



**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO
CEARÁ**

**PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIAS RENOVÁVEIS**

FLAVIANA NORONHA GUEDES

**APROVEITAMENTO DA RADIAÇÃO SOLAR NA DEGRADAÇÃO DO AZUL
DE METILENO POR VIA FOTOCATALÍTICA COM ÓXIDO DE ZINCO**

**MARACANAÚ – CE
2023**

**APROVEITAMENTO DA RADIAÇÃO SOLAR NA DEGRADAÇÃO DO AZUL
DE METILENO POR VIA FOTOCATALÍTICA COM ÓXIDO DE ZINCO**

FLAVIANA NORONHA GUEDES

Dissertação submetido à Coordenação do
Curso de Pós Graduação em Energias
Renováveis do Instituto Federal de
Educação, Ciência e Tecnologia do
Ceará, como requisito para obtenção do
título de Mestre em Energias Renováveis.

Orientador: Prof. Dr. Bruno César Barroso Salgado

Maracanaú – CE

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Instituto Federal do Ceará - IFCE
Sistema de Bibliotecas - SIBI
Ficha catalográfica elaborada pelo SIBI/IFCE, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

G924 Guedes, Flaviana.
APROVEITAMENTO DA RADIAÇÃO SOLAR NA DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO POR
VIA FOTOCATALÍTICA COM ÓXIDO DE ZINCO / Flaviana Guedes. - 2023.
50 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal do Ceará, Mestrado em Energias Renováveis, Campus
Maracanaú, 2023.

Orientação: Prof. Dr. Prof. Dr. Bruno César Barroso Salgado .

1. Fotocatálise; óxido de zinco; azul de metileno. I. Título.

CDD 620.91

FLAVIANA NORONHA GUEDES

APROVEITAMENTO DA RADIAÇÃO SOLAR NA DEGRADAÇÃO DO AZUL
DE METILENO POR VIA FOTOCATALÍTICA COM ÓXIDO DE ZINCO

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-graduação em Energias Renováveis do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Energias Renováveis, área de concentração Energias Renováveis.

Aprovada em 19/12/2023.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Bruno César Barroso Salgado (Orientador)

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - IFCE

Prof. Dr. Marcelo Monteiro Valente Parente

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - IFCE

Prof.^a Dra. Karyna Oliveira Chaves de Lucena

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - IFCE

A Deus.

Aos meus pais e irmãos.

Aos meus familiares e amigos.

Aos professores do IFCE.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por concluir mais uma etapa com sucesso, paz e saúde.

Aos meus pais, irmãos, amigos, meu esposo Regis Irale por todo apoio, ao colega de estudo, Rogerio José, ao técnico do laboratório do IFCE campus Iguatu Luís Carlos e ao grupo Biomat por todo o apoio e troca de conhecimento que acompanharam durante o mestrado, que vivenciaram comigo os desafios e me ajudaram a vencê-los, agradeço o carinho, o apoio, o acolhimento, a paciência, os conselhos, os ensinamentos e palavras de motivação.

Ao meu orientador, professor Bruno César Barroso Salgado, por todos os ensinamentos e conselhos que me fizeram crescer academicamente, ao professor Avelino por todo o apoio na pesquisa no laboratório do IFCE campus Iguatu.

Aos professores do IFCE, por todo o apoio na minha formação acadêmica.

Bendiga o senhor a minha alma!
Não esqueça nenhuma de suas bênçãos!
Salmo 103: 2

RESUMO

As contaminações causadas por agentes químicos aumentam a cada dia com a sociedade moderna, tendo como consequência a geração de grandes quantidades de resíduos, de modo que a utilização incorreta dos recursos naturais gera problemas econômicos e ambientais. Como tecnologia alternativa para degradação de poluentes orgânicos, como os corantes, os Processos Oxidativos Avançados (POA) recebem destaque pelos altos níveis de eficiência apresentados. Estes processos consistem na geração de radicais livres hidroxila ($\cdot\text{OH}$), agentes altamente oxidantes responsáveis por mineralizar poluentes orgânicos a formas não tóxicas, como CO_2 e H_2O , podendo ser gerados em reações fotocatalíticas. Nesse contexto, o objetivo desse trabalho foi estudar a aplicação da fotocatalise heterogênea utilizando óxido de zinco (ZnO) em conjunto ao nitreto de carbono grafítico ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) como agentes fotocatalisadores para a degradação do corante azul de metileno, utilizando como fonte de luz a radiação solar. Para tanto, diferentes composições da mistura entre esses dois materiais foram avaliadas: ZnO , $\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{ZnO/g-C}_3\text{N}_4(20\%)$, $\text{ZnO/g-C}_3\text{N}_4(40\%)$ e $\text{ZnO/g-C}_3\text{N}_4(60\%)$. A eficiência do processo foi medida por espectrofotometria no UV/Vis quanto ao nível de remoção de cor. Sob condição otimizada, foram levantadas a isoterma e cinética de adsorção do corante sobre o óxido zinco. As reações foram realizadas em reator de vidro com formato cilíndrico, mantido sob constante agitação magnética e exposto à radiação solar do período das 10:00 às 12:00. Os resultados alcançados mostraram uma eficiência de degradação do corante de aproximadamente 99% com o ZnO , 44% para o $\text{g-C}_3\text{N}_4$, 98% para (20%) $\text{ZnO/g-C}_3\text{N}_4$, 96% para (40%) $\text{ZnO/g-C}_3\text{N}_4$ e 88% para (60%) $\text{ZnO/g-C}_3\text{N}_4$. Apesar das características espectroscópicas favoráveis do $\text{g-C}_3\text{N}_4$ quanto à sua atividade na região do visível, sua presença na composição do catalisador compósito não se mostrou atrativa. A aplicação isolada do ZnO levou uma eficiente performance fotocatalítica usando a radiação solar, sendo uma alternativa econômica, sustentável e renovável como método de tratamento de poluentes orgânicos em sistemas aquosos.

Palavras chaves: Fotocatalise; óxido de zinco; azul de metileno.

ABSTRACT

Contaminations caused by chemical agents increase every day with modern society, resulting in the generation of large amounts of waste, so that the incorrect use of natural resources generates economic and social problems. As an alternative technology for the degradation of organic pollutants, such as dyes, Advanced Oxidative Processes (AOP) are highlighted due to the high levels of efficiency presented. These processes consist of the generation of hydroxyl free radicals ($\cdot\text{OH}$), highly oxidizing agents responsible for mineralizing organic pollutants to non-toxic forms, such as CO_2 and H_2O , which can be generated in photocatalytic reactions. In this context, the objective of this work was to study the application of heterogeneous photocatalysis using zinc oxide (ZnO) in conjunction with graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) as photocatalyst agents for the degradation of methylene blue dye, using as a light source the solar radiation. Therefore, different compositions of the mixture between these two materials were evaluated: ZnO, g-C₃N₄, (20%) ZnO/g-C₃N₄, (40%) ZnO/g-C₃N₄ and (60%) ZnO/g-C₃N₄. The efficiency of the process was measured by UV/Vis spectrophotometry regarding the level of color removal. Under optimized conditions, the isotherm and adsorption kinetics of the dye on zinc oxide were determined. The reactions were carried out in a glass reactor with a cylindrical shape, maintained under constant magnetic stirring and exposed to solar radiation from 10:00 to 12:00. The results achieved showed a dye degradation efficiency of approximately 99% with ZnO, 44% for g-C₃N₄, 98% for ZnO/g-C₃N₄(20%), 96% for ZnO/g-C₃N₄(40%) and 88% for ZnO/g-C₃N₄(60%). Despite the favorable spectroscopic characteristics of g-C₃N₄ regarding its activity in the visible region, its presence in the composition of the composite catalyst was not attractive. The isolated application of ZnO led to an efficient photocatalytic performance using solar radiation, being an economical and sustainable alternative as a method of treating organic pollutants in aqueous systems.

Keywords: Photocatalysis; zinc oxide; methylene blue.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Médias mensais da irradiação solar no Brasil	15
Figura 2: Estrutura molecular do Azul de Metileno	16
Figura 3: Comparação de níveis energéticos entre condutor, semicondutor e não condutor. Fonte: Teixeira e Jardim, 2004.	20
Figura 4: Processo fotocatalítico heterogêneo	21
Figura 5: Bandgap e potenciais redox de vários semicondutores.	21
Figura 6: g-C ₃ N ₄ isolado.	27
Figura 7: ZnO/g-C ₃ N ₄ (20 %,40%,60%).	27
Figura 8: Teste fotocatalíticos exposto ao sol.	28
Figura 9: Eficiência de Degradação do corante azul de metileno	33
Figura 10: Imagem do teste ANOVA para descoloração do azul de metileno	34
Figura 11: Gráfico de Pareto para influências das variáveis azul de metileno.....	35
Figura 12: Superfície de resposta da função da remoção de cor (azul de metileno)	35
Figura 13: Cinética de descoloração do azul de metileno. C _{ZnO} = 0,2 g/L	37
Figura 14: Imagem das soluções de azul de metileno pós-tratamento.	37
Figura 15: Modelagem cinética dos tratamentos fotocatalítico e fofolítico de degradação do azul de metileno.	39
Figura 16: Isotermas de adsorção do azul de metileno com aplicação dos modelos de Langmuir, Freundlich, Red lich- Peterson.	40
Figura 17: Investigação cinética do mecanismo fotocatalítico de degradação do azul de metileno utilizando agentes sequestrantes. CZnO = 0,2 g/L.....	42
Figura 18: Avaliação de estabilidade do ZnO na degradação fotocatalítica do azul de metileno. CZnO = 0,2 g/L, t = 2h.....	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Estudos recentes utilizando a radiação solar na fotocatalise heterogênea	23
Tabela 2: Reagentes e soluções utilizados na síntese dos materiais.....	26
Tabela 3: Proporção mássica dos compósitos ZnO/g-C ₃ N ₄ , para síntese de 1 g de cada compósito.....	26
Tabela 4: Planejamento experimental dos ensaios de degradação fotocatalítica solar do azul de metileno	29
Tabela 5: Concentrações de azul de metileno utilizados no estudo de adsorção.....	30
Tabela 6: Variação de tempo de coleta do azul de metileno utilizados nos experimentos	31
Tabela 7: Parâmetros cinéticos do modelo de primeira-ordem aplicado aos tratamentos fotocatalítico e fotolítico de degradação do azul de metileno. CZnO = 0,2 mg/L.....	39
Tabela 8: Parâmetros obtidos da aplicação de diversos modelos dados experimentais de adsorção do azul de metileno sobre óxido de zinco.....	41

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 Radiação solar	14
2.2 Corantes têxteis	15
2.3 Processos oxidativos avançados (POAS)	16
2.4. Fotocatálise heterogênea	17
2.5. Óxido de zinco	24
3. OBJETIVOS	25
3.1. Objetivo geral	25
3.2. Objetivos específicos	25
4. METODOLOGIA	26
4.1 Materiais	26
4.2 Síntese do g-C ₃ N ₄	26
4.3 Avaliação da atividade dos compósitos	27
4.4 Planejamento experimental	29
4.5 Adsorção: isoterma de adsorção	30
4.6 Cinética de adsorção e cinética fotocatalítica em condição otimizada.	31
4.7 Mecanismo fotocatalítico	32
4.8 Reuso do catalisador	32
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1 Ensaio fotocatalítico	33
5.2 TESTE ANOVA	34
5.3 Cinética fotocatalítica	36
5.4 Equilíbrio de adsorção do azul de metileno com o óxido de zinco	39
5.5 Mecanismo	41
5.6 Reuso do Catalisador	42
6. CONCLUSÕES	44
7. REFERÊNCIAS	45

1. INTRODUÇÃO

O lançamento de resíduos perigosos no meio ambiente decorrente da contínua evolução industrial na sociedade moderna se constitui um obstáculo frente às preocupações cada vez mais intensas sobre a preservação do ecossistema, sendo objeto de estudos quanto à proposição de técnicas de tratamento efetivas e sustentáveis. As indústrias têxteis geralmente têm um grande consumo de água, cerca de 15%, para o tingimento de malha de algodão são empregados 120 L de água por kg produzido (GÜRSES, GÜNEŞ e ŞAHIN, 2020; PATEL e PATEL, 2023).

