, com uma viscosidade de 9,3 mPa.s e aderência de 90,4%. As análises termogravimétricas revelaram a estabilidade térmica do  $\text{XC/NC/ZnO}$  até temperaturas próximas de 600 °C, e que a temperatura de calcinação pós recobrimento das estruturas, 490 °C, é suficiente para eliminar quase que completamente o PVA e o composto orgânico da suspensão de NPs de  $\text{ZnO}$ . Esta eliminação também pode ser comprovado pela análise de fisssorção de  $\text{N}_2$  da suspensão calcinada, que apresentou um aumento da área de 2 vezes a área da suspensão seca.

Os monólitos de latão construídos apresentaram grandes áreas superficiais, variando de 273 a 1004 cm<sup>2</sup>, permitindo a imobilização de uma quantidade significativa de photocatalisador em sua superfície (2008 g para A30-R, revestido com 2 mg cm<sup>-2</sup>). As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelaram que uma razão de massa de 2 mg cm<sup>-2</sup> proporcionou um revestimento homogêneo e completo na superfície do substrato. Ao avaliar a aderência nas diferentes estruturas, foram obtidos resultados acima de 87%. O estudo hidrodinâmico indicou que a presença do monólito reduziu a dispersão axial na fotorreação e apresentou baixo número de Reynolds (Re) (1,81; 3,63 e 5,43 para vazões de 2 L h<sup>-1</sup>, 4 L h<sup>-1</sup> e 6 L h<sup>-1</sup>, respectivamente), sugerindo fluxo laminar nos canais do monólito.

A avaliação photocatalítica mostrou alta eficiência dos monólitos revestidos com XC/NC/ZnO sob radiação solar artificial, excedendo 99% sob condições de pH de 4, vazão de 4 L.h<sup>-1</sup>, razão de massa de 2 mg cm<sup>-2</sup> e utilizando o monólito A30-R4. Além disso, os resultados indicaram boa degradação sob radiação solar visível e natural, com eficiência superior a 74%. A modificação no diâmetro dos canais dos monólitos resultou em um melhor aproveitamento da radiação visível, sendo alcançado degradações superiores a 96%, com monólitos A30-R2 e A30-R1. O uso das malhas na construção dos monólitos também se mostrou como uma alternativa para o melhor aproveitamento da radiação visível, sendo obtido uma degradação de 97% com os monólitos M80-R3. Por fim, os photocatalisadores estruturados mostraram-se estáveis após 5 ciclos de reúso consecutivos, apresentando uma degradação de 72% ao fim do quinto ciclo.

De modo geral, os resultados obtidos mostram que o sistema proposto se apresentou viável para fins de tratamento da mistura de corantes têxteis em solução aquosa utilizando a photocatálise heterogênea, sendo desta forma uma alternativa viável para o tratamento de efluentes têxteis.

## 5.2 SUGESTÕES PARA OS TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos no presente trabalho, verificou-se a necessidade de refinamento da pesquisa. Deste modo, tem-se as seguintes sugestões:

- Realizar um estudo sistemático da fotodegradação utilizando as estruturas sob a radiação solar natural, considerando a variação das condições ambientais durante o ano e visando a aplicação em estações de tratamento de efluentes de indústrias têxteis,
- Avaliar a utilização das estruturas frente a efluentes têxteis das lavanderias do agreste pernambucano;

- Realizar testes de toxicidade dos efluentes tratados frente a diferentes organismos;
- Verificar a formação de intermediários da reação e identificá-los, em equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência acoplado a espectrometria de massas, de modo a prever a rota de degradação dos compostos;
- Realizar um *scale-up* para aplicação em uma estação de tratamento de efluentes de lavanderias têxteis;

### 5.3 PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Até o momento, esta tese de doutorado possibilitou a produção de um artigo, o qual foi publicado no periódico de circulação internacional, *Environmental Science and Pollution Research*, e dois trabalhos em congressos internacionais. Suas informações estão apresentadas a seguir.

- Artigo: *Enhancement of effluent degradation by zinc oxide, carbon nitride, and carbon xerogel trifecta on brass monoliths.* (Apêndice A)  
DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-024-34770-0>  
Periódico: *Environmental Science and Pollution Research*
- Trabalho em congresso internacional: Heteroestrutura ternária a base de ZnO suportada em monólitos de latão para degradação de corantes têxteis (Apêndice B)  
Evento: 29º Congresso Ibero-americano de Catálise - CICAT 2024  
Cidade: Bilbao – Espanha
- Trabalho em congresso internacional: *Structured Photocatalysts on Brass Monoliths: A Study of Surface Design and Photocatalytic Performance.* (Apêndice C)  
Evento: Congreso de la Sociedad Española de Catálisis – SECAT 2025  
Cidade: Alcalá de Henares - Espanha

## REFERÊNCIAS

- ABBAS, G.; BOKHARI, T. H.; IQBAL, M. A.; MAJEED, A.; MUNEER, M.; HUSSAIN, G.; FATIMA, M.; AMARA, U. E. Degradation of synthetic reactive Pyrazole-133 dye by using an advanced oxidation process assisted by gamma radiations. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 229, 112418 2025.
- AHMARUZZAMAN, MD.; MISHRA, S. R. Photocatalytic performance of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> based nanocomposites for effective degradation/removal of dyes from water and wastewater. **Materials Research Bulletin**, v. 143, p. 111417, 2021.
- ALBERTI, S.; BASCIU, I.; VOCCIANTE, M.; FERRETTI, M. Experimental and physico-chemical comparison of ZnO nanoparticles' activity for photocatalytic applications in wastewater treatment. **Catalysts (Basel, Switzerland)**, v. 11, n. 6, p. 678, 2021.
- ALBORNOZ, L.L.; DA SILVA, S.W.; BORTOLOZZI, J.P.; BANÚS, E.D.; BRUSSINO, P.; ULLA, M.A.; BERNARDES, A.M. Degradation and mineralization of erythromycin by heterogeneous photocatalysis using SnO<sub>2</sub>-doped TiO<sub>2</sub> structured catalysts: Activity and stability. **Chemosphere**, avaliação online 4, p. 128858, 2020.
- AL-BURIAHI, M. S.; HESSIEN, M.; ALRESHEEDI, F.; AL-BARADI, A. M.; ALROWAILI, Z. A.; KEBAILI, I.; OLARINOYE, I. O. ZnO–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowders: Fabrication, structural, optical, and radiation shielding properties. **Ceramics International**, v. 48, n. 3, p. 3464–3472, 2022.
- ALEGBE, E. O.; UTHMAN, T. O. A review of history, properties, classification, applications and challenges of natural and synthetic dyes. **Heliyon**, v. 10, n. 13, p. e33646, 2024.
- ALEGRE, C.; SEBASTIÁN, D.; LÁZARO, M. J. Carbon xerogels electrochemical oxidation and correlation with their physico-chemical properties. **Carbon**, v. 144, p. 382–394, 2019.
- ALI, A.; CHIANG, Y. W.; SANTOS, R. M. X-Ray Diffraction Techniques for Mineral Characterization: A Review for Engineers of the Fundamentals, Applications, and Research Directions. **Minerals**, v. 12, n. 2, p. 12020205, 2022.
- ALMEIDA, L.C.; ECHAVE, F.J. ; SANZ, O.; CENTENO, M.A. ; ARZAMENDI, G. ; GANDÍA, L.M.; SOUSA-AGUIAR, E.F. ; ODRIZOZOLA, J.A.; MONTES, M. Fischer Tropsch synthesis in microchannels. **Chemical Engineering Journal** , v. 167, p. 536-544, 2011.
- ALMEIDA, Luciano C. **Sistema estruturados para a síntese de Fischer-Tropsch**. 2010. 247 f. Tese (Doutorado) - Facultad Químicas de San Sebastián, Espanha, 2010.
- AL-SHAELI, M.; BENKHAYA, S.; AL-JUBOORI, R. A.; KOYUNCU, I.; VATANPOUR, V. pH-responsive membranes: Mechanisms, fabrications, and applications. **The Science of the total environment**, v. 946, p. 173865, 2024.
- AL-TOHAMY, R.; ALI, S. S.; LI, F.; OKASHA, K. M.; MAHMOUD, Y. A. G.; ELSAMAHY, T.; JIAO, H.; FU, Y.; SUN, J. A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible

remediation approaches for environmental safety. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 231, 113160, 2022.

AMMARI, Y.; EL ATMANI, K.; BAY, L.; BAKAS, I.; QOURZAL, S. AIT ICHOU, I. Elimination of a mixture of two dyes by photocatalytic degradation based on TiO<sub>2</sub> P-25 Degussa. **Materials Today: Proceedings**, v. 22, p. 126–129, 2020.

AMORIM, N. D. DE O.; NASCIMENTO, G. E. DO, CHARAMBA, L. V. C., SANTANA, R. M. DA R., SILVA, P. M. DA, NAPOLEÃO, T. H., & NAPOLEÃO, D. C. Direct red 83 textile dye degradation using photoperoxidation and photo-fenton: kinetic studies, toxicity and neural networks modeling. **Ciência e Natura**, v. 42, p. e41, 2020.

ANANDAN, S.; MUTHUKUMARAN, S.; ASHOKKUMAR, M. Structural and optical properties of Y, Cu co-doped ZnO nanoparticles by sol-gel method. **Superlattices and Microstructures**, v. 74, p. 247–260, 2014.

ANDRADE, B.A.; ROCHA, R.M.; MOURA, K.H.L. Distribuição espacial da indústria têxtil e de confecção em pernambuco: qual a influência dos fatores locacionais?. **Revista Economia e Desenvolvimento**, v.15, n. 1, p. 93-112, 2016.

ANG, T.-Z.; SALEM, M.; KAMAROL, M.; SHEKHAR, H.; NAZARI, M.A.; PRABAHRAN, N. A comprehensive study of renewable energy sources: Classifications, challenges and suggestions. **Energy Strategy Reviews**, v. 43, p. 100939, 2022.

ANTOLINI, E. The application of 2D graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) and hexagonal boron nitride (h-BN) in low-temperature fuel cells: Catalyst supports, ORR catalysts, and membrane fillers. **Molecules (Basel, Switzerland)**, v. 30, n. 8, p. 1852, 2025.

ARAFAT, M. M.; HASEEB, A. S. M. A.; ROZALI, S.; BRABAZON, D.; RAHMAN, B. M. A.; GRATTAN, K. T. V.; NAHER, S. Synthesis of ZnO and CuO Nanowires by Thermal Oxidation on Metallic Substrates. **Key Engineering Materials**, v. 926, p. 1703–1712, 2022.

ARAÚJO, K.S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A.C.; MALPASS, G.R.P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Ambiente & Água**, v. 11, n.2, p. 387-401, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO (ABIT). Perfil do setor. Disponível em: <<https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Acesso em: 15 jan. 2025.

ATAY, H. Y.; USLU, G.; KAHMAZ, Y.; ATAY. Investigations of microstructure and mechanical properties of brass alloys produced by sand casting method at different casting temperatures. **IOP conference series. Materials science and engineering**, v. 726, n. 1, p. 012018, 2020.

ATTA, D.; WAHAB, H. A.; IBRAHIM, M. A.; BATTISHA, I. K. Photocatalytic degradation of methylene blue dye by ZnO nanoparticle thin films, using Sol-gel technique and UV laser irradiation. **Scientific reports**, v. 14, n. 1, p. 26961, 2024.

AUBIN, J., PRAT, L., XUEREB, C., GOURDON, C. Efect of microchannel aspect ratio on residence time distributions and the axial dispersion coecient. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 48, p. 554-559, 2009.

AZANAW, A.; BIRLIE, B.; TESHOME, B.; JEMBERIE, M. Textile effluent treatment methods and eco-friendly resolution of textile wastewater. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 6, 100230, 2022.

AZZONI, M. E.; FRANCHI, F. S.; USBERTI, N.; NASELLO, N. D.; CASTOLDI, L.; NOVA, I.; TRONCONI, E. Dual-layer AdSCR monolith catalysts: A new solution for NO<sub>x</sub> emissions control in cold start applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 315, p.121544, 2022.

BAHARUDIN, L.; WATSON, M. J. Monolithic substrate support catalyst design considerations for steam methane reforming operation. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 34, n. 4, p. 481–501, 2018.

BAHIRAEI, H.; AZARAKHSH, S.; GHASEMI, S. Ternary CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO heterostructure as an efficient and magnetically separable visible-light photocatalyst: Characterization, dye purification, and mechanism. **Ceramics International**, v. 49, p. 21050-21059, 2023.

BAHIRAEI, H.; AZARAKHSH, S.; GHASEMI, S. Ternary CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO heterostructure as an efficient and magnetically separable visible-light photocatalyst: Characterization, dye purification, and mechanism. **Ceramics International**, v. 49, p. 21050-21059, 2023.

BALASURIYA, Sanjeeva. Dynamical systems techniques for enhancing microfluidic mixing. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, v. 24, p. 16, 2015.

BALATA, E. E.; PINTO, H.; MOREIRA DA SILVA, M. Latent dimensions between water use and socio-economic development: A global exploratory statistical analysis. **Regional Sustainability**, v. 3, n. 3, p. 269–280, 2022.

BARISIC, I.; BRUCCULERI, R.; AIROLDI, L.; WARREN, Z.; MARTINS, A. S.; CODURI, M.; AURICCHIO, F.; ANSELMI, U. T.; MATTIA, D. Fast sintering of titania monoliths for photocatalytic degradation of organic micropollutants. **Applied Materials Today**, v. 38, p. 102172, 2024.

BASHYAL, J. 2023. **Brass: Properties, Composition, Types, Advantages, Disadvantages, Application.** Disponível em: <<https://scienceinfo.com/brass-properties-composition-types/>>. Acesso em: 27 de fev. 2025.

BASIVI, P. K.; SELVARAJ, Y.; PERUMAL, S.; BOJARAJAN, A. K.; LIN, X.; GIRIRAJAN, M.; KIM, C. W.; SANGARAJU, S. Graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)–Based Z-scheme photocatalysts: Innovations for energy and environmental applications. **Materials Today Sustainability**, v. 29, p. 101069, 2025.

BECHTOLD, T.; AGUILÓ-AGUAYO, N.; PHAM, T. A comparative study of iron-complex mediated cathodic vat dye reduction with dyebath regeneration by ultrafiltration, and the

conventional dyeing process. **Resources, conservation, and recycling**, v. 212, n. 107998, p. 107998, 2025.

BEDDAI, A. A.; BADDAY, B. A.; AL-YAQOOBI, A. M.; MEJBEL, M. K.; AL HACHIM, Z. S.; MOHAMMED, M. K. A. Color Removal of Textile Wastewater Using Electrochemical Batch Recirculation Tubular Upflow Cell. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 2022, 4713399, 2022.

BELAYACHI, H. BESTANI, B.; BENDERDOUCHE, N.; BELHAKEM M. The use of TiO<sub>2</sub> immobilized into grape marc-based activated carbon for RB-5 Azo dye photocatalytic degradation. **Arabian journal of chemistry**, v. 12, n. 8, p. 3018–3027, 2019.

BELZUNCE, P. S.; CADÚS, L. E.; DURÁN, F. G. Obtaining stable suspensions for washcoating in microchannels: Study of the variables involved and their effects on the catalyst. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 146, p. 10766, 2019.

BENKHAYA, S.; M' RABET, S.; EL HARFI, A. A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. **Inorganic chemistry communications**, v. 115, n. 107891, p. 107891, 2020.

BENSALAH, J. Removal of the textile dyes by a resin adsorbent polymeric: Insight into optimization, kinetics and isotherms adsorption phenomenally. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 161, p. 111975, 2024.

BEZERRA, A. M. N.; RIBEIRO, M.H.G.; COUTINHO, A.P.; RABELO, A.E.C.G.C.; GONÇALVES, E.A.P. Performance of slow sand filters in the after-treatment of effluent from Pernambuco state textile center. **Ambiente e Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 15, n. 6, p. 1, 2020.

BEZU, Z.; TADDESSE, A.M.; DIAZ, I. Natural zeolite supported g-C3N4/ZnO/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> composite: a tandem n-n heterojunction for simultaneous photodegradation of dyes under visible and solar irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.449, p.115369, 2024.

BI, S.; LI, M.; LIANG, Z.; LI, G.; YU, G.; ZHANG, J.; CHEN, C.; YANG, C.; XUE, C.; ZUO, Y. Y.; SUN, B. Self-assembled aluminum oxyhydroxide nanorices with superior suspension stability for vaccine adjuvant. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 627, p. 238–246, 2022.