O descarte inadequado de efluentes contendo corantes oriundos principalmente de indústrias do ramo têxtil também pode contribuir com a contaminação do solo (SOUZA, LIMA, TAVERA, 2020).

Um dos principais impactos ao meio ambiente está relacionado à resistência à degradação dos resíduos químicos persistentes. Desta forma, as consequências ambientais ocasionadas por estes fatores atingem diversas espécies vivas ao redor do planeta, impactando negativamente a fauna e flora.

Para minimizar os impactos ambientais causados, existe a necessidade de um controle e busca de tratamento mais seguros de resíduos químicos no Brasil, sendo este um dos maiores problemas que a sociedade vem enfrentando com a criação de novas legislações cada vez mais restritas. Assim, necessitam-se de novos processos de tratamento de efluentes que garantam um baixo nível de contaminantes e sejam economicamente viáveis.

As técnicas convencionais de tratamento de efluente industriais envolvem processos químicos, biológicos e físicos, sendo que eles têm suas desvantagens com alto custos operacionais e podem causar poluição secundária pelo uso em quantidades consideráveis de produtos químicos (GÜRSES, GÜNEŞ e ŞAHIN, 2020; ANANYA DUTTA, A. et al, 2023).

Os processos oxidativos avançados (POA) vêm atraindo grande interesse por serem mais sustentáveis a longo prazo e por sua eficiência e operacionalidade como um método de destruição de poluentes (MARQUESA, STUMBOB, CANELAB, 2017; KUMARI, KUMAR, 2023).

Os POAS se apresentam como técnica eficiente à degradação de corantes, tendo como premissa a geração de radicais livres hidroxila ($\cdot\text{OH}$), agentes altamente oxidantes,

responsáveis por mineralizar poluentes orgânicos a formas não tóxicas, como CO_2 e H_2O e subprodutos de menor impacto ambiental (NOGUEIRA e NOVA 1998). A fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial, onde em sua superfície ocorrerão reações que levam à formação do radical hidroxila e a consequente degradação do poluente, ou seja, convertendo os poluentes em substâncias inofensivas (KUMARI, KUMAR, 2023).

Os catalisadores dióxido de titânio (TiO_2) e o óxido de zinco (ZnO) possuem características apreciáveis aos processos fotocatalíticos devido ao baixo custo, facilidade de processamento e por apresentarem propriedades eletrônicas adequadas à produção de radicais livres em atmosfera UV (AKHTER, P et al.2023).

A possibilidade de ativação do catalisador empregando radiação solar apresenta-se como metodologia sustentável para viabilização desta técnica, principalmente em regiões de intensa luminosidade solar, como é o caso do Nordeste brasileiro. Neste sentido, o presente trabalho se torna relevante por trazer uma alternativa de tratamento eficiente, sustentável e financeiramente viável para corantes muito utilizados na indústria têxtil. A utilização da radiação solar como aliada no processo fotocatalítico em uma região com alto potencial de incidência também confere outra justificativa importante para a pesquisa.

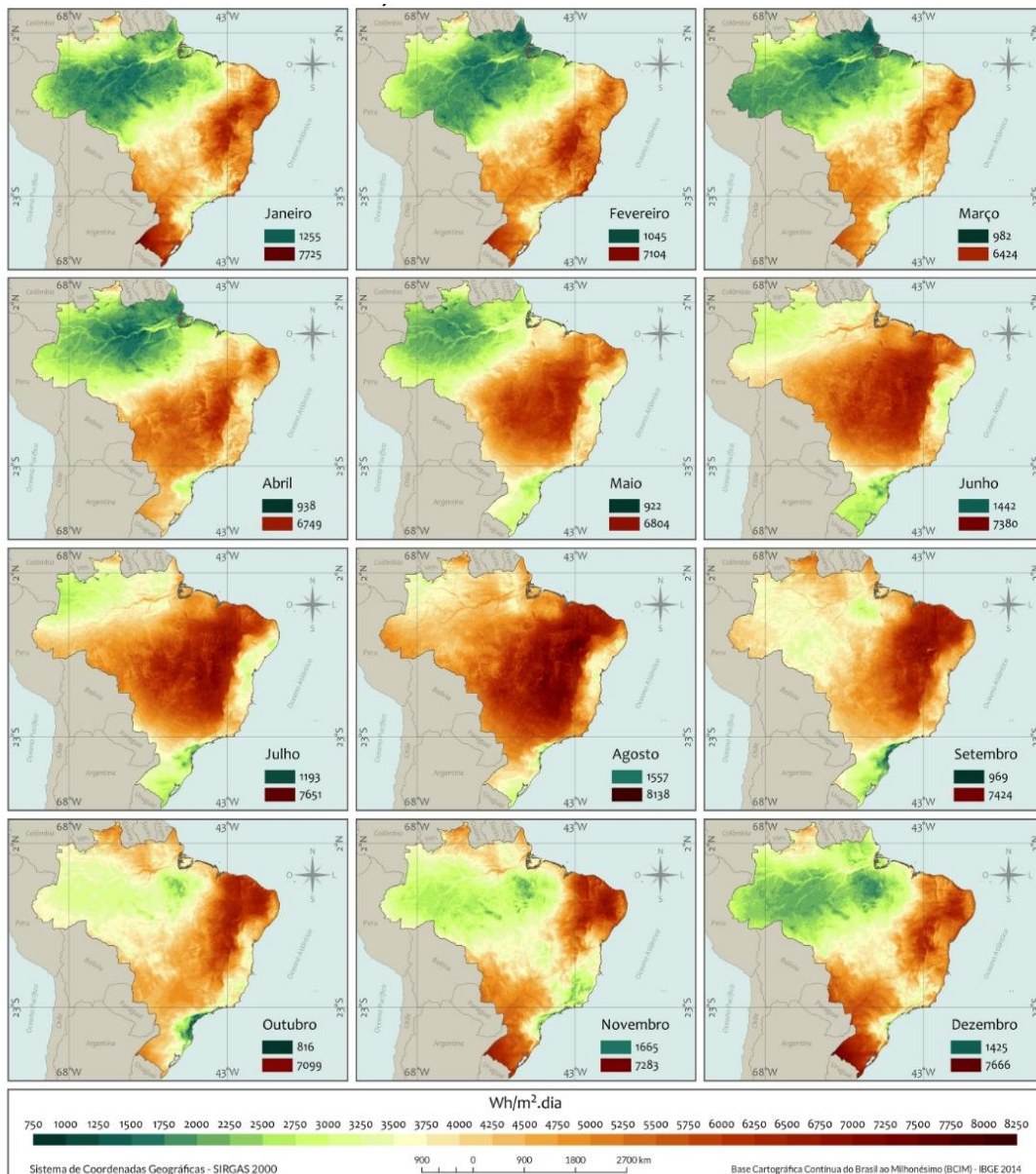
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Radiação solar

A radiação solar no nordeste do Brasil é muito privilegiada por apresentar uma incidência média de 5,9 Kwh/m², além de temperaturas elevadas durante todo o ano (INPE, 2017). Importante no equilíbrio do clima do planeta, a radiação solar fornece energia abundante para todos os seres vivos, desde a fotossíntese das plantas, até as células fotovoltaicas usadas na conversão de radiação solar em energia elétrica (TIBA, 2001).

O nordeste brasileiro é destaque por alcançar os maiores índices de irradiação do país, como pode ser verificado no mapa da irradiação média mensal do Brasil, o que favorece aos processos oxidativos avançados utilizando como fonte de luz a radiação solar (INPE, 2017). A figura 1 representa as variações durante o ano da radiação solar.

Figura 1: Médias mensais da irradiação solar no Brasil



Fonte: (Atlas Brasileiro de Energia Solar – INPE, 2017).

2.2 Corantes têxteis

Atualmente, cerca de 10.000 tipos diferentes de corantes e pigmentos são utilizados industrialmente, gerando um consumo anual de 700.000 toneladas no mundo e 26.500 toneladas no Brasil (JORGE; TAVARES; SANTOS, 2015).

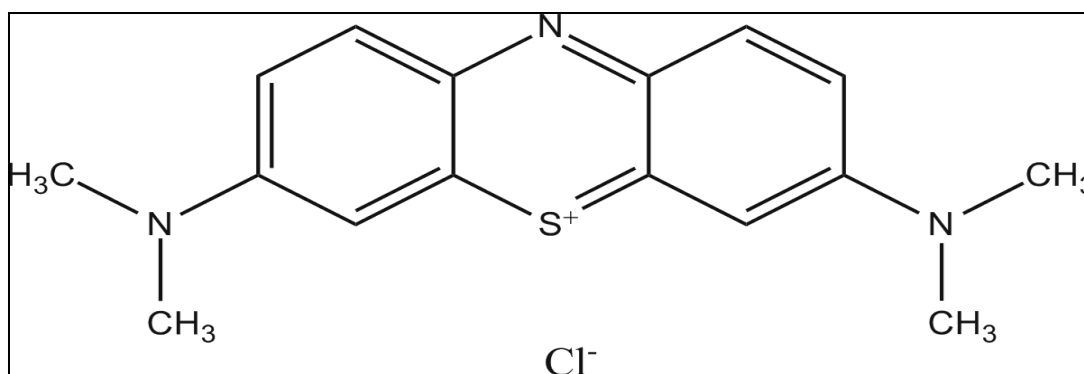
Corantes e pigmentos são substâncias químicas, podendo ser de fontes naturais ou sintéticos, utilizados para pinturas em roupas, alimentos e em diversos setores da indústria. O que diferencia os dois são a forma de aplicação no substrato, onde o pigmento precisa ser incorporado aos substratos por um composto adicional, enquanto que o corante

pode ser aplicado diretamente aos substratos como roupas, papel, etc. (ZANONI e YAMANAKA, 2016).

O uso excessivo de corantes sintéticos e seu descarte inadequado é prejudicial por serem tóxicos, terem uma alta solubilidade na água e por apresentarem baixa taxa de degradação, sendo considerados de extremo perigo, encontrando-se em efluentes das indústrias de papel, alimentos, têxtil, farmacêuticas (PEIXOTO, MARINHO e RODRIGUES, 2013).

Entre esses corantes, o azul de metileno, é um tipo de corante azul, catiônico com sua estrutura molecular apresentada na figura 2, é muito usado na indústria têxtil para tingimento de tecidos de algodão e lãs. Sua fórmula molecular é $C_{16}H_{18}N_3S^+Cl^-$, com massa molecular de $319,85 \text{ g.mol}^{-1}$, pertencendo ao grupo dos fenotiazina, sendo classificado como um corante básico. O seu descarte sem o tratamento adequado pode ocasionar prejuízos causando o escurecimento na água, limitando a passagem da radiação solar, afetando o processo de fotossintético natural (OLIVEIRA, et al., 2019).

Figura 2: Estrutura molecular do Azul de Metileno



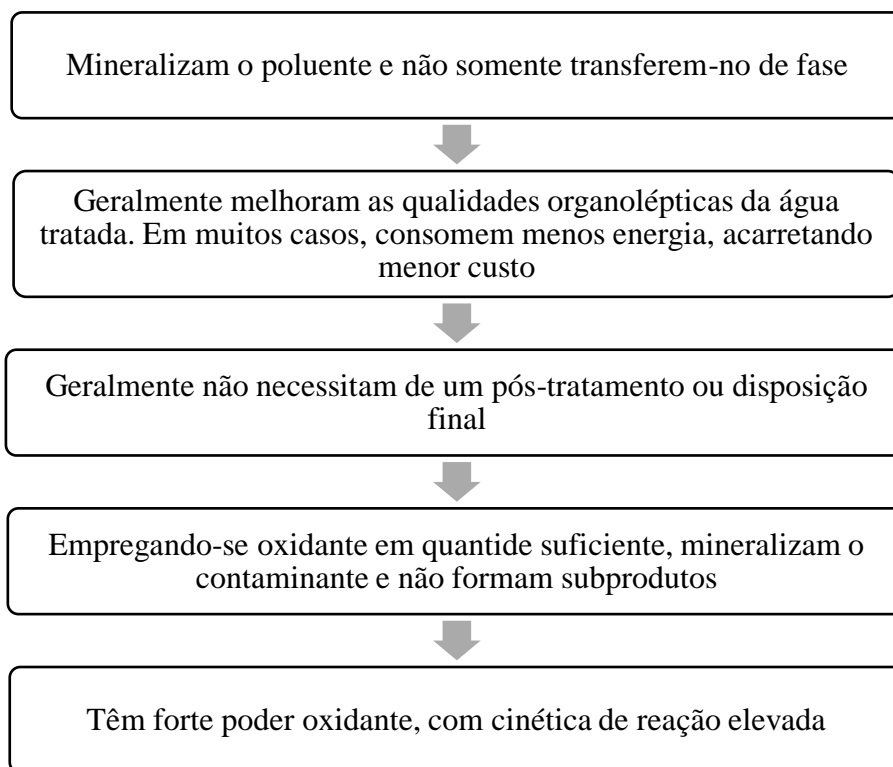
Fonte: próprio autor, 2023.

2.3 Processos oxidativos avançados (POAS)

O tratamento de água mais utilizado na indústria é a oxidação biológica e fenômenos físico-químicos. Tais métodos apresentam eficiência limitada frente aos corantes tipicamente empregados na indústria têxtil, sendo tal fato atribuído a uma alta estabilidade molecular destes compostos (SARAVANAN, A et al, 2022). Além disso, a principal desvantagem dos métodos físico-químicos é a natureza não destrutiva do tratamento que apenas transfere os contaminantes de uma fase para outra, gerando assim

um novo e diferente tipo de poluição que vai precisar de um tratamento adicional (OLIVEIRA, et al., 2019).

A aplicação dos POAS no tratamento de efluentes vem sendo intensificada, destacando-se devido seu grande potencial de mineralização de poluentes de forma total ou parcial pela ação do radical hidroxila. Como característica principal, os POA levam à conversão de poluentes em espécies mais simples, dióxido de carbono e água (AUGUGLIARO, 2019). Os POA apresentam uma série de vantagens, podendo-se citar:

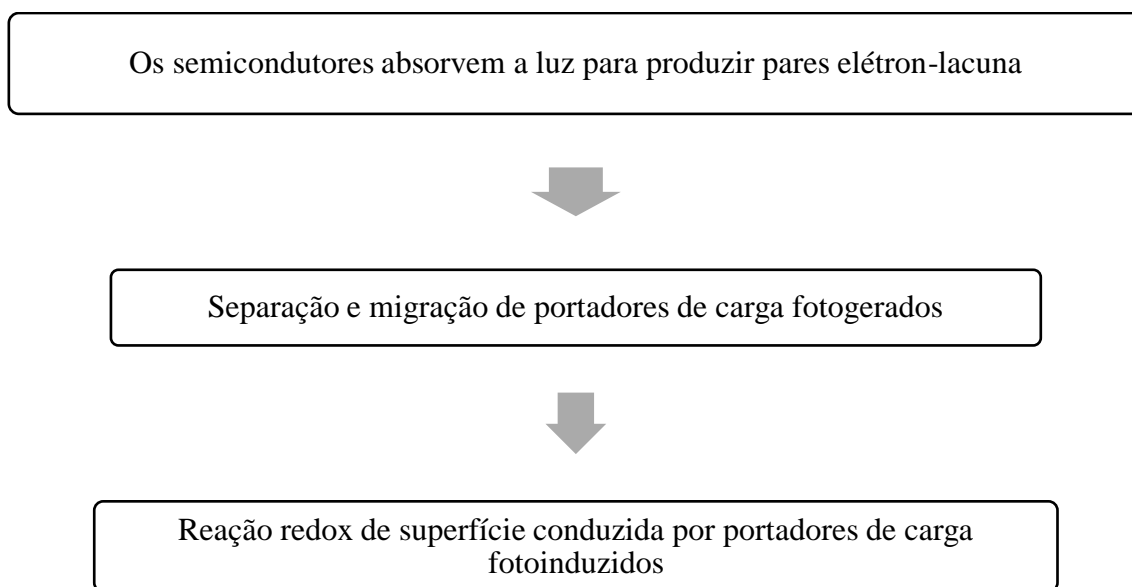


Fonte: Jardim e Teixeira, 2004.

2.4. Fotocatálise heterogênea

Na década de 70 surgiu a fotocatálise heterogênea a partir de pesquisas em células fotoeletroquímicas, tecnologias que começaram a serem desenvolvidas com o objetivo da produção de combustíveis com materiais mais baratos, buscando a transformação de energia solar em química. Com vários estudos realizados, muitas pesquisas foram dedicadas ao entendimento de processos fotocatalíticos envolvendo a oxidação da água e íons inorgânicos (NOGUEIRA e JARDIM, 1997).

O início dos estudos da fotocatalise foi em 1972, quando Fujishima e a Honda publicaram um artigo sobre a divisão fotocatalítica de água em eletrodos de TiO_2 . Este trabalho tem sido fundamental na promoção da pesquisa sobre catálise heterogênea na presença de irradiação. Desde então, esforços na compreensão dos fundamentos deste processo combinado e no aprimoramento de sua eficiência envolveu químicos, físicos, e engenheiros químicos (AUGUGLIARO, 2019). As reações fotocatalíticas seguem três etapas abaixo:



Fonte: Teixeira e Jardim, 2004.

A fotocatalise heterogênea vem sendo destaque por ser uma tecnologia de fotoindução, atuando com um semicondutor como catalisador sólido, sendo o dióxido de titânio (TiO_2) o mais utilizado (BUENO, 2019).

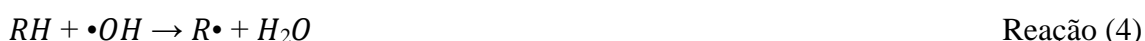
O mecanismo da fotocatalise heterogênea utilizando o fotocatalisador gera um par elétron/lacuna, como mostrado a reação 1:



Quando ocorre a formação do par elétron/lacuna (e_{BC}^-/h_{BV}^+), tem-se a movimentação das cargas para a superfície do catalisador (VARGAS et al., 2018). A reação 2 a seguir mostra a formação de radicais hidroxilas.

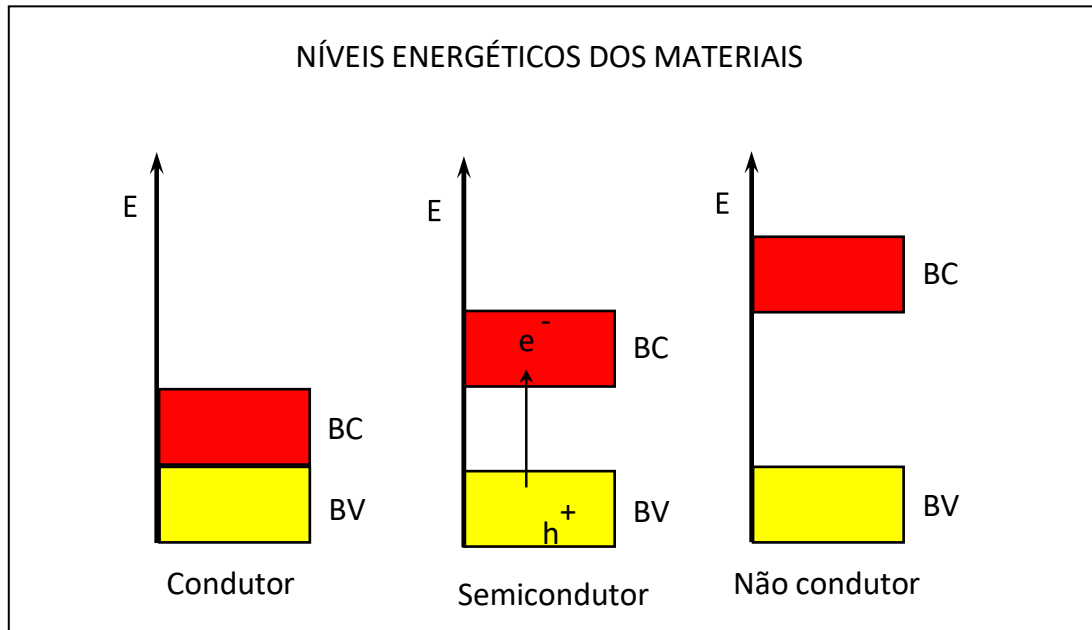


O oxigênio pode capturar o elétron da banda de condução do semicondutor, acarretando a formação do radical superóxido ($O_2^{\cdot-}$) (Reações 5), capaz de oxidar compostos orgânicos a partir da fotoativação do catalisador (CHONG et al., 2010). A formação do radical superóxido desencadeia uma série de reações que levam à formação do peróxido de hidrogênio (Reação 07) e sua posterior decomposição em produtos da reação (Reações 08 e 09) (CHONG et al., 2010; FRANÇA, 2011; KOSERA, 2017).