BOGAERT, L.; MHEMDI, H.; VOROBIEV, E. Residence time distribution and flow pattern modeling of oilseeds in a pilot screw press. **OCL - Oilseeds and fats, Crops and Lipids**, v. 27, p. 65, 2020.

BOLDRIN, F. H. C.; DE ANDRADE, L. G.; TESSARO, I.; DA SILVA, B. H. B.; SILVA SOUTO, R. da; DE MORAES, N. P.; DA SILVA ROCHA, R.; LANZA, M. R. de V.; RODRIGUES, L. A. Development of a new carbon xerogel/ZnO/BaSnO<sub>3</sub> photocatalyst for solar and visible light photodegradation of salicylic acid. **Ceramics International**, v. 50, p. 111975, 2024.

BRASIL. Ministério das Cidades. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental – SNSA. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos – Visão geral (ano de referência 2022). Brasília: SNSA/MC, 2023. 108 p.: il

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Brasília: CONAMA, 2011.

BRUGNERA, M. F.; SOUZA, B. C. de A.; ZANONI, M. V. B. Advanced Oxidation Process Applied to Actinobacterium Disinfection. Em: **Actinobacteria - Basics and Biotechnological Applications**. [S. l.]: InTech, 2016.

BRUSSINO, P.; BORTOLOZZI, J. P.; SANZ, O.; MONTES, M.; ULLA, M. A.; BANÚS, E. D. Fecralloy monoliths coated with ni/al<sub>2</sub>o<sub>3</sub> applied to the low-temperature production of ethylene. **Catalysts**, v. 8, n. 7, 2018.

BUENO, R. T.; LOPES, O. F.; CARVALHO, K. T. G.; RIBEIRO, C.; MOURAÓ, H. A. J. L. Heterostructured semiconductors: An approach about the main challenges for obtaining and application on environmental and energy photochemical processes. **Química Nova**, v. 42, n. 6, p. 661–675, 2019

BUKŠEK, H.; AMBROŽ, A.; PETRINIC, I. Optimising filtration process of model textile wastewater using lab-scale Aquaporin hollow fibre forward osmosis membrane module. **Chemical Engineering Journal**, v. 503, p. 158596, 2025.

CAI, H.; GUO, Z.; QIAO, Q.; REN, S.; ZHU, D.; YIN, P.; XUE, Z. Fabrication and photocatalytic properties of porous ZnO architectures. **Micro and Nano Letters**, v. 14, n. 12, p. 1244–1248, 2019.

CAMACHO-MUÑOZ, D.; FERVERS, A.S.; PESTANA, C.J.; EDWARDS, C.; LAWTON, L.A. Degradation of microcystin-LR and cylindrospermopsin by continuous flow UV-A photocatalysis over immobilised TiO<sub>2</sub>. **Journal of Environmental Management**, v. 276, 2020.

CAMARGO, C.L.; Shiroma. L.S.; Giordano, G.F.; Gobbi, A.G.; Vieira, L.C.S.; Lima, R.S. Turbulence in microfluidics: cleanroom-free, fast, solventless, and bondless fabrication and application in high throughput liquid-liquid extraction. **Analytica Chimica Acta**, v. 12, p. 73–283, 2016

CANTU-PEREZ, A., BARRASS, S., GAVRIILIDIS, A. Residence time distributions in microchannels: Comparison between channels with herringbone structures and a rectangular channel. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, p. 834–844, 2010.

CARVALHO, J. R. S.; AMARAL, F. M.; FLORENCIO, L.; KATO, M. T.; DELFORNO, T. P.; GAVAZZA, S. Microaerated UASB reactor treating textile wastewater: The core microbiome and removal of azo dye Direct Black 22. **Chemosphere**, v. 242, 125157, 2020.

CASTRO-LOPES, S.; GUERRA, Y.; SILVA-SOUZA, A.; OLIVEIRA, D. M.; GONÇALVES, L. A. P.; FRANCO, A.; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E.; PEÑA-GARCIA, R. Influence of pH on the structural and magnetic properties of Fe-doped ZnO nanoparticles synthesized by sol gel method. **Solid State Sciences**, v. 109, p. 106438, 2020.

CAVALCANTI, A. M.; DOS SANTOS, G. F. A indústria têxtil no BRASIL: uma análise da importância da competitividade frente ao contexto mundial. **Exacta**, v. 20, n. 3, p. 706–726, 2022.

CENTURION, H. A.; MELO, M. A.; RABELO, L. G.; ALVES, G. A. S.; ROSA, W. S.; RODRÍGUEZ-GUTIÉRREZ, I.; SOUZA, F. L.; GONÇALVES, R. V. Emerging trends of pseudobrookite Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> photocatalyst: A versatile material for solar water splitting systems. **Journal of alloys and compounds**, v. 933, p. 167710, 2023.

CHAHARLANGI, N.; MOLAEI, P.; YOUSEFI, R. One-step fabrication of S-scheme ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites for enhanced environmental photocatalysis. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 1010, p. 177289, 2025.

CHAKRAVORTY, A.; ROY, S. A review of photocatalysis, basic principles, processes, and materials. **Sustainable Chemistry for the Environment**, v. 8, 100155, 2024.

CHANDANSHIVE, V.; KADAM, S.; RANE, N.; JEON, B. H.; JADHAV, J.; GOVINDWAR, S. In situ textile wastewater treatment in high rate transpiration system furrows planted with aquatic macrophytes and floating phytobeds. **Chemosphere**, v. 252, 126513, 2020.

CHANDRABOSE, G.; DEY, A.; GAUR, S. S.; PITCHAIMUTHU, S.; JAGADEESAN, H.; BRAITHWAITE, N. S. J.; SELVARAJ, V.; KUMAR, V.; KRISHNAMURTHY, S. Removal and degradation of mixed dye pollutants by integrated adsorption-photocatalysis technique using 2-D MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposite. **Chemosphere**, v. 279, p. 130467, 2021.

CHANG, C. J.; CHEN, J.-K.; LIN, K.-S.; HUANG, C-Y.; HUANG, C.-L. Improved H<sub>2</sub> production of ZnO@ZnS nanorod-decorated Ni foam immobilized photocatalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 20, p. 11357–11368, 2021.

CHANG, C.; CHEN, J.K.; LIN, K.S.; WEI, Y. H.; CHAO, P. Y. Enhanced visible-light-driven photocatalytic degradation by metal wire-mesh supported Ag/flower-like Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> photocatalysts. **Journal of alloys and compounds**, v. 813, n. 152186, p. 152186, 2020.

CHAWLA, A.; SUDHAIK, A.; SONU; KUMAR, R.; RAIZADA, P.; AHAMAD, T.; KHAN, A. A. P.; VAN LE, Q.; NGUYEN, V. H.; THAKUR, S.; SINGH, P. Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-based photocatalysts: Properties, synthesis, modification strategies, and mechanistic insights towards environmental sustainability and green energy technologies. **Coordination chemistry reviews**, v. 529, p. 216443, 2025.

CHEN, J. L.; DEVI, N.; LI, N.; FU, D. J.; KE, X. W. Synthesis of Pr-doped ZnO nanoparticles: Their structural, optical, and photocatalytic properties. **Chinese Physics B**, v. 27, n. 8, 2018.

CHEN, J.; ZHANG, Z.; ZHU, W.; ZHANG, L.; ZHAO, B.; JI, Y.; LI, G.; AN, T. Superoxide radical enhanced photocatalytic performance of styrene alters its degradation mechanism and intermediate health risk on TiO<sub>2</sub>/graphene surface. **Environmental Research**, v. 195, p. 110747, 2021.

CHEN, L.; ZHOU, S.; LI, M.; MO, F.; YU, S.; WEI, J. Catalytic Materials by 3D Printing: A Mini Review. **Catalysts**, v. 12, n. 10, p. 177289, 2025

CHEN, Y.; LUO, C.; TAN, F.; YANG, L. Synergistic mechanism and degradation kinetics for atrazine elimination by integrated N-ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/solar light/oxidant. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 30, n. 10, p. 26032–26049, 2023a.

CHI, S.; TU, Y.; LI, X.; DANG, J.; JIN, T.; FANG, D.; WANG, J. Preparation of several Z-scheme CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photocatalyst films loaded on different metal foils for efficient methylene blue degradation with synchronous hydrogen evolution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 91, p. 1009–1024, 2024

CHITARE, Y. M.; MAGDUM, V. V.; KULKARNI, S. P.; TALEKAR, S. V.; PAWAR, S. A.; SAWANT, P. D.; MALAVEKAR, D. B.; PATIL, U. M.; LOKHANDE, C. D.; GUNJAKAR, J. L. Preferentially oriented m-tuned WO<sub>3</sub> thin-films photocatalysts for the multitargeted degradation of organic molecules. **Applied Surface Science Advances**, v. 19, p.100573, 2024.

CHOU, C.M.; CHANG, Y.C.; LIN, P.S.; LIU, F.K. 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**, v. 201, p. 18-25, 2017.

CHRISTIAN, D.; GAEKWAD, A.; DANI, H.; SHABIIMAM, M. A.; KANDYA, A. Recent techniques of textile industrial wastewater treatment: A review. **Materials today: proceedings**, 2022.

CLEYN, E.; HOLM, R.; MOOTER, G. V. D. Shedding a light on the physical stability of suspensions micronised with intensified vibratory milling; A trend observed with decreasing 200 particle size as a function of time. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 603, n. April, 2021.

CORNEJO, I.; NIKRITYUK, P.; HAYES, R. E. Turbulence generation after a monolith in automotive catalytic converters. **Chemical Engineering Science**, v. 187, p. 107–116, 2018.

DANTAS, G. V. J.; DE MORAES, N. P.; DA SILVA ROCHA, R.; DE SIERVO, A.; DE VASCONCELOS LANZA, M. R.; RODRIGUES, L. A. Synthesis and Application of the Ternary Zn0.5Cd0.5S/ZnO/carbon Xerogel Composite in the Photocatalytic Degradation of 4-chlorophenol. **Materials Research**, v. 25, n. suppl 2, 2022.

DAVARI, N.; FALLETA, E.; BIANCHI, C. L.; YARGEAU, V.; BOFFITO, D.C. TiO<sub>2</sub> nanotubes immobilized on polyurethane foam as a floating photocatalyst for water treatment. **Catalysis today**, v. 436, p. 114725, 2024.

DÍAZ-FLORES, P. E.; GUZMÁN-ÁLVAREZ, C. J.; OVANDO-MEDINA, V. M.; MARTÍNEZ-GUTIÉRREZ, H.; GONZÁLEZ-ORTEGA, O. Synthesis of a-cellulose/magnetite/polypyrrole composite for the removal of reactive black 5 dye from aqueous solutions. **Desalination and Water Treatment**, v. 155, p. 350–363, 2019.

DIVYA, D.; BINITTA, K.; THOMAS, S. Photocatalytic degradation of rhodamine B dye under visible LED light using composites of g- C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and activated biochar derived from coconut shells. **Diamond and Related Materials**, v. 154, p. 108412, 2025.

DOBROSZ-GÓMEZ, I.; QUINTERO-ARIAS, J. D.; GÓMEZ-GARCÍA, M. Á. Fenton advanced oxidation process for the treatment of industrial textile wastewater highly polluted with acid-black 194 dye. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 9, p. 100672, 2024.

DUAN, Y.; SUN, S. Y.; ZHAO, J.; YUAN, H. Microplastics affect the removal of dye in textile wastewater: Adsorption capacity and its effect on coagulation behavior. **Separation and Purification Technology**, v. 359, p. 130505, 2025.

ECHAVE, F. J.; SANZ, O.; MONTES, M. Washcoating of microchannel reactors with PdZnO catalyst for methanol steam reforming. **Applied Catalysis A: General**, v. 474, p. 159–167, 2014.

EHRFELD, W.; HESSEL, V.; LOWE, H. **Microreactors**. 1. ed. Weinheim, DE: Wiley-VCH, 2000.

EL-DOSSOKI, F. I.; ATWEE, T.M.; HAMADA, A.M.; EL-BINARY, A.A. Photocatalytic degradation of Remazol Red B and Rhodamine B dyes using TiO<sub>2</sub> nanomaterial: estimation of the effective operating parameters. **Desalination and water treatment**, v. 233, p. 319–330, 2021.

ELEMIKE, E. E. et al. Exploring the production and storage of hydrogen energy using graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). **International Journal of hydrogen energy**, v. 70, p. 212–232, 2024.

EL-KALLINY, A. S.; RIVANDI, A. H.; UZUN, S.; VAN OMMEN, J. R.; NUGTEREN, H. W.; RIETVELD, L. C.; APPEL, P. W. Water purification in a solar reactor incorporating TiO<sub>2</sub> coated mesh structures. **Water Science and Technology: Water Supply**, v. 19, n. 6, p. 1718–1725, 2019.

ELSHAFIE, M.; YOUNIS, S. A.; SERP, P.; GAD, E. A. M. Preparation characterization and non-isothermal decomposition kinetics of different carbon nitride sheets. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 29, n. 1, p. 21–29, 2020.

ENSINE. **Entenda as características básicas da Luz**. Disponível em: <<https://ensine.edu.br/luz/>>. Acesso em: 20 maio. 2025.

ERSHOV, B. G.; PANICH, N. M. 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**, v. 188, p. 179-182, 2018.

FAHIM, F.; RAMZAN, M.; IMRAN, M.; AKHTAR, M. N.; ALMOHAMMEDI, A.; MAHMOUD, M. FAHIM, F. et al. Physicochemical, photocatalytic degradation, recyclability, kinetics, and scavenging studies of Bi<sub>2</sub>-2xCoxZnxO<sub>3</sub> nanoparticles with reactive black 5 dye. **Ceramics international**, 2025.

FARAHBAKSH, J.; NAJAFI, M.; GOLGOLI, M.; ASIF, A. H.; KHIADANI, M.; RAZMJOU, A.; ZARGAR, M. Microplastics and dye removal from textile wastewater using

MIL-53 (Fe) metal-organic framework-based ultrafiltration membranes. ***Chemosphere***, v. 364, p. 143170, 2024.

FENELON, E.; NI'AM, A. C.; WANG, Y.; YOU, S. Study of the Potential of La/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Catalyst for Photodegradation of Acid Yellow 42 Dye under Visible Light. ***Journal of nanomaterials***, v. 2022, n. 1, p. 1–13, 2022.

FOUAD, K.; GAR ALALM, M.; BASSYOUNI, M.; SALEH, M. Y. A novel photocatalytic reactor for the extended reuse of W-TiO<sub>2</sub> in the degradation of sulfamethazine. ***Chemosphere***, v. 257, p. 127270, 2020.

FURUKAWA, J. Y.; MARTINEZ, R. M.; MOROCHO-JÁCOME, A. L.; CASTILLO-GÓMEZ, T. S.; PEREDA-CONTRERAS, V. J.; ROSADO, C.; VELASCO, M. V. R.; BABY, A. R. Skin impacts from exposure to ultraviolet, visible, infrared, and artificial lights—a review. ***Journal of Cosmetic and Laser Therapy***, v. 23, n. 1-2, p. 1–7, 2021.

FURUKAWA, J. Y.; MARTINEZ, R. M.; MOROCHO-JÁCOME, A. L.; CASTILLO-GÓMEZ, T. S.; PEREDA-CONTRERAS, V. J.; ROSADO, C.; VELASCO, M. V. R.; BABY, A. R. Skin impacts from exposure to ultraviolet, visible, infrared, and artificial lights—a review. ***Journal of Cosmetic and Laser Therapy***, v. 23, n. 1-2, p. 1–7, 2021.

GABER, M. M.; SHOKRY, H.; SAMY, M.; A. EL-BESTAWY, E. Green approach for fabricating hybrids of food waste-derived biochar/zinc oxide for effective degradation of bromothymol blue dye in a photocatalysis/persulfate activation system. ***Chemosphere***, v. 364, p. 143245, 2024.

GANESAN, R.; LATHA, A.; YESURAJ, K.; MAFAZ AHAMED, R. Solar photo-Fenton technology in conjunction with a sequential batch reactor for the degradation of textile dyeing effluent. ***Desalination and Water Treatment***, v. 321, p. 100934, 2025.