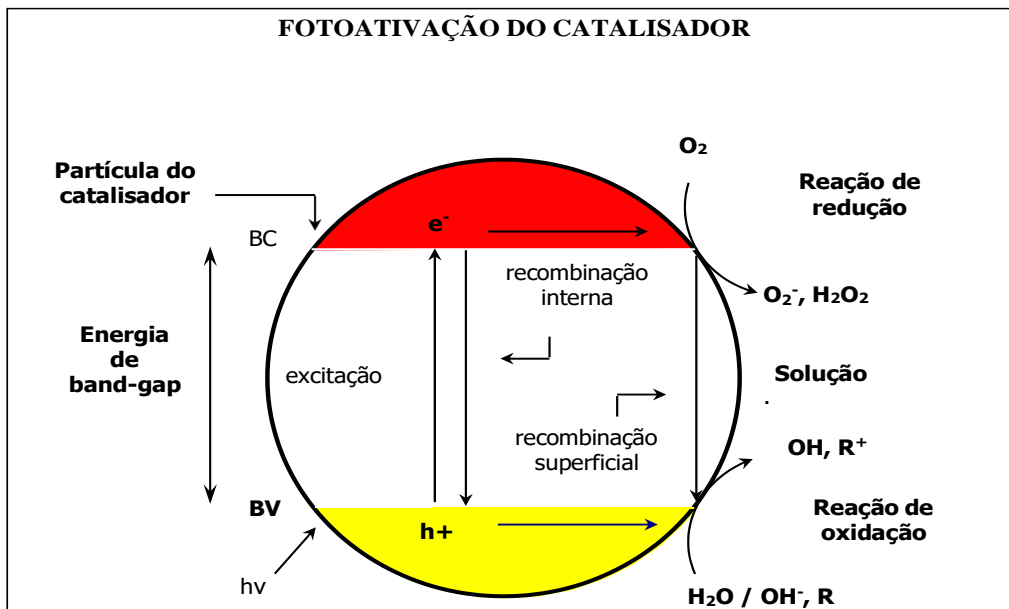
A fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial. Vale ressaltar que um semicondutor é caracterizado por suas bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC), sendo a região entre elas chamada de “band gap”. Como observado na figura 3, nos semicondutores há a possibilidade de migração de elétrons da BV para a BC quando do fornecimento de energia (fótons) em nível igual ou maior que sua band-gap, fato este que não ocorre em materiais classificados como não-condutores (NOGUEIRA e JARDIM, 1997).

Figura 3: Comparação de níveis energéticos entre condutor, semicondutor e não condutor.



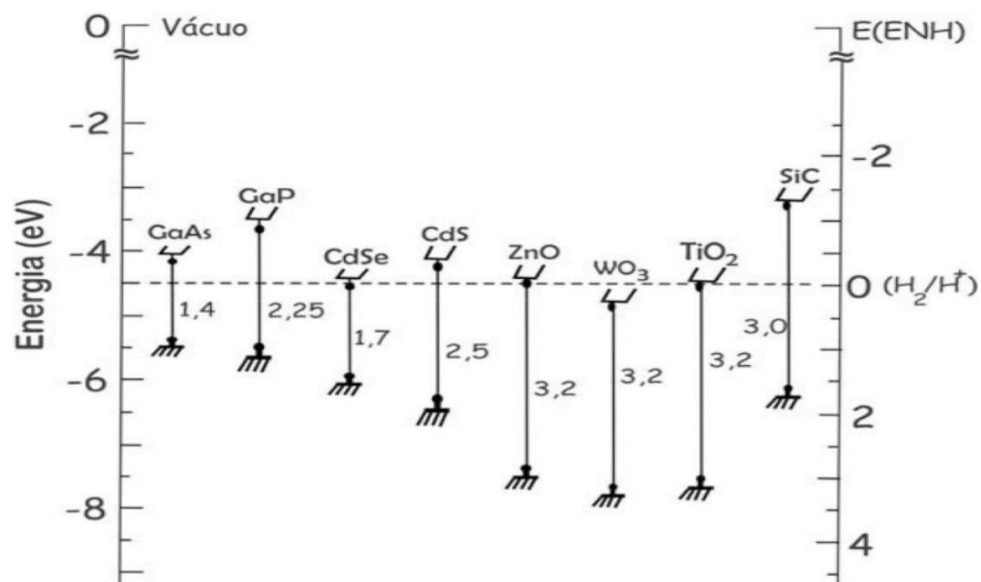
Fonte: Teixeira e Jardim, 2004.

O processo de fotocatalise ocorre na presença de luz solar ou artificial, onde ocorre a excitação dos elétrons da banda de valência para banda de condução, formando então um par elétron/lacuna (e_{BC}^-/h_{BV}^+) que fazem parte das reações de oxirredução na superfície do fotocatalisador (OLIVEIRA, et al., 2019). Os elétrons são promovidos para a BC, podendo sofrer recombinação com a lacuna – voltando ao estado fundamental e desativando o catalisador – ou migrarem para a superfície – mantendo-se o estado de excitação e promovendo reação redox.

Figura 4: Processo fotocatalítico heterogêneo

Fonte: Nogueira e Jardim, 2004.

Vários catalisadores podem ser utilizados neste processo, como por exemplo ZnO (SHINDE et al., 2011a), TiO₂ (FERREIRA; AMBIENTAL; 2004), SnO₂, ZrO₂, CdS e ZnO, Fe₂O₃, entre outros materiais. A figura 5 abaixo mostra diferentes energias de bandgap de alguns fotocatalisadores.

Figura 5: Bandgap e potenciais redox de vários semicondutores.

Fonte: (MARQUES; STUMBO; CANELA, 2017).

Os materiais semicondutores são considerados promissores para tais aplicações, pois suas propriedades eletrônicas e estruturais permitem a transferência de carga e a geração de espécies reativas responsáveis pelas reações de oxirredução no meio heterogêneo (BUENO et al., 2019).

O nitreto de carbono grafitico (g-C₃N₄) é um semicondutor orgânico amplamente estudado em processos fotocatalíticos devido à sua boa estabilidade e energia de band gap (2,7 eV) (BELLARDITA,2019). No entanto, devido à sua alta taxa de recombinação elétron/lacuna, na maioria dos casos é acoplado a outro semicondutor. Quando o g-C₃N₄ está associado ao ZnO, o nível energético das bandas leva a uma estrutura eletrônica favorável para o processo fotocatalítico. Uma alternativa para produção de fotocatalisadores heterogêneos ativados no espectro UV-vis é a combinação de materiais, na forma de heteroestruturas, pois se pode criar um material com regiões ricas em elétrons e outras ricas em lacunas (HAMID,2017).

Vários estudos (ALMEHIZIA et al., 2022; YURDAKAL et al., 2019) sobre a fotocatalise heterogênea foram realizados nos últimos anos, visando aplicações ao tratamento de efluentes domésticos e chorume, com ênfase na proposição como tecnologia alternativa no tratamento de efluentes industriais (ISHIMARU, SANTOS, SEO, 2019; WANG, H et al,2022).

A utilização da radiação solar é muito importante no processo fotocatalítico por apresentar custo reduzido no processo quando comparado com energia elétrica e ainda é uma fonte de energia limpa, segura, renovável e principalmente abundante na região Nordeste. Consiste na utilização da radiação de parte do espectro solar para excitar o semicondutor catalítico e então promover degradação dos poluentes pela geração do radical hidroxila (MALATO et al, 2002). Pesquisadores têm demonstrado que a utilização da radiação solar na fotocatalise heterogênea implica em eficiência de remoções satisfatórias em corantes, conforme exposto na Tabela 1.

Tabela 1: Estudos recentes utilizando a radiação solar na fotocatalise heterogênea

Catalisador	Corante	Fonte de luz	% remoção	Referência
WO₃/3%AC	Azul de metileno	Luz solar	94%	(BAYAHIA, 2022)
TNTs	Rodamina B	Luz solar	77%	(JASIM; AZEEZ DAKHIL; ABDULLAH, 2020)
NiO/TNTs	Rodamina B	Luz solar	97,1%	(JASIM; AZEEZ DAKHIL; ABDULLAH, 2020)
S-ZnO NPs	Azul de metileno	Luz solar	61,45%	(THAMBIDURAI et al., 2020)
rGO/TiO₂	Azul de metileno	Luz solar	95%	(MUTHUKUMAR, C. ET AL,2021)
MnTiO₃	Azul de metileno	Luz solar	75%	(ALKAYKH, S. et al, 2020)
NWs de ZnO	Azul de metileno	Luz solar	100%	(MAHANA, A et al, 2020)
NPs de SnO₂	Laranja de Metila	Luz solar	100%	(LUQUE, P.A et al, 2021)
NPs de SnO₂	Azul de Metileno	Luz solar	100%	(LUQUE, P.A et al, 2021)
NPs de SnO₂	Rodamina B	Luz solar	100%	(LUQUE, P.A et al, 2021)
rGO/TiO₂	Azul de metileno	Luz solar	91,3%	(DESHMUKH, S.P, et al, 2020)
ZnPrCuO/rGO	Laranja de metila	Luz solar	99,80	(FATIMA, S ET AL,2023)
BiVO₄	Azul de metileno	Luz solar	88,86%	(ROY, MORENCY, MESSADDEQ, 2021)

Fonte: próprio autor,2023.

2.5. Óxido de zinco

O óxido de zinco (ZnO) é um composto químico cristalino de cor branca, tendo diversas aplicações no uso industrial, como tintas, cosméticos, produtos farmacêuticos, plásticos, baterias, têxteis, entre outros (COLEMAN; JAGADISH, 2006). O que tem chamado muita atenção dos pesquisadores é o fato deste material apresentar várias vantagens como um amplo bandgap de 3,2 eV e uma grande energia de ligação de éxciton de 60 meV à temperatura ambiente, o ZnO, como o GaN, será importante para dispositivos ópticos azuis e ultravioleta (COLEMAN; JAGADISH, 2006; CHOPRA, 2022; MOHD YUSOF, 2022).

O óxido de zinco (ZnO) é um fotocatalisador atraente por preservar o meio ambiente com um alto potencial de degradação de poluentes, sendo sua ativação limitada à luz ultravioleta gerando radicais de oxigênio com grande poder de degradação dos poluentes orgânicos (NÚÑEZ-SALAS et al., 2019; ROBLES, NESTOR e LUQUE, 2022).

Os óxidos metálicos semicondutores são considerados eficientes fotocatalisadores, por terem suas energias de bandgap conforme absorção de luz UV-vis, excitando os elétrons no processo de reações fotocatalítica. Em processos fotocatalíticos a utilização oxido de zinco é segura e com baixo custo, possui alta estabilidade química e térmica, sendo adequado para o tratamento de água em larga escala (CHOPRA, 2022; KHAN, ADIL e AL-MAYOUF, 2015; SANTULLI, 2022).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Sintetizar e avaliar atividade fotocatalítica de compósitos de óxido de zinco com nitreto de carbono grafítico na degradação de corante azul de metileno sob ação direta da radiação solar.