GANESAN, S.; KOKULNATHAN, T.; SUMATHI, S.; PALANIAPPAN, A. Efficient photocatalytic degradation of textile dye pollutants using thermally exfoliated graphitic carbon nitride (TE-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). ***Scientific Reports***, v. 14, n. 1, p.2284, 2024.

GAO, Y. qiong; ZHONG, X. mei; REN, X. ting; TIAN, F. xiang; GAO, N. yun; LI, C. Synergistic mechanism and toxicity reduction potential in medium-pressure UV/chlorine/TiO<sub>2</sub> system for metronidazole removal. ***Journal of Water Process Engineering***, v. 65, p. 105903, 2024.

GAO, Z.; ZOU, W.; JU, B.; TANG, B.; MA, W.; NIU, W.; ZHANG, S. Sustainable and recyclable starch-based ion exchange resin with superior exchange capacity and swelling resistance. ***Separation and Purification Technology***, v. 362, p.131831, 2025.

GENÇYILMAZ, O.; NAVRUZ, F. Z.; İNCE, S.; ABBAS, A. A.; SALIM, A. H. S. Comparative evaluation of zinc oxide nanoparticles (ZnONPs): Photocatalysis, antibacterial, toxicity and genotoxicity. ***Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry***, v. 456, p. 115847, 2024.

GHANBARI SHOHANY, B.; KHORSAND ZAK, A. Doped ZnO nanostructures with selected elements - Structural, morphology and optical properties: A review. **Ceramics international**, v. 46, n.5, p. 5507-5520, 2020.

GIBAS, A.; WINNICKI, M.; BASZCZUK, A.; JASIORSKI, M. Aerosol-assisted low-pressure cold spraying of TiO<sub>2</sub> suspension. **Surface and Coatings Technology**, v. 496, p. 131715, 2025.

GIRISH, Y. R.; UDAYABHANU; BYRAPPA, N. M.; ALNAGGAR, G.; HEZAM, A.; NAGARAJU, G.; PRAMODA, K.; BYRAPPA, K. Rapid and facile synthesis of Z-scheme ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterostructure as efficient visible light-driven photocatalysts for dye degradation and hydrogen evolution reaction. **Journal of Hazardous Materials Advances**, v. 9, p. 100230, 2023.

GIWA, A.; YUSUF, A.; BALOGUN, H. A.; SAMBUDI, N. S.; BILAD, M. R.; ADEYEMI, I.; CHAKRABORTY, S.; CURCIO, S. Recent advances in advanced oxidation processes for removal of contaminants from water: A comprehensive review. **Process safety and environmental protection: transactions of the institution of chemical engineers**, Part B, v. 146, p. 220-256, 2021.

GOLIN, R.; BARBOSA, A. G.; LOPES, V. C. P.; CAIXETA, D. S.; FILHO, F. C. M. de M.; DALL'OGLIO, E. L.; DE VASCONCELOS, L. G.; DE MORAIS, E. B. Decolorization of Rhodamine B by Fenton reaction using iron nanoparticles supported in Brazil nutshell biomass. **Revista Materia**, v. 27, n. 3, 2022.

GOMIDES, C.E.; OLIVEIRA F.M. SOARES, J. S.; MATOS, M. P.; SOUZA, A. R. Technical-financial analysis of conventional and alternative technologies for the treatment of sewage in small to large cities. **Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 18, e2906, 2023.

GOSWAMI, K. GOSWAMI, K.; ULAGANAMBI, M.; SUKUMARAN, L.K.; TETALA, K.K.R. Synthesis and application of iron based metal organic framework for efficient adsorption of azo dyes from textile industry samples. **Advances in Sample Preparation**, v. 7, p. 100080, 2023.

GOUVEA, M. E. V.; BOLDRINA, F. H. C.; DA SILVA, B. H. B.; PAIVA, L. K.; MORAES, N. P.; AGUIARA, L. G.; RODRIGUES, L. A. Fluidized bed reactor for 4-chlorophenol photodegradation via solar and visible radiation using ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/carbon xerogel as a photocatalyst. **Chemical Physics Impact**, v. 8, n. 100428, p. 100428, 2024.

GOVINDASAMY, P.; KANDASAMY, B.; THANGAVELU, P.; BARATHI, S.; THANDAVARAYAN, M.; SHKIR, M.; LEE, J. Biowaste derived hydroxyapatite embedded on two-dimensional g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets for degradation of hazardous dye and pharmacological drug via Z-scheme charge transfer. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 15799, 2022.

GUAN, R.; LI, J.; ZHANG, J.; ZHAO, Z.; WANG, D.; ZHAI, H.; SUN, D. Photocatalytic Performance and Mechanistic Research of ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> on Degradation of Methyl Orange. **ACS Omega**, v. 4, n. 24, p. 20742–20747, 2019.

GUARATINI, C.C.I; ZANONI, M.V.B. Corantes Têxteis. **Química Nova**. vol. 23, p. 71-78. 2000.

GUO, X.; DUAN, J.; LI, C.; ZHANG, Z.; WANG, W. Highly efficient Z-scheme g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO photocatalysts constructed by co-melting-recrystallizing mixed precursors for wastewater treatment. **Journal of Materials Science**, v. 55, n. 5, p. 2018–2031, 2020.

HAMIDON, T. S.; GARBA, Z. N.; ZANGO, Z. U.; HUSSIN, M. H. Biopolymer-based beads for the adsorptive removal of organic pollutants from wastewater: Current state and future perspectives. **International journal of biological macromolecules**, v. 269, n. Pt 1, p. 131759, 2024.

HANDE, P.; KULKARNI, K. S.; ADIVAREKAR, R. V.; BHAGWAT, S. S.; BHATE, P. M. A process for dyeing cotton with direct dyes possessing primary aromatic amino groups furnishing wash fastness exhibited by reactive dyes. **Coloration Technology**, v. 138, n. 3, p. 248–254, 2022.

HARFAOUI, S. EL; DRIOUICH, A.; MOHSSINE, A.; BELOUAFA, S.; ZMIRLI, Z.; MOUNTACER, H.; DIGUA, K.; CHAAIR, H. Modelization and optimization of the treatment of the reactive black-5 dye from industry effluents using experimental design methodology. **Scientific African**, v. 16, e01229, 2022.

HASSAAN, M. A.; EL-NEMR, M. A.; ELKATORY, M. R.; RAGAB, S.; NICULESCU, V. C.; EL NEMR, A. Principles of Photocatalysts and Their Different Applications: A Review. **Topics in Current Chemistry**, v. 381, p. 31-54, 2023

HASSAN, F.; BACKER, S. N.; ALMANASSRA, I. W.; ALI ATIEH, M.; ELBAHRI, M.; SHANABLEH, A. Solar-matched S-scheme ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for visible light-driven paracetamol degradation. **Scientific Reports**, v. 14, n. 1, 2024.

HAYAT, A.; SYED, S.; AL-SEHEMI, A.G.; EL-NASSER, K. S.; TAHA, T. A.; AL-GHAMDI, A. A.; AMIN, M. A.; AJMAL, Z.; IQBAL, W.; PALAMANIT, A.; MEDINA, D. I.; NAWAWI, W. I.; SOHAI, M. State of the art advancement in rational design of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst for efficient solar fuel transformation, environmental decontamination and future perspectives. **International journal of hydrogen energy**, v.47, n. 20, p. 10837-10867, 2022.

HAYE, E. *et al.* ZnO/Carbon xerogel photocatalysts by low-pressure plasma treatment, the role of the carbon substrate and its plasma functionalization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 570, p. 312–321, 2020.

HONG, X.; ZOU, L.; ZHAO, J.; LI, C.; CONG, L. Dry-wet spinning of PVA fiber with high strength and high Young's modulus. **IOP conference series. Materials science and engineering**, v. 439, p. 042011, 2018.

HOSSAIN, M. T.; SHAHID, M. A.; LIMON, M. G. M.; HOSSAIN, I.; MAHMUD, N. Techniques, applications, and challenges in textiles for a sustainable future. **Journal of Open Innovation Technology Market and Complexity**, v. 10, n. 1, p. 100230, 2024.

HOSSEINI, S.; MOGHADDAS, H.; MASOUDI SOLTANI, S.; KHEAWHOM, S. Technological applications of honeycomb monoliths in environmental processes: A review. **Process safety and environmental protection : transactions of the Institution of Chemical Engineers, Part B**, v. 133, p. 286–300, 2020.

HUANG, X.; ZENG, Y.; FU, H.; ZHONG, L.; QI, B.; CHEN, D.; YU, J.; ZHANG, P.; LEE, S. S. Simultaneous removal of phosphorus, chromium (VI), and antimony (V) from textile dye wastewater by electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 488, p. 137409, 2025.

HÜBNER, U.; SPAHR, S.; LUTZE, H.; WIELAND, A.; RÜTING, S.; GERNJAK, W.; WENK, J. Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – Guidance for systematic future research. **Heliyon**, v. 10, n. 9, p. e30402, 2024.

HUO, Z.-Y.; Lee, D. M.; Kim, Y-J; Kim, S-W. Solar-induced hybrid energy harvesters for advanced oxidation water treatment. **iScience**, v. 24, n. 7, p. 102808, jul. 2021.

HUSNA, M. Y. N.; CHONG, C. H.; WONG, V. L.; CHEAH, K. H.; WAN, Y. K. 3D-printed PEGDA monolith with robust silane-grafted chitosan for enhanced textile wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 6, p. 108581, 2022.

IBÁÑEZ, M.; SANZ, O.; EGAÑA, A.; REYERO, I.; BIMBELA, F.; GANDÍA, L. M.; MONTES, M. Performance comparison between washcoated and packed-bed monolithic reactors for the low-temperature Fischer-Tropsch synthesis. **Chemical Engineering Journal**, v. 425, p. 130424, 2021.

IBORRA-TORRES, A. et al. 3D printed SrNbO<sub>2</sub>N photocatalyst for degradation of organic pollutants in water. **Materials Advances**, v. 4, n. 16, p. 3461–3472, 2023.

ISLAM, T.; REPON, M. R.; ISLAM, T.; SARWAR, Z.; RAHMAN, M. M. Impact of textile dyes on health and ecosystem: a review of structure, causes, and potential solutions. **Environmental Science and Pollution Research International**, v. 30, n. 4, p. 9207–9242, 2023.

JEONG, D. H.; REALFF, M. J. Modular monolith adsorbent systems for CO<sub>2</sub> capture and its parameterized optimization. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 176, p. 1–13, 2021.

JOHN, K. I.; ISSA, T.B.; HO, G.; NIKILOSKI, A.; LI, D. Enhanced adsorption and photocatalytic degradation of organics using la-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with Ag NPs. **Water Cycle**, 2025.

JORGE, A. M. S.; ATHIRA, K. K.; ALVES, M. B.; GARDAS, R. L.; PEREIRA, J. F. B. Textile dyes effluents: A current scenario and the use of aqueous biphasic systems for the recovery of dyes. **Journal of Water Process Engineering**, v. 55, p. 104125, 2023.

JOSEPH, A.; VIJAYANANDAN, A. Review on support materials used for immobilization of nano-photocatalysts for water treatment applications. **Inorganica Chimica Acta**, v. 545, p. 121284–121284, 1 jan. 2023.

KADAM, A. N.; BHOPATE, D. P.; KONDALKAR, V. V.; MAJHI, S. M.; BATHULA, C. D.; TRAN, A. V.; LEE, S. W. Facile synthesis of Ag-ZnO core–shell nanostructures with enhanced photocatalytic activity. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 61, p. 78–86, 2018.

KADHIM, D. J.; AMMAR, S. H. Boosted synergistic piezo/photo-catalytic effect of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-immobilized phosphotungstic acid heterojunctions for degradation of organic contaminants. **Journal of Molecular Structure**, v. 1319, p. 139590, 2025.

KALISAMY, P.; SHAHADAT HOSSAIN, M.; MACADANGDANG, R. R.; MADHUBALA, V.; PALANIVEL, B.; VENKATACHALAM, M.; EL SAYED MASSOUD, E.; SREEDEVI, G. ZnO coupled F-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: Z-scheme heterojunction for visible-light driven photocatalytic degradation reaction. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 135, p.109102, 2022.

KAPTEIJN, F.; MOULIJN, J. A. Structured catalysts and reactors – Perspectives for demanding applications. **Catalysis Today**, v. 383, p. 5-14. 2020.

KAUR, K.; KAUR, H. Visible light induced photocatalytic degradation of polyvinyl chloride from water using graphene oxide/nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nanocomposite. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 13, n. 2, p. 115664, 2025.

KAYANI, Z. N.; ABBAS, E.; SADDIQUE, Z.; RIAZ, S.; NASEEM, S. Photocatalytic, antibacterial, optical and magnetic properties of Fe-doped ZnO nano-particles prepared by sol-gel. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 88, p. 109–119, 2018.

KHALAFI, T.; BUAZAR, F.; GHANEMI, K. Phycosynthesis and Enhanced Photocatalytic Activity of Zinc Oxide Nanoparticles Toward Organosulfur Pollutants. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 1–10, 2019.

KHAN, Z. U. H.; GUL, N. S.; SABAHT, S.; SUN, J.; TAHIR, K.; SHAH, N. S.; MUHAMMAD, N.; RAHIM, A.; IMRAN, M.; IQBAL, J.; KHAN, T. M.; KHASIM, S.; FAROOQ, U.; WU, J. Removal of organic pollutants through hydroxyl radical-based advanced oxidation processes. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 267, n. 115564, 2023

KHANNA, A.; SHETTY, V. K. Solar light induced photocatalytic degradation of Reactive Blue 220 (RB-220) dye with highly efficient Ag@TiO<sub>2</sub> core–shell nanoparticles: A comparison with UV photocatalysis. **Solar energy (Phoenix, Ariz.)**, v. 99, p. 67–76, 2014.

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

KHOUYA, A. A.; MARTINEZ, M.L.M. ; BERTANI, P.; ROMERO, T.; FAVIER, D.; ROLAND, T.; GUIDAL, V.; BELLIERE-BACA, V.; EDOURARD, D.; JIERRY, L.; RITLENG, V. Coating of polydopamine on polyurethane open cell foams to design soft structured supports for molecular catalysts. **Chemical Communications**, v. 55, n. 79, p. 11960–11963, 2019.

KHURSHID, F.; JEYAVELAN, M.; HUDSON, M. S. L.; NAGARAJAN, S. Ag-doped ZnO nanorods embedded reduced graphene oxide nanocomposite for photo-electrochemical applications. **Royal Society Open Science**, v. 6, n. 2, p. 181764, 2019.

KOERICH, P.; GILSON, I. K.; VIEIRA, M. G.; BARBOSA, S.C.; SILVA, M. R. V.; PRIMEL, E. G.; RADUNZ, A. L.; CABRERA, L.C. Determinação de contaminantes emergentes no rio Lontra (Salto do Lontra – Paraná ). **Biodiversidade**, v.20, p. 106-121, 2021.

KONG, J. Z.; ZHAI, H. F.; ZHANG, W.; WANG, S. S.; ZHAO, X. R.; LI, M.; LI, H.; LI, A. D.; WU, D. Visible Light-Driven Photocatalytic Performance of N-Doped ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanocomposites. **Nanoscale Research Letters**, v. 12, n. 1, 2017.

KUMAR, M.; NEGI, K.; UMAR, A.; CHAUHAN, M. S. Photocatalytic and fluorescent chemical sensing applications of La-doped ZnO nanoparticles. **Chemical Papers**, v. 75, n. 4, p. 1555–1566, 2021.

KUMARI, P.; KUMAR, A. Advanced Oxidation Process: A remediation technique for organic and non-biodegradable pollutant. **Results in Surfaces and Interfaces**, p. 100122, 22 maio 2023.

KUSUMLATA; AMBADE, B.; KUMAR, A.; GAUTAM, S. Sustainable solutions: Reviewing the future of textile dye contaminant removal with emerging biological treatments. **Limnological Review**, v. 24, n. 2, p. 126–149, 2024.

LANDERS, J.; GOR, G. Y.; NEIMARK, A. V. Density functional theory methods for characterization of porous materials. **Colloids and surfaces. A, Physicochemical and engineering aspects**, v. 437, p. 3–32, 2013.

LAUTERBACH, S.; FASOULAS, S.; PFEIFFER, M. Modeling of heterogeneous catalytic reactions with the simulation tool PICLas. **Computer Physics Communications**, v. 311, p.109560, 2025.