3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar o nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄) a partir da melamina
- Sintetizar os compósitos de ZnO e g-C₃N₄ com diferentes proporções mássicas
- Comparar a atividade fotocatalítica do ZnO, g-C₃N₄ e seus compósitos
- Estudar diferentes tempos de reação em relação à degradação do azul de metileno
- Avaliar a influência das variáveis operacionais (concentração do corante, dosagem do catalisador, pH e tempo)
- Estudar o equilíbrio e cinética de adsorção
- Avaliar a atividade frente ao reuso do catalisador

4. METODOLOGIA

4.1 Materiais

As etapas de síntese dos materiais foram realizadas no laboratório do IFCE Campus Iguatu. Os reagentes utilizados na síntese do g-C₃N₄ e na síntese dos compósitos g-C₃N₄/ZnO, estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Reagentes e soluções utilizados na síntese dos materiais

Nome	Fórmula molecular	Pureza
Melamina	C ₃ H ₆ N ₆	99,0 %
Óxido de zinco	ZnO	99,0 %
Álcool Etilico	C ₂ H ₅ OH	99,5 %
Azul de metileno	C ₁₆ H ₁₈ C ₁ N ₃ S	99,0 %

Fonte: próprio autor, 2023.

4.2 Síntese do g-C₃N₄

O g-C₃N₄ foi sintetizado através da calcinação de 10 g de melamina, em um forno mufla a 500°C por 3 horas, em rampa de aquecimento de 5°C/min. O sólido resultante obtido foi moído em pó fino utilizando almofariz e pistilo para uso posterior. Em seguida, foi feita a síntese dos compósitos constituídos de ZnO e g-C₃N₄ em diferentes proporções mássicas, como mostrado na tabela 3 abaixo:

Tabela 3: Proporção mássica dos compósitos ZnO/g-C₃N₄, para síntese de 1 g de cada compósito.

Compósitos	ZnO	g-C ₃ N ₄
g-C ₃ N ₄ /ZnO 20%	0,2g	0,8g
g-C ₃ N ₄ /ZnO 40%	0,4g	0,6g
g-C ₃ N ₄ /ZnO 60%	0,6g	0,4g

Fonte: próprio autor, 2023.

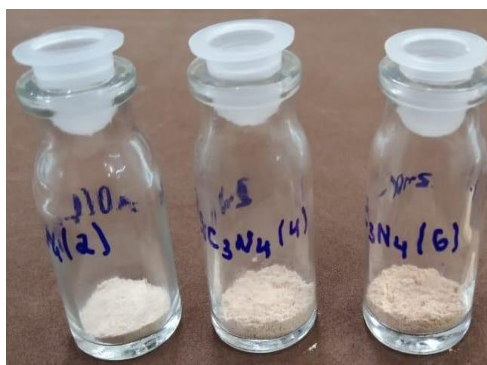
Os catalisadores sólidos (em suas respectivas massas) foram dispersos em 50 mL de água, em seguida tratados por ultrassom durante 30 minutos. Posteriormente, os compósitos foram desidratados em vapor d'água e calcinados a 500°C por 3 horas, com rampa de aquecimento de 5°C/min. Ao final, nomeou-se cada compósito como g-C₃N₄/ZnO 20%, g-C₃N₄/ZnO 40%, g-C₃N₄/ZnO 60%. As Figuras 6 e 7 apresentam as imagens do g-C₃N₄ isolado e dos compósitos (ZnO/g-C₃N₄):

Figura 6: g-C₃N₄ isolado.



Fonte: próprio autor, 2023.

Figura 7: ZnO/g-C₃N₄ (20 %,40%,60%).



Fonte: próprio autor, 2023.

4.3 Avaliação da atividade dos compósitos

Para os testes fotocatalíticos via radiação solar cada compósito foi exposto à radiação solar no mesmo horário de 10 às 12:00 horas, sendo levantados dados de fotólise direta (corante sem catalisador e com a presença de luz), fotocatalise (corante com catalisador e presença de luz) e adsorção (corante com catalisador e sem a presença de luz), conforme detalhado na Figura 8.

Os testes foram realizados em triplicatas com 100 mL de solução de azul de metileno em concentração inicial de 10 mg/L e 0,05 g de catalisador (fotocatálise e adsorção) mantido em agitação magnética constante. Antes da exposição à radiação solar, a solução foi deixada em agitação no escuro por 30 minutos para promoção do equilíbrio de adsorção/dessorção. Coletas foram realizadas nos tempos de 0, 30, 60, 90 e 120 minutos, sendo submetidas à centrifugação para a separação do catalisador e realizada medida de absorbância em espectrofotômetro de marca (fentom), no comprimento de onda de 664 nm. Para acompanhar o desempenho de descoloração do corante, foi utilizado equação 10 conforme mostra abaixo:

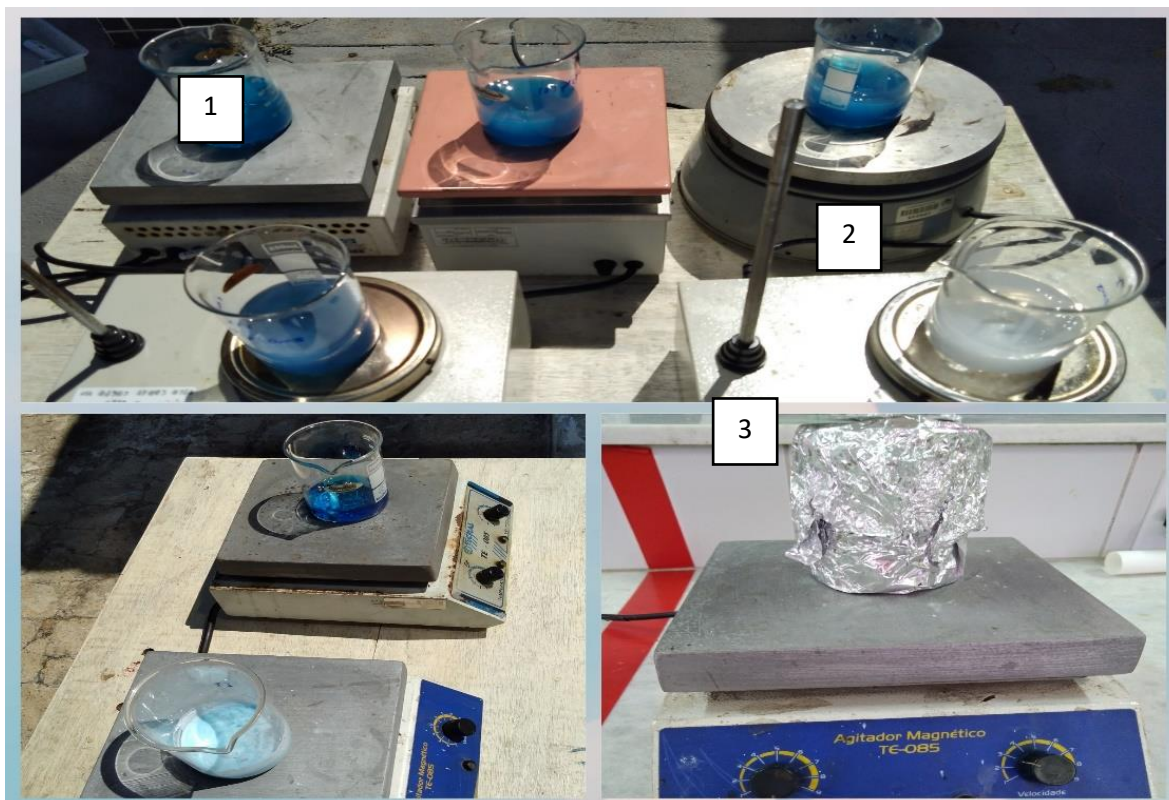
$$\text{Descoloração (\%)} = (abs_0 - abs / abs_0) \cdot 100 \quad (10)$$

abs_0 : absorbância inicial

abs : absorbância final do corante no final reacional.

Figura 8: Teste fotocatalíticos exposto ao sol.

Fotólise (1), Fotocatálise (2), Adsorção (3).



Fonte: próprio autor, 2023.

4.4 Planejamento experimental

Para o catalisador com melhor desempenho fotocatalítico, foram realizados estudos de otimização da condição de tratamento. Os testes foram conduzidos sob radiação solar no mesmo horário de 10 às 12:00 horas, sendo levantados dados de fotólise direta, fotocatalise e adsorção sem a presença de luz. Antes da exposição à radiação solar, a solução foi deixada em agitação no escuro por 30 minutos para promoção do equilíbrio de adsorção/dessorção. Os fatores avaliados foram: concentração do corante, concentração do catalisador, pH e tempo. Soluções de azul de metileno foram preparadas a partir de solução estoque, onde eram variadas as concentrações e ajuste do pH com soluções de NaOH ou HCl. O planejamento foi realizado utilizando-se o software Statistica® 10, conforme Tabela 4.

Tabela 4: Planejamento experimental dos ensaios de degradação fotocatalítica solar do azul de metileno

Experimento	pH	[corante] mg/L	[ZnO] g/L	t (min)
1	3,0	8,0	0,2	30
2	3,0	8,0	0,2	120
3	3,0	8,0	2,0	30
4	3,0	8,0	2,0	120
5	3,0	22,0	0,2	30
6	3,0	22,0	0,2	120
7	3,0	22,0	2,0	30
8	3,0	22,0	2,0	120
9	10	8,0	0,2	30
10	10	8,0	0,2	120
11	10	8,0	2,0	30
12	10	8,0	2,0	120
13	10	22,0	0,2	30
14	10	22,0	0,2	120
15	10	22,0	2,0	30
16	10	22,0	2,0	120
17	1,0	15,0	1,0	75
18	13,0	15,0	1,0	75
19	6,5	1,0	1,0	75
20	6,5	29,0	1,0	75
21	6,5	15,0	0,0	75
22	6,5	15,0	2,8	75
23	6,5	15,0	1,0	0
24	6,5	15,0	1,0	165
25	6,5	15,0	1,0	75
26	6,5	15,0	1,0	75

Os resultados encontrados foram avaliados no mesmo software para análise de variância (ANOVA).

4.5 Adsorção: isoterma de adsorção

O equilíbrio de adsorção do compósito foi avaliado na condição otimizada. A concentração de azul de metileno é um fator importante para mensurar a eficiência do processo de fotocatálise. Para o teste da isoterma de adsorção, prepararam-se 100 mL de azul de metileno em concentrações de 0,5 a 20 mg/L, recolhendo uma alíquota de 4 mL para realizar a leitura de absorbência no início do experimento e deixando em agitação por 24 horas no escuro. Como mostrado na tabela abaixo, o experimento teve duração de 24 horas e as demais variáveis interferentes foram escolhidas a partir do melhor resultado nos experimentos preliminares (planejamento experimental):

Tabela 5: Concentrações de azul de metileno utilizados no estudo de adsorção

Variável	Parâmetro							
Concentração de corante (mg/L)	0,5	1,0	2,5	5,0	7,5	10,0	15,0	20,0
Concentração de ZnO (g/L)	0,2							

Fonte: próprio autor, 2021.

Para interpretar o processo de adsorção do azul de metileno com o catalisador óxido de zinco, os dados foram tratados em três modelos de isotermas com dois parâmetros: Langmuir, Freundlich e Redlich- Peterson. O modelo de Langmuir assume número de sítios definidos e a adsorção acontece em monocamadas. A equação 11 representa o modelo (NASCIMENTO, 2014).

$$q = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (11)$$

q: quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g⁻¹);

q_{max}: capacidade máxima de adsorção (mg g⁻¹);

K_L: constante de interação adsorvato/adsorvente (L mg⁻¹);

C_e: concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L⁻¹).