LE, A.T.; KOE, C. M.; LE, K. T. D. H.; TAN, W. K.; HUYNH, N. A. T.; PUNG, S. Y. Rapid immobilization of Ag/ZnO nanocomposite on Kanthal mesh for efficient removal of organic dye and heavy metal ions. **Materials chemistry and physics**, v. 339, n. 130692, p. 130692, 2025.

LEE, T. H.; KIM, K. D.; JUNG, U.; IM, H. B.; KOO, K. Y. Evaluation of monolith catalyst in catalytic combustion of anode off-gas for solid oxide fuel cell system. **Catalysis Today**, v. 411–412, p. 114032, 2023.

LEI, C.; PI, M.; XU, D.; JIANG, C.; CHENG, B. Fabrication of hierarchical porous ZnO-Al 2 O 3 microspheres with enhanced adsorption performance. **Applied Surface Science**, v. 426, p. 360–368, 2017.

LEVENSPIEL, O. **Chemical Reaction Engineering**. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 1999.

**LG-STEEL. Ficha técnica do latão.** Disponível em: <<http://www.lgsteel.com.br/ficha-tecnica-do-latao.htm>>. Acesso em: 27 de fev. 2025.

LI, D.; ZANG, J.; ZHANG, J.; AO, K.; WANG, Q.; DONG, Q.; WEI, Q. Sol-gel synthesis of carbon xerogel-ZnO composite for detection of catechol. **Materials**, v. 9, n. 4, 2016.

LI, W.; CHEN, Q.; ZHONG, Q. One-pot fabrication of mesoporous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/NiS co-catalyst counter electrodes for quantum-dot-sensitized solar cells. **Journal of Materials Science**, v. 55, n. 24, p. 10712–10724, 2020.

LI, X.; YU, J.; JIANG, C. Principle and surface science of photocatalysis. **Interface Science and Technology**, v. 31, p., 1-579, 2020.

LI, X.; CHEN, Y.; TAO, Y.; SHEN, L.; XU, Z.; BIAN, Z.; LI, H. Challenges of photocatalysis and their coping strategies. **Chem catalysis**, v. 2, n. 6, p. 1315–1345, 2022.

LI, X.; TIAN, T.; CUI, T.; LIU, B.; JIN, R.; ZHOU, J. Alkaline-thermal hydrolysate of waste activated sludge as a co-metabolic substrate enhances biodegradation of refractory dye reactive black 5. **Waste Management**, v. 170, p. 40–49, 2023.

LI, X.; SHEN, X.; JIANG, W.; XI, Y.; LI, S. Comprehensive review of emerging contaminants: Detection technologies, environmental impact, and management strategies. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 278, n. 116420, p. 116420, 2024.

LI, Y. Construction of WO<sub>3</sub>–visible light–H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation system for degradation of organic pollutant. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 35, n. 32, 2024.

LIANG, S.; JIN, D.; FU, Y.; LIN, Q.; ZHANG, R.; WANG, X.; Interfacial elaborating In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-decorated ZnO/reduced graphene oxide/ZnS heterostructure with robust internal electric field for efficient solar-driven hydrogen evolution. **Journal of colloid and interface science**, v. 635, p. 128–137, 2023.

LIM, N. Y. Y.; CHIAM, S. L.; LEO, C. P.; CHANG, C. K. Recent modification, mechanisms, and performance of zinc oxide-based photocatalysts for sustainable dye degradation. **Hybrid Advances**, v. 7, n. 100318, p. 100318, 2024.

LIU, Y.; FENG, P.; WANG, Z.; JIAO, X.; AKHTAR, F. Novel fabrication and enhanced photocatalytic MB degradation of hierarchical porous monoliths of MoO<sub>3</sub> Nanoplates. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 1845, 2017.

LIU, S.; YE, T.; LIU, Y.; CHENG, H.; LIU, X. Graphitic-carbon nitride nanosheets as a new inorganic filler for improving energy storage density of PVDF-based dielectric composites. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 31, n. 16, p. 13063–13069, 2020.

LIU, Y.; ZHU, J.; CHI, M. S.; EYGEN, VAN, G.; GUAN, K.; MATSUYAMA, H. Comprehensive review of nanofiltration membranes for efficient resource recovery from textile wastewater **Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland: 1996)**, n. 160132, p. 160132, 2025a.

LIU, R.; QU, Y.; SHI, X.; SU, Y.; LI, C.; DUAN, J. A High-Performance Three-Dimensional Monolithic Microreactor for Enhanced Photocatalytic Nitrogen Fixation. **Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids**, v. 41, n. 17, p. 10917–10930, 2025b.

LU, L.; WU, B.; SHI, W.; CHENG, P. Metal–organic framework-derived heterojunctions as nanocatalysts for photocatalytic hydrogen production. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 6, n. 12, p. 3456–3467, 2019.

LUPU, G. I.; ORBEȚI, C.; BOBIRICĂ, L.; BOBIRICĂ, C.; PASCU, L. F. Key Principles of Advanced Oxidation Processes: A Systematic Analysis of Current and Future Perspectives of the Removal of Antibiotics from Wastewater. **Catalysts (Basel, Switzerland)**, v. 13, n. 9, p. 1280, 2023.

LYKIDOU, S.; GITSOULI, E.; DANIILIDIS, V.; VOUVLOUDI, E.; NIKOLAIDIS, N. F. Study on the Dyeing Properties of a Novel Reactive Dye with One Vinylsulfone Reactive Group, on Cotton Substrates, Before and After Its Ultrafiltration Treatment. **Fibers and Polymers**, v. 24, n. 11, p. 3995–4004, 2023.

MA, L.; HE, X.; HE, S.; YU, S.; ZHANG, S.; FU, Y. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> modified flower-like CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> array on nickel foam without binder for high-performance supercapacitors. **RSC Advances**, v. 15, n. 1, p. 323–330, 2025

MA, Y.; WANG, X.; DONG, Z.; HOU, X.; WANG, T.; SUN, W.; LIU, H. Effect of particle size on the microstructure and consolidation behavior of nickel coating fabricated by laser shockwave sintering. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 24, p. 5404–5419, 2023.

MACEDO, O. B.; DE OLIVEIRA, A. L. M.; DOS SANTOS, I. M. G. Zinc tungstate: a review on its application as heterogeneous photocatalyst. **Ceramica**, v. 68, n. 387, p. 294–315, 2022.

MACHROUHI, A.; KHIAR, H.; ELHALIL, A. SADIQ, M.; ABDENNOURI, M.; BARKA, N. Synthesis, characterization, and photocatalytic degradation of anionic dyes using a novel ZnO/activated carbon composite. **Watershed Ecology and the Environment**, v.5, p.80–87, 2023.

MANCUSO, A.; NAVARRA, W.; SACCO, O.; PRAGLIOLA, S.; VAIANO, V.; VENDITTO, V. Photocatalytic degradation of thiacloprid using tri-doped tio<sub>2</sub> photocatalysts: A preliminary comparative study. **Catalysts**, v. 11, n. 8, p.11080927, 2021.

MANGESANA, N.; CHIKUKU, R.S.; MAINZA, A.N.; GOVENDER, I.; VAN DER WESTHUIZEN, A. P.; NARASHIMA, M. The effect of particle sizes and solids concentration on the rheology of silica sand based suspensions. **The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy**, v.8, p. 237-243 2008.

MARCELLO, B. A.; CORREA, O. V.; BENTO, R. T.; PILLIS, M. F. Effect of Growth Parameters on the Photocatalytic Performance of TiO<sub>2</sub> Films Prepared by MOCVD. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, n. 6, p. 1270–1283, 2020.

MARIEN, C. B. D.; LE PIVERT, M.; AZAÏS, A.; M'BRA, I. C.; DROGUI, P.; DIRANY, A.; ROBERT, D. Kinetics and mechanism of Paraquat's degradation: UV-C photolysis vs UV-C photocatalysis with TiO<sub>2</sub>/SiC foams. **Journal of Hazardous Materials**, p. 164–171, 2019.

MEDEIROS, N. C. F. L.; DE MEDEIROS, L. I.; E SILVA, G. F. B. L.; BOSS, A. F. N.; DOS SANTOS GOMES, N. A.; SARDINHA, A. F.; BALDAN, M. R.; AMARAL-LABAT, G. Sustainable Carbon Xerogel in the Production of Electromagnetic Radar Absorbing Composites in the Ku-Band. **Materials Research**, v. 25, 2022.

MEENA, P. L.; POSWAL, K.; SURELA, A. K.; SAINI, J. K. Synthesis of graphitic carbon nitride/zinc oxide (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO) hybrid nanostructures and investigation of the effect of ZnO on the photodegradation activity of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> against the brilliant cresyl blue (BCB) dye under visible light irradiation. **Advanced Composites and Hybrid Materials**, v. 6, n. 1, 2023.

MEENA, V.; SWAMI, D.; CHANDEL, A.; JOSHI, N.; PRASHER, S. O. Selected emerging contaminants in water: Global occurrence, existing treatment technologies, regulations and associated risk. **Journal of hazardous materials**, v. 483, n. 136541, p. 136541, 2025.

MEHELLOU, A.; DELIMI, R.; ALLAT, L.; DJELLABI, R.; REBIAI, A.; INNOCENT, CHRISTOPHE, Design of a synergistic combined electrodialysis/anodic oxidation system for simultaneous AMX membrane fouling mitigation and enhanced dye degradation. **Genie des procedes [Chemical engineering and processing]**, v. 196, n. 109663, p. 109663, 2024.

MENDES JÚNIOR, B. O. Indústria têxtil. **Caderno Setorial ETENE/ BNDES**, ano 9, n. 357, p. 1-11, 2024.

MENDES JÚNIOR, B. O. Indústria têxtil. **Caderno Setorial ETENE/ BNDES**, ano 7, n. 253, p. 1-12, 2022.

MESQUITA, A. R.; GORGULHO, H. F.; MARTELLI, P. B.; FURTADO, C. A. Compósitos de xerogéis de carbono/TiO<sub>2</sub>. **Revista Matéria**, v. 23, nº 4, p.12249, 2018

MODI, S.; YADAV, V. K.; AMARI, A.; ALYAMI, A.Y.; GACEM, A.; HARHARAH, H. N.; FULEKAR, M.H. Photocatalytic degradation of methylene blue dye from wastewater by using doped zinc oxide nanoparticles. **Water**, v. 15, n. 12, p. 2275, 2023.

MOHAMMADZADEH, A.; AZADBEH, M.; SHOKRIYAN, B.; ABAD, S. N. K. Synthesis of ZnO nanocombs and tetrapods by catalyst-free oxidation of alpha brass powders in air atmosphere. **Ceramics International**, v. 46, n. 2, p. 2552–2557, 2020.

MOHAMMED, S.; PRATHISH, K. P.; JEEVA, A.; SHUKLA, S. Integrated Fenton-like and ozonation based advanced oxidation processes for treatment of real-time textile effluent containing azo reactive dyes. **Chemosphere**, v. 349, p. 140766, 2024.

MOMENI, M. M.; NAJAFI, M. Structural, morphological, optical and photoelectrochemical properties of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films grown via an electrodeposition method. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 132, n. May, p. 108809, 2021.

MONTEAGUDO, J. M.; DURÁN, A.; MARTÍNEZ, M. R.; SAN MARTÍN, I. Effect of reduced graphene oxide load into TiO<sub>2</sub> P25 on the generation of reactive oxygen species in a

solar photocatalytic reactor. Application to antipyrine degradation. **Chemical Engineering Journal**, v. 380, p. 112410, 2020.

MORAES, N. P.; BACETTO, L.A.; SANTOS, G. S.; SILVA, M. L. C. P.; MACHADO, J. P. B.; CAMPOS, T. M. B.; THIM, G. P. T.; RODRIGUES. Synthesis of novel ZnO/carbon xerogel composites: Effect of carbon content and calcination temperature on their structural and photocatalytic properties. **Ceramics International**, v. 45, n. 3, p. 3657–3667, fev. 2019.

MORAES, N. P.; DA SILVA ROCHA, R.; CAETANO PINTO DA SILVA, M. L.; BASTOS CAMPOS, T. M.; THIM, G. P.; LANDERS, R.; RODRIGUES, L. A. Facile preparation of Bi-doped ZnO/ $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Carbon xerogel composites towards visible-light photocatalytic applications: Effect of calcination temperature and bismuth content. **Ceramics International**, v. 46, n. 15, p. 23895–23909, 2020.

MORAES, N. P.; VALIM, R. B.; ROCHA, R. S.; SILVA, M. L. C. P.; CAMPOS, T. M. B.; THIM, G. P. T.; RODRIGUES, L. A. Effect of synthesis medium on structural and photocatalytic properties of ZnO/carbon xerogel composites for solar and visible light degradation of 4-chlorophenol and bisphenol A. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 584, p. 124034, 2020.

MORAES, N.P.; SIERVO, A.; SILVA. T.O.; ROCHA, T.S.; REDDY, D.A.; LIANQING, Y.; LANZA, M.R.V; RODRIGUES, L.A. Kraft lignin-based carbon xerogel/zinc oxide composite for 4-chlorophenol solar-light photocatalytic degradation: effect of pH, salinity, and simultaneous Cr(VI) reduction. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 30, n. 3, p. 8280–8296, 2022a.

MORAES, N. P.; GOES, C. M.; ROCHA, R. da S.; GOUVÊA, M. E. V.; DE SIERVO, A.; SILVA, M. L. C. P. da; RODRIGUES, L. A. Tannin-based carbon xerogel as a promising co-catalyst for photodegradation processes based on solar light: a case study using the tin (IV) oxide/carbon xerogel composite. **Chemical Engineering Communications**, v. 209, n. 11, p. 1570–1582, 2022b.

MORAES, N. P.; OLIVEIRA, M. F. de; BACANI, R.; ROCHA, R. da S.; LANZA, M. R. de V.; RODRIGUES, L. A. Stabilizing the S-scheme ZnO/ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Bi<sub>6</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>15</sub> heterojunction through the application of carbon xerogel as both a solid-state mediator and reducing agent. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 177, p. 108412, 2024.

MORSHEDY, A. S.; EL-FAWAL, E. M.; ZAKI, T.; EL-ZAHHAR, A. A.; ALGHAMDI, M. M.; EL NAGGAR, A. M. A. A review on heterogeneous photocatalytic materials: Mechanism, perspectives, and environmental and energy sustainability applications. **Inorganic chemistry communications**, p. 112307, 2024.

MUKHTAR, S.; SZABÓ-BÁRDOS, E.; ÓZE, C.; JUZSAKOVA, T.; RÁCZ, K.; NÉMETH, M.; HORVÁTH, O. G-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> modified with metal sulfides for visible-light-driven photocatalytic degradation of organic pollutants. **Molecules (Basel, Switzerland)**, v. 30, n. 2, p. 253, 2025.

MUÑOZ-BARTUAL, M.; GARRIGUES, S.; ESTEVE-TURRILLAS, F. A. Micro-solid phase extraction of pharmaceuticals and illicit drugs from wastewaters using monolith-coated syringe filters. **Microchemical Journal**, v. 200, p. 110484, 2024.

MURCIA-SALVADOR, A.; RODRÍGUEZ-LÓPEZ, M. I.; PELLICER, J. A.; GÓMEZ-MORTE, T.; AUÑÓN-CALLES, D.; YÁÑEZ-GASCÓN, M. J.; CERÓN-CARRASCO, J. P.; GIL-IZQUIERDO, Á.; NÚÑEZ-DELICADO, E.; GABALDÓN, J. A. Development of Chitosan Polysaccharide-Based Magnetic Gel for Direct Red 83:1 Removal from Water. **Gels**, v. 10, n. 8, p. 496, 2024.

MUSIE, W.; GONFA, G. Fresh water resource, scarcity, water salinity challenges and possible remedies: A review. **Heliyon**, v. 9, n. 8, p. e18685, 2023.

MYACHIN, I. V.; KONONOV, L. O. Mixer Design and Flow Rate as Critical Variables in Flow Chemistry Affecting the Outcome of a Chemical Reaction: A Review. **Inventions**, v. 8, n. 5, p. 128, 2023.

NARKBUAKAEW, T.; SUJARIDWORAKUN, P. Synthesis of Tri-S-Triazine Based g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Photocatalyst for Cationic Rhodamine B Degradation under Visible Light. **Topics in Catalysis**, v. 63, n. 11–14, p. 1086–1096, 2020.

NEEMA, D.; HUMAYUN, M.; BHATTACHARYYA, D.; FU, D. J. Hierarchical Sr-ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction with enhanced photocatalytic activities. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 396, 2020.