O modelo de Freundlich (equação 12)

$$q = K_F C_e^{(1/n)} \quad (12)$$

K_F (L/mg) é a constante de equilíbrio de Freundlich
 n é um termo relativo a intensidade de adsorção.

O modelo de Redlich-Peterson, possui três parâmetros, como mostra a equação 13 abaixo.

$$q = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^\beta} \quad (13)$$

K_{RP} , a_{RP} e β : parâmetros da isoterma de Redlich-Peterson.

A equação empírica de Redlich-Peterson e seus resultados trazem características dos modelos de Langmuir e de Freundlich. O termo β indica qual isoterma é preferível para o sistema, Langmuir ($\beta = 1$) ou Freundlich (quando K_{RP} e $a_{RP} \gg 1$, β tende a 1) (CALCIOLARI et al., 2022).

4.6 Cinética de adsorção e cinética fotocatalítica em condição otimizada.

Para o levantamento da cinética de adsorção do corante sobre o óxido zinco na condição otimizada, foram preparadas 8 soluções de 100 mL de azul de metileno na concentração de 10 mg/L, fazendo-se a leitura da absorvância no início do experimento, sendo a quantidade de catalisador mantida fixada em 0,2 g/L, e realizando-se coletas nos tempos de 0 a 120 minutos como mostra na tabela abaixo:

Tabela 6: Variação de tempo de coleta do azul de metileno utilizados nos experimentos

Variável (Tempo)	Parâmetro							
Tempo (min)	0	5	10	30	45	60	90	120
Concentração de corante (mg/L)	10,0							
Concentração de ZnO (g/L)	0,2							

Fonte: próprio autor (2022).

4.7 Mecanismo fotocatalítico

Para o levantamento do mecanismo fotocatalítico nas condições otimizadas, foram preparadas 3 soluções de azul de metileno 10 mg/L, usando o óxido de zinco como catalisador, sendo adicionados 0,2 g em cada solução e foram avaliados a influência do radical hidroxila, da lacuna e do radical superóxido a partir de seus agentes sequestrantes: álcool isopropílico (1 mmol/L), EDTA (1 mmol/L) e ácido ascórbico (1 mmol/L), respectivamente.

4.8 Reuso do catalisador

O catalisador que apresentou resultados mais satisfatórios, foi reutilizado três vezes, a fim de se avaliar sua eficiência após sucessivos usos nas reações fotocatalíticas. Foram adotadas as seguintes condições: concentração de 0,2 g/L de catalisador em solução aquosa de azul de metileno com concentração inicial de 10 mg/L e tempo de exposição à radiação solar de até 2 horas. Após cada uso do catalisador, foi feita a lavagem 5 vezes com água destilada, 5 vezes com álcool isopropílico, a cada lavagem foi realizada centrifugação, sendo, ao final, o catalisador mantido na estufa até secagem total, na temperatura de 100°C, para ser novamente utilizado.

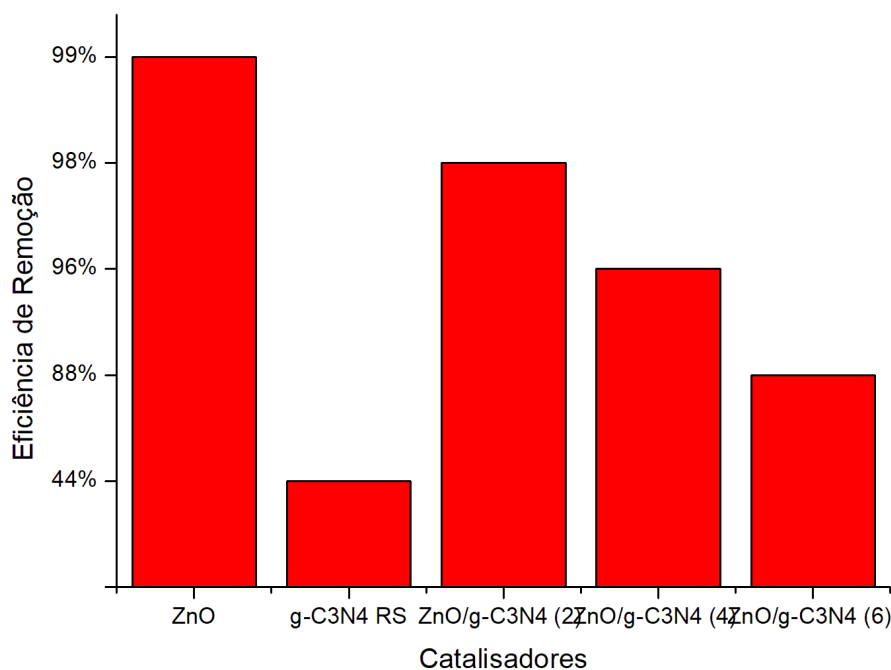
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Ensaio fotocatalítico

O estudo inicial deste trabalho foi conduzido para a escolha do catalisador de melhor performance. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 9.

Observa-se que o nitreto de carbono grafitico (g-C₃N₄) é bem atrativo por ter uma alta eficiência de absorção da luz do visível (DEVTHADE; KULHARI; UMARE, 2018), mas quando utilizado como catalisador de forma isolada sua atividade não foi satisfatória, apresentando um baixo percentual de remoção do corante (44%). Sua presença não ofereceu resultado satisfatório ao processo fotocatalítico, mesmo em presença do ZnO. Provavelmente ele esteja favorecendo a recombinação do par elétron/lacuna, reduzindo o tempo de excitação e atividade do catalisador (DEVTHADE; KULHARI; UMARE, 2018). O catalisador que apresentou o maior percentual de remoção do corante foi óxido de zinco isolado (remoção de cor de 99%), mostrando-se mais eficiente para o processo fotocatalítico e sendo um catalisador economicamente mais viável.

Figura 9: Eficiência de Degradação do corante azul de metileno



Fonte: Própria autoria (2021)

5.2 TESTE ANOVA

A figura 10 apresenta os resultados do teste ANOVA. O p-valor indica a chance de erro ao adotar um fator como significativo, deste modo foi adotado como significativo os fatores que apresentaram p-valor inferior a 0,05. Pelos valores do p-valor, observa-se que apenas a concentração do óxido de zinco e o tempo de exposição ao sol apresentaram significância na resposta ao teste fotocatalítico.

Figura 10: Imagem do teste ANOVA para descoloração do azul de metileno

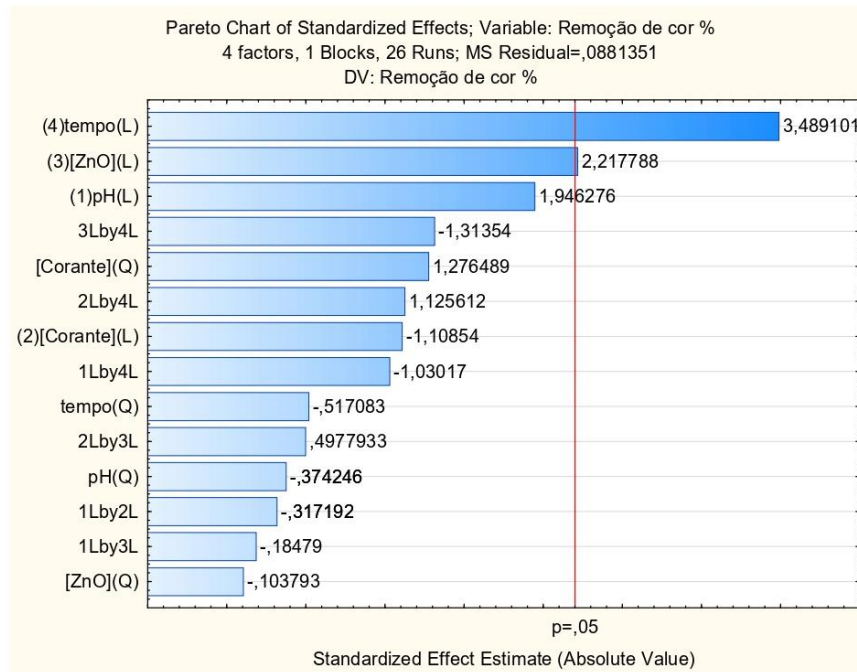
ANOVA; Var.:Remoção de cor %; R-sqr=,72973; Adj:,38574 (Spreadsheet2) 4 factors, 1 Blocks, 26 Runs; MS Residual=,0881351 DV: Remoção de cor %					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)pH (L)	0,333855	1	0,333855	3,78799	0,077608
pH (Q)	0,012344	1	0,012344	0,14006	0,715335
(2)[Corante](L)	0,108305	1	0,108305	1,22886	0,291279
[Corante](Q)	0,143609	1	0,143609	1,62942	0,228074
(3)[ZnO](L)	0,433500	1	0,433500	4,91858	0,048553
[ZnO](Q)	0,000949	1	0,000949	0,01077	0,919202
(4)tempo (L)	1,072941	1	1,072941	12,17382	0,005067
tempo (Q)	0,023565	1	0,023565	0,26737	0,615336
1L by 2L	0,008867	1	0,008867	0,10061	0,757037
1L by 3L	0,003010	1	0,003010	0,03415	0,856756
1L by 4L	0,093534	1	0,093534	1,06126	0,325048
2L by 3L	0,021840	1	0,021840	0,24780	0,628431
2L by 4L	0,111667	1	0,111667	1,26700	0,284289
3L by 4L	0,152068	1	0,152068	1,72539	0,215737
Error	0,969486	11	0,088135		
Total SS	3,587064	25			

Fonte: próprio autor, 2022 (extraído do software Statistica).

O pH se mostrou uma variável não significativa ao processo, sendo este um resultado benéfico, tendo em vista não ser necessário um ajuste de pH para incremento da atividade fotocatalítica, o que leva a uma economia operacional. Semelhantemente, a concentração do corante também não foi uma variável significativa, inferindo-se que o processo proposto assume eficiência em diferentes níveis de concentração do azul de metileno.

O Gráfico de Pareto (Figura 11) apresenta o efeito das variáveis na resposta do experimento. O gráfico confirma a concentração do catalisador e o tempo de exposição ao sol como fatores significativos na degradação do azul de metileno.