NEUPANE, G. R.; KAPHLE, A.; HARI, P. Microwave-assisted Fe-doped ZnO nanoparticles for enhancement of silicon solar cell efficiency. **Solar energy materials and solar cells: an international journal devoted to photovoltaic, photothermal, and photochemical solar energy conversion**, v. 201, p. 110073, 2019.

NGULLIE A, J. G. M.; DA SILVA, T. V. C.; DE MORAES, N. P.; CAETANO PINTO DA SILVA, M. L.; DA SILVA ROCHA, R.; LANDERS, R.; RODRIGUES, L. A. Visible light-driven ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/carbon xerogel ternary photocatalyst with enhanced activity for 4-chlorophenol degradation. **Materials Chemistry and Physics**, v. 256, 123651, 2020.

NGUYEN, L. T. T.; DUONG, A. T. T.; BUI, N. D.; NGO, V. T. M.; NGUYEN, H. Q.; NGUYEN, H. T. T.; TRAN, G. T.; TRAN, T. Van. Synthesis of magnetic NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction photocatalysts for boosting dye degradation performance under visible-light irradiation. **Nanoscale Advances**, v. 7, n. 2, p. 536–548, 2024.

NOGUEIRA, R. F. P; JARDIM, W. F. Heterogeneous photocatalysis and its environmental. **Química Nova**, v. 21. n.1, p. 69-72, 1998.

OLIVEIRA, W. V.; MORAIS, A. Í. S.; HONORIO, L. M. C.; TRIGUEIRO, P. A.; ALMEIDA, L. C.; GARCIA, R. R. P.; VIANA, B. C.; FURTINI, M. B.; SILVA-FILHO, E. C.; OSAJIMA, J. A. TiO<sub>2</sub> immobilized on fibrous clay as strategies to photocatalytic activity. **Materials Research**, v. 23, n. 1, 2020.

OLIVEIRA, E.; SILVA, É.; SIMÕES, T.; DANTAS, É.; RIBEIRO, A.; LUCENA, A.; NAPOLEÃO, D.; PEÑA-GARCIA, R.; DARIVA, S.; ALMEIDA, L. Development of a semiconductor tree branch-like photoreactor for textile industry effluent treatment. **Environmental Science and Pollution Research**, 2021a.

OLIVEIRA, M. A. S. de; NEVES, N. S. da C. S.; SANTANA, R. M. da R.; LUCENA, A. L. A. de; ZAIDAN, L. E. M. C.; CAVALCANTI, V. D. O. M.; SILVA, G. L. da; NAPOLEÃO, D. C. Employment of advanced oxidation processes in the degradation of a textile dye mixture: evaluation of reaction parameters, kinetic study, toxicity and modeling by artificial neural networks. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 25, p. e12, 2021b.

OLIVEIRA, R.A.; CASTRO, M.A.M.; PORTO, D.L.; ARAGÃO, C. F. S.; SOUZA, R. P.; SILVA, U.C.; BOMIO, M. R.D.; MOTTA, F. V. Immobilization of Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/ZnO heterojunctions on glass substrate: design of drug and dye mixture degradation by solar-driven photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.452, p.115619, 2024.

OLIVEIRA, E. D. C.; ARAUJO, I. C. F.; DOS SANTOS, R.; GARCIA, R. R. P.; ALMEIDA, L. C. Innovative application of metal monoliths in textile dye adsorption: A comprehensive study of continuous and batch systems. **Separation and purification technology**, v. 361, n. 131368, p. 131368, 2025.

ONG, W.-J.; Tan, L-L.; Ng, Y. H.; Yong, S-T.; Chai, S-P. Graphitic Carbon Nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer To Achieving Sustainability? **Chemical Reviews**, v. 116, n. 12, p. 7159–7329, 2016.

**OSRAM. ULTRA VITALUX 300 W 230 V E27.** Disponível em: <[https://www.osram.com.br/ecat/ULTRA-VITALUX%20UV-A-UV-A-L%C3%A2mpadas%20ultravioletas-Industry-Ilumina%C3%A7%C3%A3o%20especial/br/pt/GPS01\\_1028569/ZMP\\_60829/](https://www.osram.com.br/ecat/ULTRA-VITALUX%20UV-A-UV-A-L%C3%A2mpadas%20ultravioletas-Industry-Ilumina%C3%A7%C3%A3o%20especial/br/pt/GPS01_1028569/ZMP_60829/)>. Acesso em: 10 de fev. 2025a.

**OSRAM. HQI-BT 400 W/D PRO.** Disponível em: <[https://www.inventronics-light.com/ecat/POWERSTAR%20Hqi-T-Metal%20halide%20lamps%20with%20quartz%20technology-High%20intensity%20discharge%20lamps-Lamps-OSRAM%20Products/com/en/GPS01\\_1028079/ZMP\\_58177/](https://www.inventronics-light.com/ecat/POWERSTAR%20Hqi-T-Metal%20halide%20lamps%20with%20quartz%20technology-High%20intensity%20discharge%20lamps-Lamps-OSRAM%20Products/com/en/GPS01_1028079/ZMP_58177/)>. Acesso em: 10 de fev. 2025b

OVIEDO, L. R.; DURZIAN, D.M.; MONTAGNER, G.E. et al *et al.*, Supported heterogeneous catalyst of the copper oxide nanoparticles and nanozeolite for binary dyes mixture degradation: Machine learning and experimental design. **Journal of molecular liquids**, v. 402, n. 124763, p. 124763, 2024.

ÖZGÜR, Ü.; AVRUTIN, V.; MORKOÇ, H. Zinc oxide materials and devices grown by molecular beam epitaxy. Em: HENINI, M. **Molecular Beam Epitaxy**. 2ed. Elsevier, 2018. cap. 16, p. 343–375.

PANDIS, P. K.; KALOGIROU, C.; KANELLOU, E.; VAITSIS, C.; SAVVIDOU, M. G.; SOURKOUNI, G.; ZORPAS, A. A.; ARGIRUSIS, C. Key Points of Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Wastewater, Organic Pollutants and Pharmaceutical Waste Treatment: tA Mini Review. **ChemEngineering**, v. 6, n. 1, p. 8, 2022.

PAREEK, S.; SHARMA, M.; LAL, S.; QUAMARA, J. K. Polymeric graphitic carbon nitride–barium titanate nanocomposites with different content ratios: a comparative investigation on dielectric and optical properties. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 29, n. 15, p. 13043–13051, 2018.

PATEL, M. J.; TANDEL, R. C.; SONERA, S. A.; BAIRWA, S. K. Trends in the synthesis and application of some reactive dyes: A review. **Brazilian Journal of Science**, v. 2, n. 7, p. 14–29, 2023.

PAUL, D. R.; GAUTAM, S.; PANCHAL, P.; NEHRA, S. P.; CHOUDHARY, P.; SHARMA, A. ZnO-Modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: A Potential Photocatalyst for Environmental Application. **ACS Omega**, v. 5, n. 8, p. 3828–3838, 2020.

PELLICER, J.A.; LÓPEZ, M.I.R.; FORTEA, M.I.; HERNÁNDEZ, J.A.G.; ABELLÁN, C.L.; ROS, M.T.M.; MARTÍNEZ, A.S.; DELICADO, E.N.; COSMA, P.; FINI, P.; FRANCO, E.; GARCÍA R.; FERRÁNDIZ, M.; FERRÁNDIZ, M. Removing of Direct Red 83:1 using  $\alpha$ - and HP- $\alpha$ -CDs polymerized with epichlorohydrin: Kinetic and equilibrium studies. **Dyes and Pigments**. vol. 149, p. 736-746. 2018.

PELLICER, J.A.; RODRIGUEZ-LOPES, M.I.R; FORTEA, M.I.; GÓMEZ-LÓPEZ, V.M.; AUÑÓN, D.; NÚÑEZ-DELICADO, E.; GABALDON, J.A. Synthesis of New Cyclodextrin-Based Adsorbents to Remove Direct Red 83:1 . **Polymers**, v. 12, 1880, 2020.

PÉREZ-MIQUEO, I.; SANZ, O.; MONTES, M. Structuring Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for methanol synthesis: Slurry additive effect in the washcoating method. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 182, p.109210, 2022.

PERIYASAMY, A. P. Recent Advances in the Remediation of Textile-Dye-Containing Wastewater: Prioritizing Human Health and Sustainable Wastewater Treatment. [S. l.]: Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI). **Sustainability**, v. 16, n. 2, p. 495, 2024

PERNAMBUKO. Agência Estadual de Meio Ambiente de Pernambuco. **CPRH N 2.001: Controle de carga orgânica em efluentes**. Recife: CPRH, 2003.

PETER, R.; OMERZU, A.; KAVRE PILTAVER, I.; SPERANZA, R.; SALAMON, K.; PODLOGAR, M.; VELICAN, K.; PERCIC, M.; PETRAVIC, M. Large enhancement of visible light photocatalytic efficiency of ZnO films doped in-situ by copper during atomic layer deposition growth. **Ceramics International**, v. 49, n. 22, p. 35229–35238, 2023.

PETER, R.; OMERZU, A.; KAVRE PILTAVER, I.; SPERANZA, R.; SALAMON, K.; PODLOGAR, M.; VELICAN, K.; PERCIC, M.; PETRAVIC, M. Large enhancement of visible light photocatalytic efficiency of ZnO films doped in-situ by copper during atomic layer deposition growth. **Ceramics International**, v. 49, n. 22, p. 35229–35238, 2023.

PINGMUANG, K.; CHEN, J.; KANGWANSUPAMONKON, W.; WALLACE, G. G.; PHANICHPHANT, S.; NATTESTAD, A. Composite Photocatalysts Containing BiVO<sub>4</sub> for Degradation of Cationic Dyes. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, 2017.

PORSIN, A.V.; KULIKOV, A.V., ROGOZHNIKOV, V.N.; SERKOVA, A. N.; SALANOV, A.N.; SHEFER, K. I. Structured reactors on a metal mesh catalyst for various applications. **Catalysis today**, v. 273, p. 213–220, 2016.

PORTILLO-CORTEZ, K.; CAUDILLO-FLORES, U.; SÁNCHEZ-LÓPEZ, P.; SMOLENTSEVA, E.; DOMINGUEZ, D.; FUENTES-MOYADO, S. Photocatalytic Activity of Ag Nanoparticles Deposited on Thermoexfoliated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. **Nanomaterials**, v. 14, n. 7, 2024.

PORTILLO-CORTEZ, K.; ROMERO-IBARRA, J. E.; DOMINGUEZ, D.; ALONSO-NUÑEZ, G.; CAUDILLO-FLORES, U. Photodegradation of ceftriaxone using g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-ZnO nanocomposite as an efficient photocatalyst. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 445, p. 115090, 2023.

POUR, S. E.; HAGHIGHAT MAMAGHANI, A.; HASHISHO, Z.; CROMPTON, D.; ARELLANO, H.; ANDERSON, J. E. Experimental and modeling study of volatile organic compounds adsorption over zeolitic monolith adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, v. 482, p. 148956, 2024.

PRERNA; AGARWAL, H.; GOYAL, D. Photocatalytic degradation of textile dyes using phycosynthesised ZnO nanoparticles. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 142, p. 109676, 2022.

PRIYADARSHINI, M.; DAS, I.; GHANGREKAR, M. M.; BLANEY, L. Advanced oxidation processes: Performance, advantages, and scale-up of emerging technologies. **Journal of Environmental Management**, v. 316, p. 115295, 2022.

PRUNA, A.; POLIAC, I.; BUSQUETS MATAIX, D.; RUOTOLI, A. Synergistic effects in ZnO nanorod films by pulsed electrodeposition on graphene oxide towards enhanced photocatalytic degradation. **Ceramics International**, v. 50, n. 3, p. 4622–4631, 2024.

PUNNIYAMOORTHY, R.; SRIDHAR, S.; KUMAR, E. R.; KALAIVANI, A.; RAJA, A.; KANG, M.; EI-REHIM, A. F. A. Preparation and investigation of physicochemical properties of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/LaCoO<sub>3</sub> heterostructure for photocatalytic dye degradation. **Diamond and Related Materials**, v. 150, p.111747, 2024.

QAMAR, M. A.; JAVED, M.; SHAHID, S.; SHARIQ, M.; FADHALI, M. M.; ALI, S. K.; KHAN, M. S. Synthesis and applications of graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) based membranes for wastewater treatment: A critical review. **Heliyon**, v. 9, n. 1, e12685, 2023.

QIU, H.; SHEN, F.; YIN, A.; LIU, J.; WU, B.; LI, Y.; XIAO, Y.; HAI, J.; XU, B. Biodegradation and detoxification of azo dyes by halophilic/halotolerant microflora isolated from the salt fields of Tibet autonomous region China. **Frontiers in microbiology**, v. 13, p. 877151, 2022.

RAHMAN, M. M.; SHAFIULLAH, A. Z.; PAL, A.; ISLAM, M. A.; JAHAN, I.; SAHA, B. B. Study on optimum iupac adsorption isotherm models employing sensitivity of parameters for rigorous adsorption system performance evaluation. **Energies**, v. 14, n. 22, p. 7478, 2021.

RAJI, F.; KAHANI, A.; SAHABI, M.; RAHBAR-KALISHAMI, A.; PADRELA, L. Investigating the effectiveness of the main channel in microfluidic liquid-liquid extraction process. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v. 147, p. 106986, 2023.

RAJI, Y. O.; OTHMAN, M. H. D.; RAJI, M. A.; MAMAH, S. C.; ISMAIL, N.J; AHMAD, F. I. Revolutionizing wastewater treatment: Unveiling the efficacy of self-cleaning dual-layer membrane systems. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, p. 114092, 2024.

RAMACHANDRA, M.; DEVI KALATHIPARAMBIL RAJENDRA PAI, S.; RESNIK JALEEL UC, J.; PINHEIRO, D. Improved Photocatalytic Activity of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO: A Potential Direct Z-Scheme Nanocomposite. **ChemistrySelect**, v. 5, n. 38, p. 11986–11995, 2020.

RANJBARI, A.; ANBARI, A. P.; KASHIF, M.; ADHIKARY, K. K.; KIM, K. H.; HEYNDERICKX, P. M. The adsorption/photocatalytic degradation kinetics of oxygen vacancy-enriched ZnO in relation to surface functional groups of cationic/anionic dyes. **Chemical Engineering Journal**, v. 505, p. 159526, 2025.

RASOOL, A.; SANTHOSH KUMAR, M. C.; MAMAT, M. H.; GOPALAKRISHNAN, C.; AMIRUDDIN, R. Analysis on different detection mechanisms involved in ZnO-based photodetector and photodiodes. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 31, n. 9, p. 7100–7113, 2020.

RAVICHANDRAN, K.; KALPANA, K.; MOHAMED IBRAHIM, M.; SHANCHA SEELAN, K. Effect of source material of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> on the photocatalytic activity of ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> thin film coated on stainless steel mesh substrate. **Materials Today: Proceedings**, v. 48, p. 207–215, 2022.

RAY, A. K.; BEENACKERS, A. A. C. M. Development of a new photocatalytic reactor for water purification. **Catalysis Today**, v. 40, p. 73-83, 1998.

RAY, A.J. Design, modelling and experimentation of a new large-scale photocatalytic reactor for water treatment. **Chemical Engineering Science**, v. 54, 3113-3125, 1999.

REDHA, Z.M.; ABDULLA YUSUF, H.; AMIN, R.; BOUQUIDINA, M. The study of photocatalytic degradation of a commercial azo reactive dye in a simple design reusable miniaturized reactor with interchangeable TiO<sub>2</sub> nanofilm. **Arab Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 27, n. 1, p. 287–298, 2020.

RIBEIRO, L.N., FONSECA, A.C.S., SILVA, E.F.M., OLIVEIRA, E.D.C., RIBEIRO, A.T.S., MARANHÃO, L.C.A., PACHECO, J.G.A., MACHADO, G., ALMEIDA, L.C. Residue-based TiO<sub>2</sub>/PET photocatalytic films for the degradation of textile dyes: A step in the development of green monolith reactors. **Chemical Engineer Process**, v. 147, p.107792, 2020.