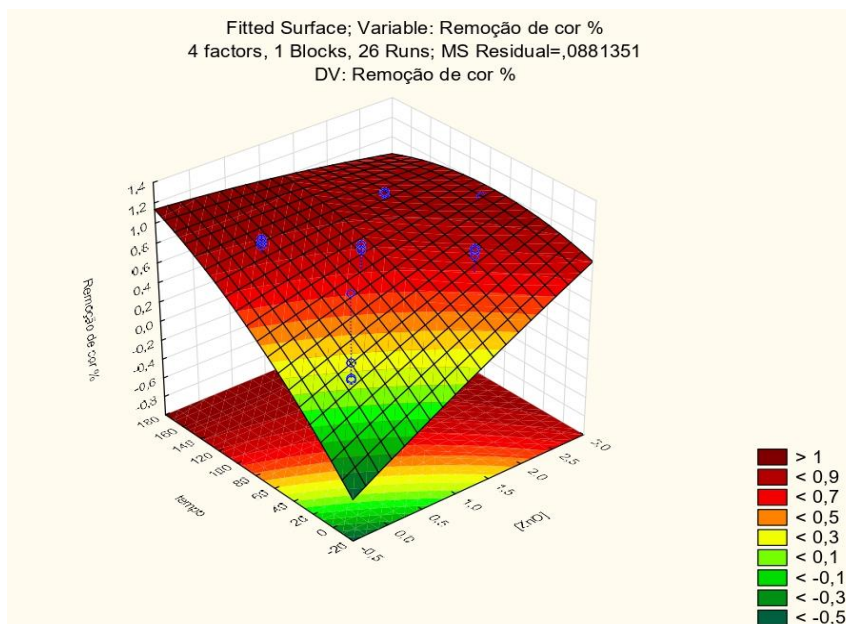
Figura 11: Gráfico de Pareto para influências das variáveis azul de metileno



Fonte: próprio autor (2021).

A Figura 12 apresenta o gráfico de superfície da resposta de remoção de cor em função das variáveis significativas: tempo e concentração.

Figura 12: Superfície de resposta da função da remoção de cor (azul de metileno)



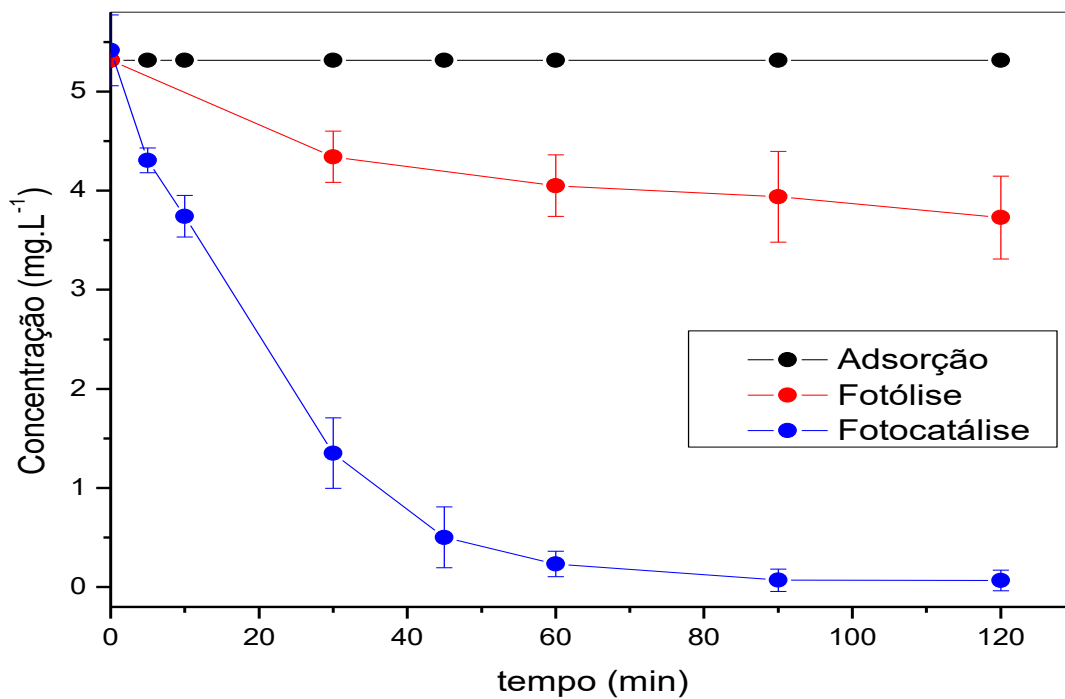
Fonte: próprio autor (2021).

Observa-se a resposta maximizada na região vermelha do gráfico que corresponde aos valores ótimos obtidos para cada um dos fatores. Pode-se concluir que quanto maiores o tempo de exposição e concentração do catalisador, mais eficiente a descoloração do azul de metileno.

5.3 Cinética fotocatalítica

Na Figura 13, são apresentados os resultados da cinética de remoção de cor através da fotocatalise, adsorção e fotólise com o uso do catalisador ZnO. Observa-se que com 120 min exposto ao sol a eficiência foi de 100% pelo processo de fotocatalise. A fotólise (luz sem catalisador) levou a uma redução de 30% da cor inicial, enquanto que a adsorção não apresentou remoção alguma de cor do azul de metileno. Alguns autores também encontraram resultados de remoção de cor semelhantes para remoção do azul de metileno, com eficiências de 93% para ZnO/CuO (BEZZERROUK et al., 2021), 98,25% usando SnO₂ (CAHINO et al., 2019) e 95% empregando CuO-NaTi (KUNDU; MONDAL, 2019). (HUSNA, SUHERMAN e NATSIR,2023) usando a síntese de oxido misto SnO₂/CeO₂/TiO₂ (87%).

Figura 13: Cinética de descoloração do azul de metileno. $C_{ZnO} = 0,2$ g/L



Fonte: próprio autor,2022.

Figura 14: Imagem das soluções de azul de metileno pós-tratamento. $C_{ZnO} = 0,2 \text{ g/L}$, 2h.



Fonte: próprio autor,2022.

Estes resultados reforçam a elevada capacidade oxidativa do processo fotocatalítico como método de degradação de poluentes orgânicos, sendo promovida uma

rota de conversão oxidativa com o aproveitamento de radiação solar pelo uso de um material de fácil acesso: ZnO. Adicionalmente, o perfil cinético apresentado na Figura 13 mostra que 60 minutos de processo levam à redução de 95,7% da cor inicial da solução de azul de metileno, sendo este um dado relevante frente à otimização do processo.

Os dados cinéticos apresentados na Figura 13 foram avaliados segundo modelagem matemática para análise comparativa entre os processos fotocatalítico e fotolítico. O processo adsorptivo foi desconsiderado devido a não observação da variação de concentração em função do tempo de contato.

Foi aplicado o modelo de primeira-ordem, conforme equação 14.

$$\frac{dC}{dt} = -kC^n \quad (14)$$

Sendo $n = 1$ para reações de primeira-ordem.

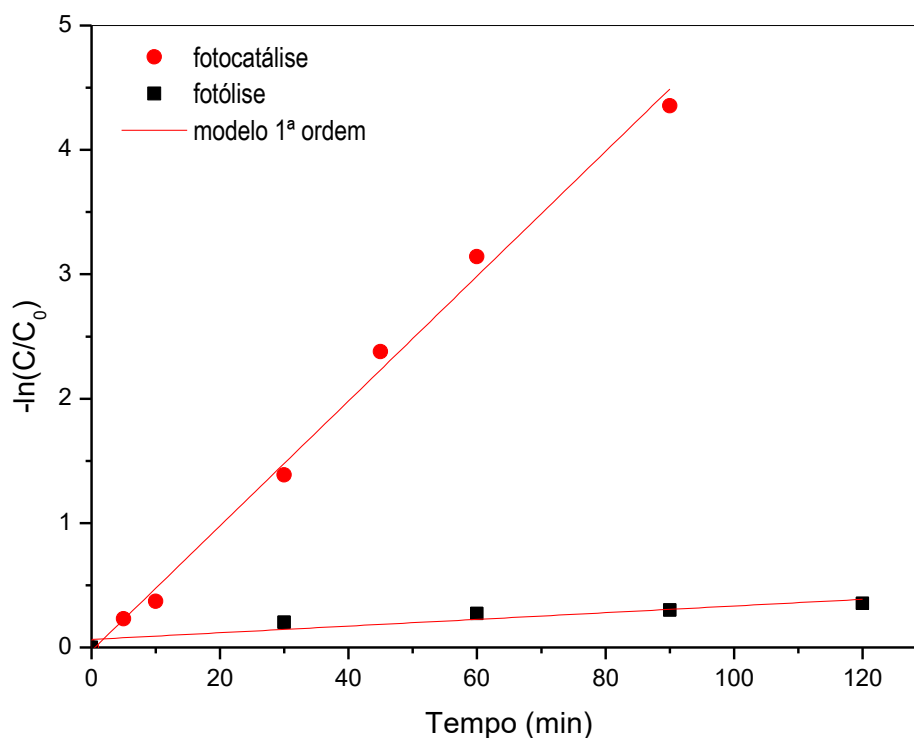
Integrando a equação 14 nos limites de C_0 a C , é possível o levantamento da constante cinética relativa a cada processo aplicado, conforme exposto na equação 15.

$$-\ln \frac{C}{C_0} = kt \quad (15)$$

Onde C_0 e C são as concentrações (mg/L) inicial e de num dado instante do corante, respectivamente, t é o tempo reacional (min) e k é a constante cinética (min^{-1}).

A Figura 15 apresenta a modelagem cinético dos dados de concentração do azul de metileno em função do processo de tratamento aplicado: fotocatalise e fotólise. Os dados são relativos à concentração inicial de corante em 5,0 mg/L e 0,2 g/L de ZnO no processo fotocatalítico. A Tabela 7 mostra os valores dos parâmetros cinéticos extraídos da modelagem aplicada.

Figura 15. Modelagem cinética dos tratamentos fotocatalítico e fotolítico de degradação do azul de metileno.



Fonte: próprio autor, 2022.

Tabela 7. Parâmetros cinéticos do modelo de primeira-ordem aplicado aos tratamentos fotocatalítico e fotolítico de degradação do azul de metileno. CZnO = 0,2 mg/L.

Processo	$k \times 10^3$ (min ⁻¹)	R ²
Fotólise	3,40	0,9467
Fotocatalise	49,8	0,9976

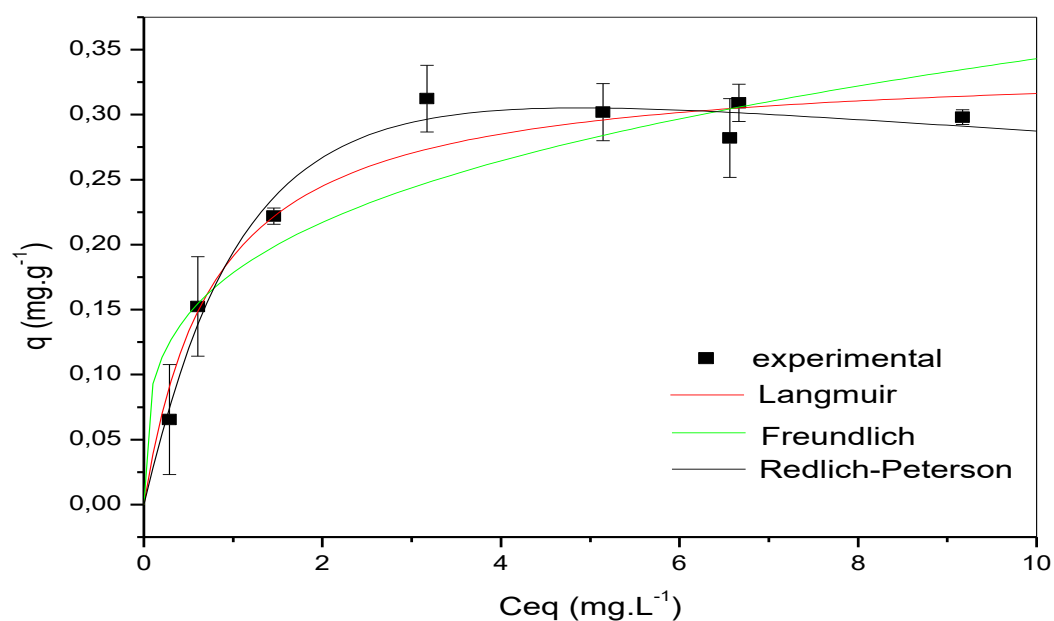
A presença do ZnO como catalisador se mostra relevante, possibilitando que seus sítios fotoativados pela radiação solar atuem na oxidação do corante. Este resultado reforça o aproveitamento da radiação solar como fonte energética para propagação da técnica fotocatalítica como método alternativo de tratamento de efluentes contaminados por corantes.