ROCHA, M.; ARAUJO, F. P.; CASTRO-LOPES, S.; DE LIMA, I. S.; SILVA-FILHO, E. C.; OSAJIMA, J. A.; OLIVEIRA, C. S.; VIANA, B. C.; ALMEIDA, L. C.; GUERRA, Y.; PEÑA-

- GARCIA, R. Synthesis of Fe–Pr co-doped ZnO nanoparticles: Structural, optical and antibacterial properties. **Ceramics International**, v. 49, n. 2, p. 2282–2295, 2023.
- SAEED, M.; ASGHAR, H.; KHAN, I.; AKRAM, N.; USMAN, M. Synthesis of TiO<sub>2</sub>-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for efficient photocatalytic degradation of Congo Red dye. **Catalysis Today**, v. 447, p. 115154, 2025.
- SAHAI, A.; GOSWAMI, N. Structural and vibrational properties of ZnO nanoparticles synthesized by the chemical precipitation method. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, v. 58, p. 130–137, 2014.
- SAIKIA, L.; BHUYAN, D.; SAIKIA, M.; MALAKAR, B.; DUTTA, D. K.; SENGUPTA, P. Photocatalytic performance of ZnO nanomaterials for self sensitized degradation of malachite green dye under solar light. **Applied Catalysis A: General**, v. 490, p. 42–49, 2015.
- SAKAR, N.; ERTEKIN, Z.; OGUZLAR, S.; EROL, M. La:ZnO nanoparticles: an investigation on structural, optical, and microwave properties. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 35, n. 19, 2024.
- SALGADO, B. C. B.; VALENTINI, A. Evaluation of the photocatalytic activity of SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> hybrid spheres in the degradation of methylene blue and hydroxylation of benzene: Kinetic and mechanistic study. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 36, n. 4, p. 1501–1518, 2019.
- SAMIEE, S.; GOHARSHADI, E. K.; NANCARROW, P. Successful degradation of Reactive Black 5 by engineered Fe/Pd nanoparticles: Mechanism and kinetics aspects. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 67, p. 406–417, 2016.
- SÁNCHEZ-ARÉVALO, C. M.; GARCÍA-SUAREZ, L.; CAMILLERI-RUMBAU, M. S.; VOGEL, J.; ÁLVAREZ-BLANCO, S.; CUARTAS-URIBE, B.; VINCENT-VELA, M. C. Treatment of industrial textile wastewater by means of forward osmosis aiming to recover dyes and clean water. **Heliyon**, v. 10, n. 23, 2024.
- SANS, V.; KARBASS, N.; BURGUETE, M. I.; GARCÍA-VERDUGO, E.; LUIS, S. V. Residence time distribution, a simple tool to understand the behaviour of polymeric mini-flow reactors. **RSC Advances**, v. 2, n. 23, p. 8721–8728, 2012.
- SANTANA, I. L. da S.; SILVA, M. G.; OUREM, G. P.; NEVES, N. S. da C. S.; CAVALCANTI, V. de O. M.; ALEX, A. L.; DUARTE, M. M. M. B.; NAPOLEÃO, D. C. Degradation of direct black 22 textile dye using the photo-Fenton and electro-Fenton processes: a comparative study. **Chemical papers**, 2024.
- SANTANA, I. L. S. BARBOSA, A. A.; SILVA, M. G.; AQUINO, R. V. S.; NEVES, N. S. C. S.; SILVA, J. P.; FERREIRA, I. H. S.; ROCHA, O. R. S. Titanium dioxide immobilization in recycled aluminum net for degradation of textile dye by Heterogeneous Photocatalysis trough neural networks. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 23, p. 27, 2019
- SANTOS, D. F. M.; SOARES, O. S. G. P.; SILVA, A. M. T.; FIGUEIREDO, J. L.; PEREIRA, F.R. Degradation and mineralization of oxalic acid using catalytic wet oxidation over carbon

coated ceramic monoliths. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, 2021.

SANTOS, D. H. da S.; XIAO, Y.; CHAUKURA, N.; HILL, J. M.; SELVASEMBIAN, R.; ZANTA, C. L. P. S.; MEILI, L. Regeneration of dye-saturated activated carbon through advanced oxidative processes: A review. **Heliyon**, v. 8, n. 8, p. e10205, 2022.

SANZ, O.; ECHAVE, F.J.; ROMERO-SARRIA, F.; ODRIEZOLA, J.A.; MONTES, M. Advances in structured microstructured catalytic reactors for hydrogen production, Em: GANDÍA, L. M. ; ARZAMENDI, G.; DIÉGUZ, P. M. **Renewable Hydrogen Technologies: Production, Purification, Storage, Applications and Safety**. Elsevier, 2013, cap. 9, p. 201-224.

SARAVANAN, A.; DEIVAYANAI, V. C.; KUMAR, P. S.; RANGASAMY, G.; HEMAVATHY, R. V.; HARSHANA, T.; GAYATHRI, N.; ALAGUMALAI, K. A detailed review on advanced oxidation process in treatment of wastewater: Mechanism, challenges and future outlook. **Chemosphere**, v. 308, 136524, 2022.

SARAVANAN, A.; YAASHIKAA, P. R.; SENTHIL KUMAR, P.; KARISHMA, S.; THAMARAI, P.; DEIVAYANAI, V. C.; RANGASAMY, G.; SELVASEMBIAN, R.; AMINABHAVI, T. M. Environmental sustainability of toxic arsenic ions removal from wastewater using electrodeionization. **Separation and Purification Technology**, v. 317, p. 123897–123897, 2023.

SARKAR, B.; RATNAKAR, R. R.; BALAKOTAIAH, V. Multi-scale coarse-grained continuum models for bifurcation and transient analysis of coupled homogeneous-catalytic reactions in monoliths. **Chemical Engineering Journal**, v. 407, p. 126500, 2021.

SCHALLEMBERGER, J. B.; MATIAS, W. G.; LIBARDI, N.; NAGEL-HASSEMER, M. E.; PUERARI, R. C. Effect of Spent Mushroom Substrate on Azo Dye Removal and Effluent Treatment. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 66, e23210843, 2023.

SEFAZ. **Governo do Estado isenta ICMS de lavanderias do Agreste**. 2015. Disponível em: <<https://www.sefaz.pe.gov.br/Noticias/Paginas/GovernodoEstadoisentaICMSlavanderiasdoAgreste.aspx>> Acesso em: 15 jan. 2025

SELVABHARATHI, G.; ADISHKUMAR, S.; JENEFA, S.; GINNI, G.; BANU, J. R.; YEOM, I.T. Combined homogeneous and heterogeneous advanced oxidation process for the treatment of tannery wastewaters. **Journal of Water Reuse and Desalination**, v.6, p.59-71, 2015.

SERRANO-MARTÍNEZ, A.; MERCADER-ROS, M. T.; MARTÍNEZ-ALCALÁ, I.; LUCAS-ABELLÁN, C.; GABALDÓN, J. A.; GÓMEZ-LÓPEZ, V. M. Degradation and toxicity evaluation of azo dye Direct red 83:1 by an advanced oxidation process driven by pulsed light. **Journal of water process engineering**, v. 37, n. 101530, p. 101530, 2020.

SERT, B.; BILICI, Z.; OCAKOGLU, K.; DIZGE, N.; RAD, T. S.; KHATAEE, A. Preparation of S-Scheme g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO Heterojunction Composite for Highly Efficient Photocatalytic Destruction of Refractory Organic Pollutant. **Catalysts**, v. 13, n. 3, 2023.

SHAKOOR, M. H.; SHAKOOR, M. B.; JILANI, A.; AHMED, T.; RIZWAN, M.; DUSTGEER, M. R.; IQBAL, J.; ZAHID, M.; YONG, J. W. H. Enhancing the Photocatalytic Degradation of Methylene Blue with Graphene Oxide-Encapsulated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO Ternary Composites. **ACS Omega**, v. 9, n. 14, p. 16187–16195, 2024.

SHARMA, S.; BASU, S. Visible-light-driven efficient photocatalytic abatement of recalcitrant pollutants by centimeter-length MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> monoliths with long service life. **Applied Materials Today**, v. 23, p. 101033, 2021.

SHEN, T.; WANG, P.; SHI, F.; XU, P.; ZHANG, G. Metal foam-based functional materials application in advanced oxidation and reduction processes for water remediation: Design, Mechanisms, and Prospects. **Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland: 1996)**, v. 500, p. 156825, 2024.

SIAHPOOSH, Z.H.; SOLEIMANI, M. Photocatalytic degradation of azo anionic dye (RR120) in ZnO-Ghezeljeh nanoclay composite catalyst/UV-C system: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Process Safety and Environmental Protection**, v.111, p.180–193. 2017.

SIGL, M.; EGGER, M.; WARCHOMICKA, F.; KNEZ, D.; DIENSTLEDER, M.; AMENITSCH, H.; TRIMMEL, G.; RATH, T. ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> thin films with hierarchical porosity for photocatalysis. **Journal of materials chemistry. A, Materials for energy and sustainability**, v. 12, n. 42, p. 28965–28974, 2024.

SILVA, É.F.M.; XIMENES, É.R.B. SALES, L.B.V.; DANTAS, E.J.M.; OLIVEIRA, E.D.C.; SIMÕES, T.B.; RIBEIRO, A.T.S.; SANZ, O.; MACHADO, G.; ALMEIDA, L.C. Photocatalytic degradation of RB5 textile dye using immobilized TiO<sub>2</sub> in brass structured systems. **Catalysis Today**. v. 383, p. 173-182, 2022a.

SILVA, É. F. M.; OLIVEIRA, E. D.C.; RIBEIRO, A. T. S.; Garcia, R. R. P.; NAPOLEÃO, D.C.; SANZ, O.; ALMEIDA, L. C. A brass-mesh structured photoreactor applied in the photocatalytic degradation of RB5 dye. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 174, p. 108895, 2022b.

SILVA, É. F. M.; GARCIA, R. R. P.; RODRIGUES, L. A.; NAPOLEÃO, D. C.; SANZ, O.; ALMEIDA, L. C. Enhancement of effluent degradation by zinc oxide, carbon nitride, and carbon xerogel trifecta on brass monoliths. **Environmental science and pollution research international**, v. 31, n. 40, p. 53472–53496, 2024.

SILVA-NETO, M. L.; DE OLIVEIRA, M. C. A.; DOMINGUEZ, C. T.; LINS, R. E. M.; RAKOV, N.; DE ARAÚJO, C. B.; MENEZES, L. de S.; DE OLIVEIRA, H. P.; GOMES, A. S. L. UV random laser emission from flexible ZnO-Ag-enriched electrospun cellulose acetate fiber matrix. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 48056, 2019.

SIMOVIĆ, B.; RADOCANOVIC,Z.; BRANKOVIC, G.; DAPCVIC, A. Hydrothermally synthesized CeO<sub>2</sub>/ZnO nanocomposite photocatalysts for the enhanced degradation of Reactive Orange 16 dye. **Materials science in semiconductor processing**, v. 162, n. 107542, p. 107542, 2023.

SINGH, G.; SHARMA, M.; VAISH, R. Emerging trends in glass-ceramic photocatalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 407, p. 126971, 2021.

**SKIND. What is Metal Mesh? Understanding Its Types and Applications.** 2024.

Disponível em: <<https://skind.com.sg/metal-mesh-understanding-its-types-and-applications/>>. Acesso em 05 de set. 2025.

SOARES, A. S.; ARAUJO, F. P.; OSAJIMA, J. A.; GUERRA, Y.; VIANA, B. C.; PEÑA-GARCIA, R. Nanotubes/nanorods-like structures of La-doped ZnO for degradation of Methylene Blue and Ciprofloxacin. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 447, p. 115235, 2024.

SOUSA, J. G. M.; DA SILVA, T. V. C.; MORAES, N. P.; DA SILVA, M. L. C. P.; ROCHA, R. S.; LANDERS, R.; RODRIGUES, L. A. Visible light-driven ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/carbon xerogel ternary photocatalyst with enhanced activity for 4-chlorophenol degradation. **Materials chemistry and physics**, v. 256, n. 123651, p. 123651, 2020.

SUDHA, A.; ANURADHA, N.; BANETO, M.; RAVICHANDRAN, K.; VARSHINI, M.; AYYANAR, M.; RAJ, M. S. A.; MANIMEHAN, I. Role of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> as a 2-D composite partner in enhancing the photocatalytic waste water detoxifying ability of green routed cerium doped zinc oxide. **Journal of Molecular Structure**, v. 1325, p.141013, 2025.

SUMARIVA, F.; MORENO-DORADO, F. J.; GUERRA, F. M.; GOMA, D.; VIDAL, H.; GATICA, J. M. Use of clay honeycomb monoliths for the removal of tetracycline antibiotic from water. **Journal of Water Process Engineering**, v. 68, p.106381, 2024.

SUN, Y.; ZHANG, W.; LI, Q.; LIU, H.; WANG, X. Preparations and applications of zinc oxide based photocatalytic materials. **Advanced Sensor and Energy Materials**, v. 2, n. 3, p. 100069, 2023.

SUN, S.; LI, M.; XUE, Y.; YANG, H. Immobilized photocatalysts with varied macroscopical supports of different morphologies: A review. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 12, n. 5, p. 113636, 2024.

TAMYIZ, M.; VENKATESAN, P.; ANH, N.T.N.; NGUYEN, M.D.; DOOG, R. Enhanced visible-light-responsive photodegradation of ciprofloxacin by direct Z-scheme ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposites. **Journal of photochemistry and photobiology. A, Chemistry**, v. 443, n. 114897, p. 114897, 2023.

TAN, H. L.; ABDI, F. F.; NG, Y. H. Heterogeneous photocatalysts: An overview of classic and modern approaches for optical, electronic, and charge dynamics evaluation. **Chemical Society Reviews**, v. 48, n. 5, p. 1255–1271, 2019

TAUFIK, A.; ALBERT, A.; SALEH, R. Sol-gel synthesis of ternary CuO/TiO<sub>2</sub>/ZnO nanocomposites for enhanced photocatalytic performance under UV and visible light irradiation. **Journal of photochemistry and photobiology. A, Chemistry**, v. 344, p. 149–162, 2017.

TEIXEIRA, C. P. D. A. B.; JARDIM, W. D. F. Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos. **Caderno temático UNICAMP**, Campinas, v. 3, ago. 2004.

THEJASWINI, T. V. L.; PRABHAKARAN, D.; MAHESWARI, M. A. Synthesis of mesoporous worm-like ZrO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> monoliths and their photocatalytic applications towards organic dye degradation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, vol. 344, p. 212–222, 2017.

THIRUGNANAM, R. KANNAN, A.; RAMASUNDARAM, S.; KUMARAVEL, S.; ALTAF, M.; OH, T.H.; JAYABABU, S.; NARAYANASAMY, S.; GANESAMO, O.; INBASEKARAN, M. Radiant synergy: Illuminating methyl orange dye removal with g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO heterojunction photocatalyst. **Diamond and related materials**, v. 147, n. 111325, p. 111325, 2024.

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

THOMMES, M.; CYCHOSZ, K. A. Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges. **Adsorption : journal of the International Adsorption Society**, v. 20, n. 2–3, p. 233–250, 2014.

TIAN, S.; FENG, Y.; ZHENG, Z.; HE, Z. TiO<sub>2</sub>-based photocatalytic coatings on glass substrates for environmental applications. **Coatings**, v. 13, n. 8, p. 1472, 2023.

TONG, K.; CHEN, L.; YANG, L.; DU, X.; YANG, Y. Energy transport of photocatalytic carbon dioxide reduction in optical fiber honeycomb reactor coupled with trough concentrated solar power. **Catalysts**, v. 11, n. 7, p. 11070829, 2021.

TORRES, C. E. B.; QUEZADA, T.E.S.; KHARISSOVA, O.V.; KHARISOV, B. I.; DE LA FUENTE, M. I. G. Carbon-based aerogels and xerogels: Synthesis, properties, oil sorption capacities, and DFT simulations. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, p. 104886, 2021

TRENCKZEK-ZAIAC, A.; SYNOWIEC, M.; ZAKRZEWSKA, K.; ZAZAKOWNY, K.; KOWALSKI, K.; DZIEDZIC, A.; RADECKA, M. Scavenger-Supported Photocatalytic Evidence of an Extended Type I Electronic Structure of the TiO<sub>2</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Interface. **Applied materials e Interfaces**, v. 14, p. 38255-38269, 2022.

TRINDADE, C. de M.; DA SILVA, S. W.; BORTOLOZZI, J. P.; BANÚS, E. D.; BERNARDES, A. M.; ULLA, M. A. Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> films onto AISI 304 metallic meshes and their application in the decomposition of the endocrine-disrupting alkylphenolic chemicals. **Applied Surface Science**, v. 457, p. 644–654, 2018.

TRIPATHI, M.; SINGH, S.; PATHAK, S.; KASAUDHAN J.; MISHRA, A.; BALA, S.; GARG, D.; SINGH, R.; SINGH, P.; SINGH, P. K.; SHUKLA, A.K.; PATHAK, N. Recent strategies for the remediation of textile dyes from wastewater: A systematic review. **Toxics**, v. 11, n. 11, p. 940, 2023.

TÜRK, F. N.; EREN, M. Ş. A.; ARSLANOĞLU, H. Adsorption of Reactive Black 5 dye from aqueous solutions with a clay halloysite having a nanotubular structure: Interpretation of

mechanism, kinetics, isotherm and thermodynamic parameters. **Inorganic chemistry communications**, v. 171, n. 113600, p. 113600, 2025.

UNESCO, Relatório Mundial das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento dos Recursos Hídricos 2023: Parcerias e cooperação para a água. Resumo executivo. Colombella, Itália: UNESCO, 2023. Disponível em:  
[<https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000384659\\_por/PDF/384659por.pdf.multi>](https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000384659_por/PDF/384659por.pdf.multi). Acesso em 14 jan. 2025.

VALLES-PÉREZ, B. Y.; BADILLO-ÁVILA, M. A.; TORRES-DELGADO, G.; CASTANEDO-PÉREZ, R.; ZELAYA-ÁNGEL, O. Photocatalytic activity of ZnO + CuO thin films deposited by dip coating: coupling effect between oxides. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 93, n. 3, p. 517–526, 2020.

VECINO, X.; REIG, M. Wastewater Treatment by Adsorption and/or Ion-Exchange Processes for Resource Recovery. **Water**, v.14, n. 6, 911, 2022.

VELÁZQUEZ-PALENZUELA, A.; WANG, H.; YANG, N.; DAM-JOHANSEN, K.; CHRISTENSEN, J. M. Preparation of TiO<sub>2</sub>-based hollow microspheres by spray drying and their use as novel active pigments for photocatalytic coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 160, p. 106518, 2021.

VIKHANSKY, A. Numerical analysis of residence time distribution in microchannels. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, p.347–351, 2011.

VO, N. Q. D.; HUYNH, N.D.T.; HUYNH, H.-T.; NGO, T.-H.; LUAN, V. H.; SUONG, H. T. N.; NGUYEN, V.-H.; LE, M.-V. TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> coatings onto cordierite honeycomb monolith support for effective photocatalytic degradation of β-naphthol in a water solution. **Materials Letters**, v. 302, n. May, p. 130461, 2021.

WANG, C.; YU, F.; ZHU, M.; WANG, X.; DAN, J.; ZHANG, J.; CAO, P.; DAI, B. Microspherical MnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed oxide for monolithic honeycomb catalyst and application in selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> at 50–150 °C. **Chemical Engineering Journal**, v. 346, p. 182–192, 2018

WANG, H.; LI, X.; ZHAO, X.; LI, C.; SONG, X.; ZHANG, P.; HUO, P. A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies. **Chinese Journal of Catalysis**, v.43, p.178-214, 2022.

WANG, P.; YAN, Y.; QIN, B.; YE, Z.; CAI, W.; ZHENG, X. Carbon nanotubes encapsulating Pt/MoN heterostructures for superior hydrogen evolution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 650, p. 1174–1181, 2023a.

WANG, C.; ZHU, D.; BI, H.; ZHANG, Z.; ZHU, J. Synthesis of Nitrogen and Phosphorus/Sulfur Co-Doped Carbon Xerogels for the Efficient Electrocatalytic Reduction of p-Nitrophenol. **International journal of molecular sciences**, v. 24, n. 3, p. 2432, 2023b.

WANG, L.; YU, J. Principles of photocatalysis. Em: YU, J.; ZHANG, L.; WANG, L.; ZHU, B. **Interface Science and Technology**. Elsevier, 2023. vol 35, p. 1–52.

WANG, L.; LI, Y.; CAI, J.; LIU, S.; YUAN, Z.; GAO, D. Construction of Z-scheme ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalytic systems for degradation of dyeing wastewater. **Materials Today Communications**, v. 39, p. 109055, 2024.

WIELEWSKI, L. P.; ZUCCOLOTTO T.; SOARES, M.; PROLA, L.D.T.; LIZ, M.V. Degradation of the Textile Dye Reactive Black 5 by Basidiomycetes. **Revista Ambiente & Água**, v. 15, n. 1, 2020.

WIRE MESH. **Woven Wire Mesh**. Disponível em: <https://wiremesh.co.za/products/woven-wire-mesh/>, Acesso em: 04 set. 2025

WONGAREE, M.; BOOTWONG, A.; CHOO, S.; SATO, S. Photocatalytic reactor design and its application in real wastewater treatment using TiO<sub>2</sub> coated on the stainless-steel mesh. **Environmental science and pollution research international**, v. 29, n. 30, p. 46293–46305, 2022.

WOOD, D.; SHAW, S.; CAWTE, T.; SHANEN, E.; HEYST, B, V. An overview of photocatalyst immobilization methods for air pollution remediation. **Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland: 1996)**, v. 391, n. 123490, p. 123490, 2020.

WORLD DYE VARIETY. **Direct Red 83**. Disponível em: <<http://www.worlddyeviariety.com/direct-dyes/direct-red-83.html>>, Acesso em: 27 jan. 2025.a

WORLD DYE VARIETY. **Direct Black 22**. Disponível em: <<http://www.worlddyeviariety.com/direct-dyes/direct-black-22.html>>, Acesso em: 28 jan. 2025.b

WU, Z.; CHEN, X.; LIU, X.; YANG, X.; YANG, Y. A ternary magnetic recyclable ZnO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite photocatalyst for efficient photodegradation of monoazo dye. **Nanoscale research letters**, v. 14, n. 1, p. 147, 2019.

XIE, Y.; YU, Y.; XIE, H.; HUANG, F.; HUGHES, T. C. 3D-printed heterogeneous Cu<sub>2</sub>O monoliths: Reusable supports for Antibiotic Treatmentantibiotic treatment of wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 436, p.129170, 2022.

XIE, J.; JIA, Z.; QIAN, M.; TSAI, H. S.; BAI, C.; ZHANG, X. Long-life cycling aqueous zinc-ion batteries based on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@Zn electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 624, p. 235596, 2024 a.

XIE, S.; YU, Z.; CHEN, L.; DU, J.; LI, J.; YUAN, W.; LI, X.; LIN, J. Thin-film composite electro-nanofiltration membrane for one-step and efficient fractionation of dyes and salts in high-salinity textile wastewater. **Desalination**, v. 591, p. 118056, 2024 b.

XU, P.; CHEN, L. Electrochemical double layer at electrode-water interfaces: Recent advances from nonlinear spectroscopic investigations. **Current opinion in electrochemistry**, v. 41, n. 101373, p. 101373, 2023.

XU, X.; XU, X.; WANG, Y.; ZHANG, D.; CHEN, C.; YANG, Z. In-situ growth pH-adjusted iodine defects engineering BiOI film on 3D-printed polymer substrate for efficient organic

pollutant and microorganism purification. **Separation and Purification Technology**, v. 318, p. 123974, 2023.

YANG, J.; ZHANG, D.; YANG, L.; ZHANG, Q.; ZHU, H.; ZHU, S. Hierarchically porous Mg-MOF-74 monolith with high MOF loading for carbon dioxide capture and separation. **Separation and Purification Technology**, v. 358, p.130386, 2025.

YANG, L.; LI, J.; LIU, B. Recent Advances of Monolithic Metal Mesh-based Catalysts for CO Oxidation. **ChemCatChem**, 2024.

YANG, M.; PARUPELLI, S. K.; XU, Z.; DESAI, S. Three-Dimensional-Printed Composite Structures: The Effect of LSCF Slurry Solid Loading, Binder, and Direct-Write Process Parameters. **Materials**, v. 17, n. 12, 2024.

YARAHMADI, M.; MALEKI-GHALEH, H.; MEHR, M. E.; DARGAHI, Z.; RASOULI, F.; SIADATI, M. H. Synthesis and characterization of Sr-doped ZnO nanoparticles for photocatalytic applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 853, p. 157000, 2021.

YELPALE, A. M.; PATIL, V. L.; BHOSALE, S. R.; BHOSALE, R. R.; DHAVALE, R. P.; VHANGUTTE, P. P.; KAMBLE, A. J.; BHANGE, D. S.; MANE, S. M.; LEE, J.; DALAVI, D. S. Efficient photocatalytic degradation of crystal violet dye using time-dependent ZnO nano spindle. **Materials Science and Engineering: B**, v. 310, p. 117687, 2024.

YU, F. ZHANG, J.; REN, J.; CHEN, H.; TIAN, X.; FENG, C.; LI, C.; ZHANG, J.; TANG, X.; HOU, X. ZnO@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst with switchable carrier transfer mechanism between type-II and S-scheme through S doping. **Journal of alloys and compounds**, v. 982, p. 173756, 2024

ZAFAR, A. M.; NAEEM, A.; MINHAS, M. A.; HASAN, M. J.; RAFIQUE, S.; IKHLAQ, A. Removal of reactive dyes from textile industrial effluent using electrocoagulation in different parametric conditions of aluminum electrodes. **Total Environment Advances**, v. 9, p. 200087, 2024.

ZAKRIA, H. S.; OTHMAN, M. H. D.; KAMALUDIN, R.; SHEIKH ABDUL KADIR, S. H.; KURNIAWAN, T. A.; JILANI, A. Immobilization techniques of a photocatalyst into and onto a polymer membrane for photocatalytic activity. **RSC Advances**, v. 11, n. 12, p. 6985–7014, 2021.

ZANONI, M.V.B.; YAMANAKA, H. **Corantes: Caracterização química toxicológica, métodos de detecção e tratamento**. 1 ed. São Paulo: Cultura acadêmica, 2016.

ZAREEI, M.; YOOZBASHIZADEH, H.; HOSSEINI, H. R. M. Investigating the effects of pH, surfactant and ionic strength on the stability of alumina/water nanofluids using DLVO theory. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 135, n. 2, p. 1185–1196, 2019.

ZENG, G.; LIU, X.; WU, L.; MENG, Z.; ZENG, D.; YU, C. Novel visible-light-driven I-doped Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nano-sheets fabricated via an ion exchange route for dye and phenol removal. **Chinese Journal of Structural Chemistry**, v. 43, n. 12, p. 100462, 2024.

ZHANG, Y.; YUAN, J.; DING, Y.; LIU, B.; ZHAO, L.; ZHANG, S. Research progress on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based photocatalysts for organic pollutants degradation in wastewater: From exciton and carrier perspectives. **Ceramics International**, v. 47, n. 22, p. 31005–31030, 2021.

ZHANG, S.; MA, W.; TANG, B.; SHAN, B. Innovation and application of dyes with high fixation. **Chinese journal of chemical engineering**, v. 51, p. 146–152, 2022.

ZHANG, Z. C.; WANG, F. X.; WANG, C. C.; YU, B.; WANG, P.; ZHAO, C.; FU, H. Selective oxidation of organic pollutants over a new Co-based MOF via peroxyomonosulfate activation under UV light: Performance and mechanism. **Separation and Purification Technology**, v. 327, p. 124944, 2023a.

ZHANG, S.; XU, Z.; JI, T.; CHEN, Z.; GUAN, P.; LI, A.; JV, D.; LIANG, T.; WENG, Y.; AO, Z. Weak visible-light photo-piezoelectric synergistic catalyst based on the Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>/Carbon-dots/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterostructure. **Surfaces and Interfaces**, v. 38, p. 102809, 2023b

ZHAO, C.; CHEN, Z.; XU, J.; LIU, Q.; XU, H.; TANG, H.; LI, G.; JIANG, Y.; QU, F.; LIN, Z.; YANG, X. Probing supramolecular assembly and charge carrier dynamics toward enhanced photocatalytic hydrogen evolution in 2D graphitic carbon nitride nanosheets. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 256, p. 117867, 2019.

ZHAO, G.; MOULIJN, J. A.; KAPTEIJN, F.; DAUTZENBERG, F. M.; XU, B.; LU, Y. Monolithic fiber/foam-structured catalysts: beyond honeycombs and micro-channels. **Catalysis reviews, science and engineering**, v. 66, n. 5, p. 1870–1950, 2024.

ZHENG, J.; GARCÍA-GARCÍA, F. R.; YANG, Y.; LI, K.; BRIDGWATER, T.; YANG, H.; WU, Z. Carbon xerogel-enhanced microchannel-structured beads for organic pollutants degradation: A novel catalyst for synergistic microscale process intensification. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 366, 2025.

ZHOU, G.; CHEN, J.; WEN, L.; LIU, J. Carbon Quantum Dots and N-Doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Co-Decorated ZnO Nanorod Arrays for Enhanced Photoelectrochemical Water Oxidation. **Catalysis Letters**, v. 154, n. 5, p. 2057–2066, 2024.

ZHU, C.; GAMLIEL, D. P.; VALLA, J. A.; BOLLAS, G. M. Fischer-tropsch synthesis in monolith catalysts coated with hierarchical ZSM-5. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 284, p.119719, 2021.

## APÊNDICE A – ARTIGO PUBLICADO

Environmental Science and Pollution Research  
<https://doi.org/10.1007/s11356-024-34770-0>

### RESEARCH ARTICLE



## Enhancement of effluent degradation by zinc oxide, carbon nitride, and carbon xerogel trifecta on brass monoliths

Émerson Felipe Mendonça da Silva<sup>1</sup> · Ramón Raudel Peña Garcia<sup>2,3</sup> · Liana Alvares Rodrigues<sup>5</sup> · Daniella Carla Napoleão<sup>1</sup> · Oihane Sanz<sup>4</sup> · Luciano Costa Almeida<sup>1</sup>

Received: 8 April 2024 / Accepted: 16 August 2024  
 © The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2024

### Abstract

In recent years, heterogeneous photocatalysis has emerged as a promising alternative for the treatment of organic pollutants. This technique offers several advantages, such as low cost and ease of operation. However, finding a semiconductor material that is both operationally viable and highly active under solar irradiation remains a challenge, often requiring materials of nanometric size. Furthermore, in many processes, photocatalysts are suspended in the solution, requiring additional steps to remove them. This can render the technique economically unviable, especially for nanosized catalysts. This work demonstrated the feasibility of using a structured photocatalyst ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ , and carbon xerogel) optimized for this photodegradation process. The synthesized materials were characterized by nitrogen adsorption and desorption, X-ray diffraction (XRD), and diffuse reflectance spectroscopy (DRS). Adhesion testing demonstrated the efficiency of the deposition technique, with film adhesion exceeding 90%. The photocatalytic evaluation was performed using a mixture of three textile dyes in a recycle photoreactor, varying pH (4.7 and 10), recycle flow rate (2, 4, and  $6 \text{ L h}^{-1}$ ), immobilized mass (1, 2, and  $3 \text{ mg cm}^{-2}$ ), monolith height (1.5, 3.0, and 4.5 cm), and type of radiation (solar and visible artificials; and natural solar). The structured photocatalyst degraded over 99% of the dye mixture under artificial radiation. The solar energy results are highly promising, achieving a degradation efficiency of approximately 74%. Furthermore, it was possible to regenerate the structured photocatalyst up to seven consecutive times using exclusively natural solar light and maintain a degradation rate of around 70%. These results reinforce the feasibility and potential application of this system in photocatalytic reactions, highlighting its effectiveness and sustainability.

**Keywords** Structured catalysts · Heterogeneous photocatalysis · Textile effluents · Heterojunctions · Solar radiation · Visible radiation

Responsible Editor: Sami Rtimi

Luciano Costa Almeida  
 luciano.calmeida@ufpe.br

<sup>1</sup> Department of Chemical Engineering, Technology and Geoscience Center, Federal University of Pernambuco, Recife, PE 50740-521, Brazil

<sup>2</sup> Pós Graduate Program in Materials Science and Engineering, Federal University of Piauí, Teresina, PI 64049-550, Brazil

<sup>3</sup> Academic Unit of Cabo de Santo Agostinho, Federal Rural University of Pernambuco, Cabo de Santo Agostinho, PE 54518-430, Brazil

<sup>4</sup> Dept. of Applied Chemistry, Chemistry Faculty, University of the Basque Country, UPV/EHU, P. Lardizábal, 3, 20018 San Sebastian, Spain

<sup>5</sup> Escola de Engenharia de Lorena  
 EEL/USP, Estrada Municipal Do Campinho S/N, Lorena,  
 São Paulo CEP 12602-810, Brazil

### Introduction

The rapid population growth and industrial development observed in recent decades have led to increased water demand in both the industrial and urban sectors. This, coupled with the disposal of toxic organic pollutants into water resources, poses a significant threat to the environment and human health (Jeevanantham et al. 2019; Bahiraei et al. 2023). Among these pollutants, synthetic dyes are widely used in the textile industry. These molecules deserve attention because they exhibit complex chemical structures (Del-lamatrice et al. 2017). Because of the chemical complexity of these compounds, greater attention must be paid to their treatment. To achieve UN Sustainable Development Goal 6, which aims to ensure the availability and sustainable management of water and sanitation for all, a variety

## APÊNDICE B – TRABALHO DO CICAT 2024



23-27 set

### HETEROESTRUTURA TERNÁRIA A BASE DE ZnO SUPORTADA EM MÓNOLITOS DE LATÃO PARA DEGRADAÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS.

**Emerson F.M. da Silva<sup>a\*</sup>, Evelle D.C. Oliveira<sup>a</sup>, Luara R.V. Brandão<sup>a</sup>, Ivana C. F. Araújo<sup>a</sup>, Nívea B. S. Araújo<sup>a</sup>, Ramón R. P. Garcia<sup>b</sup>, Liana A. Rodrigues<sup>c</sup>, Daniella C. Napoleão<sup>a</sup>, Oihane Sanz<sup>d</sup> and Luciano C. Almeida<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Laboratório de microrreatores aplicados a indústria química/Departamento de Engenharia Química/Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE, Brasil

<sup>b</sup> Unidade acadêmica do Cabo de Santo Agostinho/ Universidade Federal Rural de Pernambuco, Cabo de Santo Agostinho-PE, Brasil

<sup>c</sup> Escola de Engenharia de Lorena-EEL/ Universidade de São Paulo-USP, Lorena- SP, Brasil

<sup>d</sup> Departamento de Química Aplicada/ Faculdade de Química/ Universidade do País Basco-UPV/EHU, San Sebastian, Espanha

\*E-mail: emerson.felipe@ufpe.br

#### Resumo

Nos últimos anos a fotocatálise heterogênea vem se destacando como uma alternativa utilizadas para o tratamento de poluentes orgânicos. Esta técnica apresenta vantagens como seu baixo custo, facilidade de operação e possibilidade de uso da radiação solar como fonte de energia. Porém, encontrar um material semicondutor com viabilidade operacional e alta atividade sob a irradiação solar é um desafio. Além disso, em muitos processos, os photocatalisadores encontram-se suspensos no meio reacional, sendo necessárias etapas adicionais para sua remoção, podendo tornar a técnica inviável economicamente. Diante do exposto, para contornar estes problemas, um photocatalisador estruturado do tipo monólito recoberto composto ternário de ZnO, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e xerogel de carbono(XC/ZnO/NC) foi preparado. O materiais sintetizados foram caracterizados pelas técnicas de DRX e DRS. A avaliação photocatalítica foi realizada frente a degradação de uma mistura de 3 corantes têxteis em um fotoreator com reciclo. O photocatalisador estruturado foi capaz de degradar mais de 99da mistura de corantes usando radiação artificial. Os resultados com energia solar se mostraram bastante promissores, degradando cerca de 74%. Conclui-se que os monólitos de latão recobertos com XC/ZnO/NC apresentaram-se eficientes na degradação da mistura de corantes o que comprovou a viabilidade das reações photocatalíticas.

**Palavras chaves:** Fotocatálise heterogênea, degradação de corantes, composto ternário, monólitos de latão, radiação solar

#### Abstract

In recent years, heterogeneous photocatalysis has been highlighted as an alternative used to treat organic pollutants. This technique has advantages such as its low cost, ease of operation and the possibility of using solar radiation as an energy source. However, finding a semiconductor material with operational viability and high activity under solar irradiation is a challenge. Furthermore, in many processes, the photocatalysts are suspended in the reaction medium, requiring additional steps to remove them, which can make the technique economically unviable. In order to overcome these problems, a structured photocatalyst of the covered monolith type composed of ternary ZnO, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and carbon xerogel (XC/ZnO/NC) was prepared. The synthesized materials were characterized by XRD and DRS techniques. The photocatalytic evaluation was carried out on the degradation of a mixture of 3 textile dyes in a photoreactor with recycle system. The structured photocatalyst was able to degrade more than 99% of the dye mixture using artificial radiation. The results with solar energy were very promising, degrading around 74%. It can be concluded that the brass monoliths coated with XC/ZnO/NC were efficient in degrading the dye mixture, which proved the viability of the photocatalytic reactions.

**Keywords:** Heterogeneous photocatalysis, dye degradation, Ternary compound brass monoliths, solar radiation.

## APÊNDICE C – TRABALHO DO SECAT 2025



Congreso de la Sociedad Española de Catalisis  
Alcalá de Henares (Spain), June 17-20, 2025



### Structured Photocatalysts on Brass Monoliths: A Study of Surface Design and Photocatalytic Performance

**É.F.M da Silva<sup>1</sup>, L.R.V. Brandão<sup>1</sup>, Liana A. Rodrigues<sup>3</sup>, D.C. Napoleão<sup>1</sup>, O. Sanz<sup>2</sup>, L.C. Almeida<sup>1</sup>**

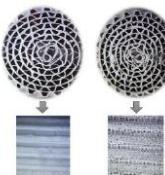
<sup>1</sup> Department of Chemical Engineering/ Federal University of Pernambuco-UFPE, Recife, Pernambuco, Brazil

<sup>2</sup> Department of Applied Chemistry/ Faculty of Chemistry/ University of the Basque Country-UPV/EHU, San Sebastián, Spain

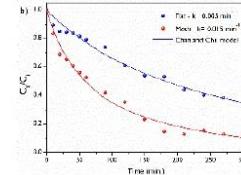
<sup>3</sup> Lorena School of Engineering-EEL/ University of São Paulo-USP, Lorena- SP, Brazil

e-mail: emerson.filipe@ufpe.br

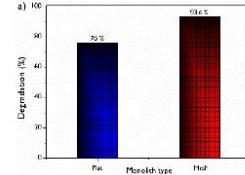
In recent years, heterogeneous photocatalysis has emerged as a promising alternative for treating organic pollutants. This technique offers advantages such as low cost, operational simplicity, and the ability to utilize solar radiation as an energy source. However, finding a semiconductor material with both operational viability and high activity under solar irradiation remains a significant challenge. Additionally, in many processes, photocatalysts are suspended in the reaction medium, necessitating extra steps for their removal, which can render the technique economically unfeasible. In order to solve these limitations, a structured photocatalyst was developed using a monolith coated with a ternary composite of ZnO, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, and carbon xerogel (XC/ZnO/NC). The catalyst's efficiency was evaluated by degrading a mixture of textile dyes. The g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> was synthesized through the thermal polycondensation of urea, while the XC/ZnO/NC composite was prepared via the co-precipitation technique, with detailed preparation steps described in [1]. Commercial brass plates and meshes, composed of approximately 70% copper and 30% zinc, were used to construct monolith structures. These monoliths were designed with a height of 3.0 cm and a diameter of 2.5 cm, resulting in a geometric area of 445 cm<sup>2</sup>. After construction, the monoliths underwent a thorough cleaning and heat treatment process, as described in [1]. The films were prepared using a suspension containing 20% solids by mass, composed of PVA and ZnO (Nyacol®) at concentrations of 5% and 25%, respectively. The monolithic structures were coated using the wash-coating technique, achieving a mass/area ratio of 2 mg·cm<sup>-2</sup>. The suspension's viscosity was measured, and the resulting films were analyzed through optical microscopy and N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms. Photocatalytic performance was evaluated by degrading a mixture of dyes containing 15 mg·L<sup>-1</sup> of each: reactive black 5, direct black 22, and direct red 8. The experiments were conducted in a hermetically sealed continuous photoreactor with a recycling system. Each test lasted 5 hours and 30 minutes, with the initial 30 minutes dedicated to recycling the dye mixture in the absence of radiation. Degradation was monitored using spectral scans performed with UV-Vis spectrophotometry. A Powerstar HQI-T W/D Pro 400 W lamp (OSRAM) emitting visible light was employed as the radiation source for the study. The ternary compound, the calcined suspension, and the photocatalyzed film exhibited surface areas of 24, 23, and 21 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, respectively. These results indicate that the addition of photocatalytic suspension additives, heat treatments, and immobilization processes did not significantly affect the surface area properties of the ternary compound. The photocatalytic suspension displayed a viscosity of 9.257 × 10<sup>-3</sup> Pa·s at a shear rate of 3614 s<sup>-1</sup>, with a particle size of 5.28 μm, which falls within the optimal range for achieving a uniform coating [2]. The photocatalytic films demonstrated excellent adhesion to the calcined brass surface, with adhesion rates of 90.4% and 96.8% for smooth and mesh monoliths, respectively. Figure 1 presents optical microscopy images of the films applied to smooth and mesh monoliths. The analysis reveals that the photocatalytic films are homogeneous and do not obstruct the monolith channels after coating. Figure 2a illustrates the photocatalytic efficiency of the coated monoliths under visible radiation. The ternary composite achieved a photocatalytic efficiency exceeding 76%. Additionally, the mesh monoliths outperformed the smooth plate monoliths, likely due to enhanced light penetration through the mesh channels. This allows for the activation of a greater amount of catalyst. Figure 2b demonstrates that the data align well with Chan and Chu's pseudo-first-order kinetic model. Additionally, it reveals that the mesh monolith exhibited a kinetic constant three times higher than that of the plate monoliths, with values of 0.015 s<sup>-1</sup> and 0.005 s<sup>-1</sup>, respectively. In light of these findings, brass plate and mesh monoliths represent an excellent alternative for the treatment of textile effluents.



**Figure 1 .** Optical microscopy image of plate and mesh brass monoliths coated with XC/ZnO/NC.



**Figure 2 .** Photocatalytic efficiency of plate and mesh monoliths, a) kinetics and b) degradation.

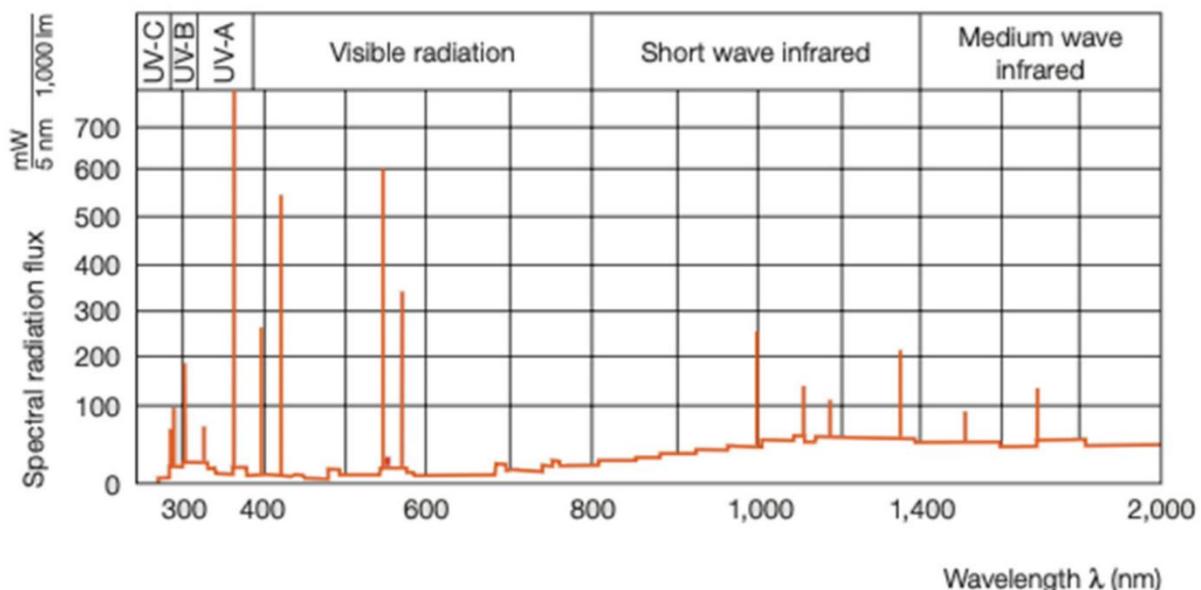


#### References

- [1] É.F.M da Silva, R.R. Peña-García, L.A. Rodrigues, D.C. Napoleão, O. Sanz, L.C. Almeida, *Environmental Science and Pollution Research*, **31**, 53472–53496 (2024).
- [2] I. Pérez-Miqueo, O. Sanz, M. Montes, *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, **182**, 109210 (2022)

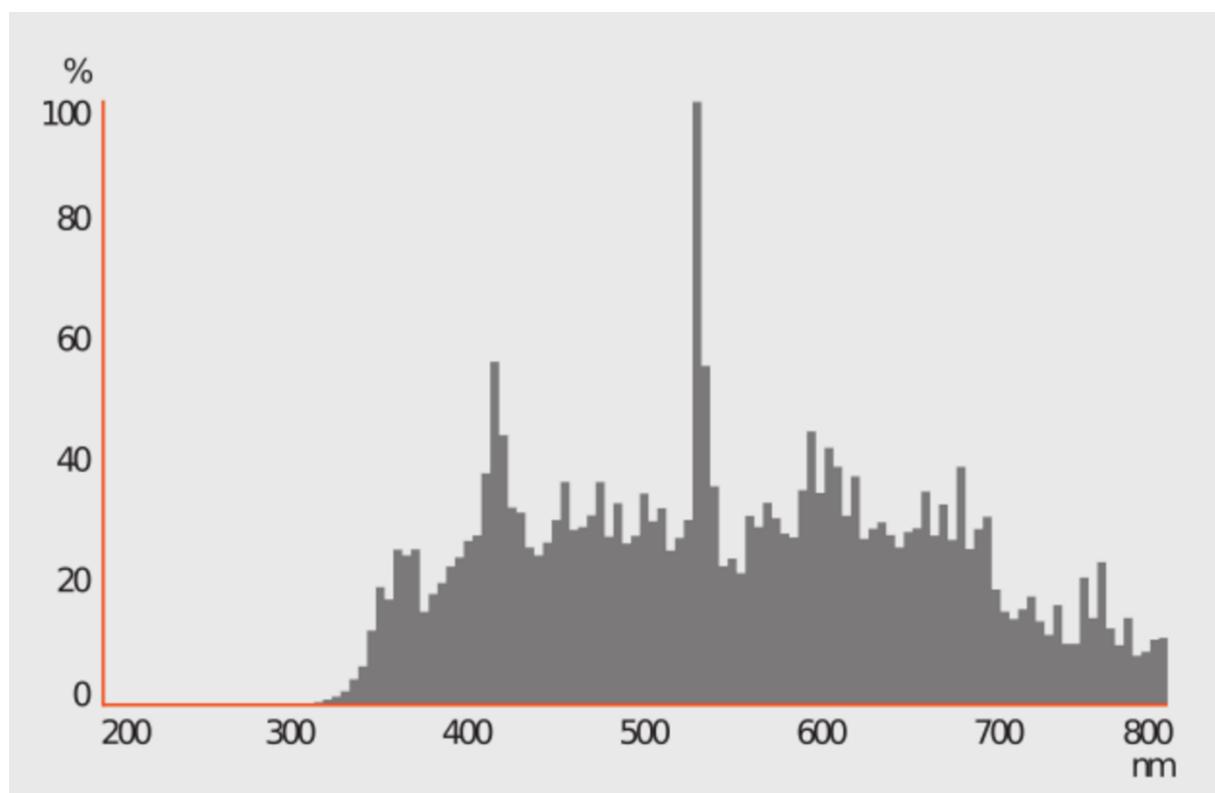
**ANEXO A – ESPECTROS DAS LÂMPADAS UTILIZADAS NA AVALIAÇÃO  
FOTOCATALÍTICA**

Espectro da lâmpada solar artificial - Ultra Vitalux Osram 300w



Fonte: Alberti *et al.*, (2024)

Espectro da lâmpada visível – Powerstar HQI-E W/D Pro 400 W, Osram



Fonte: OSRAM (2025b)