5.4 Equilíbrio de adsorção do azul de metileno com o óxido de zinco

Aos resultados encontrados de equilíbrio de adsorção do azul de metileno, foram aplicados os três modelos de isotermas com dois parâmetros: Langmuir, Freundlich e Redlich- Peterson (Figura 16). O modelo de Langmuir assume número de sítios definidos e a adsorção acontece em monocamadas (NASCIMENTO, 2014). Nesse estudo, os valores de q_{\max} e K_L foram 0,341 mg/g e 1,27 L/mg, respectivamente. O modelo de Langmuir apresentou ajuste (R^2) de 0,95 aos dados experimentais. O reduzido valor de q_{\max} indica a baixa afinidade entre a superfície do ZnO e o azul de metileno, corroborando com a inexpressiva redução de cor pelo processo adsortivo apresentado na Figura 13.

O modelo de Freundlich (equação 12) é um modelo empírico que faz a relação do material adsorvido e a concentração do material na solução em sistemas líquido e heterogêneo. (NASCIMENTO, 2014). O modelo de Freundlich não apresentou ajuste satisfatório os dados experimentais, com coeficiente de correlação (R^2) 0,821, desconsiderando-se as interpretações derivadas deste modelo. Nesse estudo β é igual a 1,28 indicando que os dados experimentais tendem a ajustar-se bem ao modelo de isoterma de Langmuir, corroborando com os valores de R^2 entre estes dois modelos. A Tabela 8 apresenta os dados termodinâmicos obtidos com a aplicação de cada modelo.

Figura 16. Isotermas de adsorção do azul de metileno com aplicação dos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich- Peterson.



Fonte: próprio autor, 2022.

Tabela 8: Parâmetros obtidos da aplicação de diversos modelos dados experimentais de adsorção do azul de metileno sobre óxido de zinco

Modelos	Parâmetros	
Langmuir	$Q_{\text{máx}}$ (mg/g)	0,3411
	K_L (L/g)	1,2749
	R^2	0,9506
Freundlich	K_F (L/g)	0,1783
	N	3,5188
	R^2	0,8210
Redlich-Peterson	K_{RP} L mg	0,2850
	α_{RP} L mg ⁻¹	0,4673
	B	1,2806
	R^2	0,9784

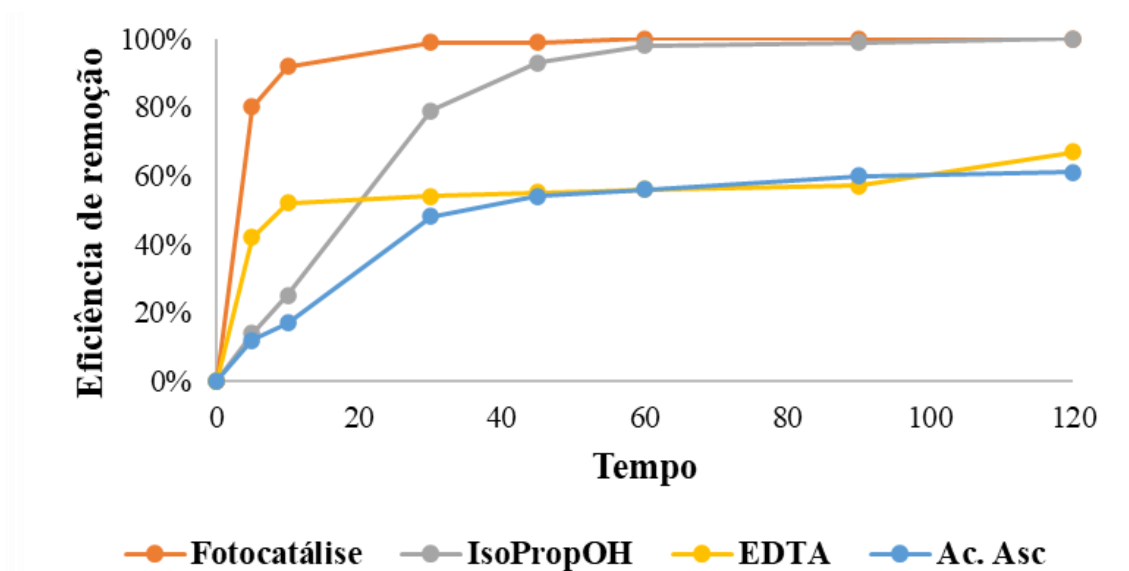
Fonte: próprio autor,2022.

5.5 Mecanismo

Para uma melhor compreensão do processo, foi realizado estudo sobre o mecanismo fotocatalítico (degradação do azul de metileno) a partir do uso de agentes sequestrantes de radicais e lacunas, seguindo as mesmas condições de concentração do catalisador e corantes nos testes catalíticos anteriores, conforme Figura 17.

A adição de EDTA no meio reacional, que atua como um sequestrador dos radicais HO^\cdot , reduziu a porcentagem de remoção do corante de para 100% para 67%. Esses resultados vêm a confirmar a importância da fotoativação do catalisador na degradação do corante. A introdução de ácido ascórbico, atuante como sequestrante de radical superóxido, reduziu a remoção do corante de 100% para 61%. A adição do álcool isopropílico, sequestrante do radical hidroxila, influenciou sobre a cinética fotocatalítica, oferecendo obstáculo à atividade catalítica, porém o nível de eficiência em maiores tempos reacionais não foi alterado. Diante dos resultados apresentados, pode-se concluir que o mecanismo fotocatalítico ocorre predominantemente através das lacunas fotogeradas, mas principalmente a partir dos radicais superóxidos produzidos a partir da banda de condução do ZnO, uma vez que a adição de ácido ascórbico levou a maiores obstáculos cinéticos e de performance ao processo. Estudos também encontraram (MARQUES; STUMBO; CANELA, 2017 e LIYANAARACHCHI et al., 2023).

Figura 17. Investigação cinética do mecanismo fotocatalítico de degradação do azul de metileno utilizando agentes sequestrantes. CZnO = 0,2 g/L.

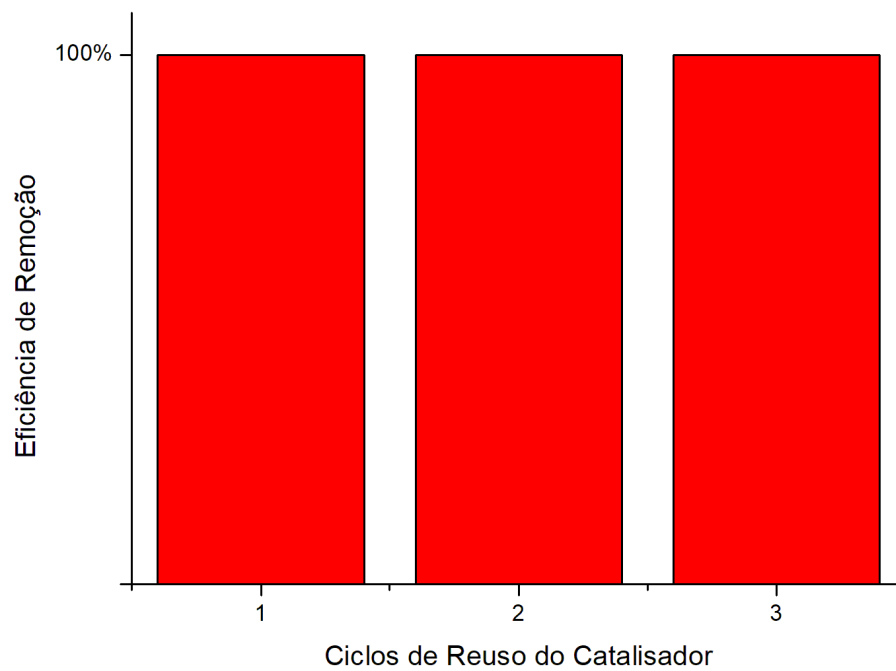


Fonte: próprio autor, 2022.

5.6 Reuso do Catalisador

Para testar viabilidade econômica do processo, decidiu-se verificar a reutilização do catalisador. A Figura 8 apresenta os resultados para o ciclo de três reuso. Vale salientar que nesta etapa o catalisador foi recuperado por centrifugação e posteriormente lavado.

Figura 18. Avaliação de estabilidade do ZnO na degradação fotocatalítica do azul de metileno. CZnO = 0,2 g/L, t = 2h.



Fonte: próprio autor, 2023.

Nos trabalhos de Nuengmatcha et al. (2023) Shinde et al. (2011) e John et al. (2021) os resultados demonstraram que o comportamento do catalisador não tem uma queda significativa na eficiência do processo mesmo se reaplicado em testes contínuos.

6. CONCLUSÕES

Pode-se concluir que o catalisador que ofereceu melhor percentual de descoloração foi o óxido de zinco, oferecendo 100% de degradação em 120 min, além de um catalisador de baixo custo. As variáveis dos processos demonstram interferir durante os testes, apresentando como significativo pelo teste ANOVA os parâmetros concentração do catalisador e o tempo de exposição ao sol, o pH das soluções não interferiu no processo fotocatalítico.

A adsorção e a fotólise se mostraram ineficazes, dentro dos parâmetros desse estudo. sendo a fotocatalise uma boa alternativa para processos de remoção de corantes. Ressalta-se que a radiação solar mesmo com variações durante o processo, e sendo uma variável não controlável, foi eficiente na descoloração do azul de metileno. quanto a reutilização do catalisador, é uma alternativa viável, por se manter na eficiência de remoção do corante.

Essa alternativa de tratamento, se mostra viável para remoção do corante azul de metileno, com remoção total da cor, um processo sustentável utilizando a radiação uma fonte renovável.

7. REFERÊNCIAS

AUGUGLIARO, V et al. Heterogeneous Photocatalysis and Catalysis: An Overview of Their Distinctive Features. 2019 **Elsevier B.V.** All rights reserved. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64015-4.00001-8>

ALMEHIZIA, A. A. et al. Facile synthesis and characterization of ZnO nanoparticles for studying their biological activities and photocatalytic degradation properties toward methylene blue dye. **Alexandria Engineering Journal**, v. 61, n. 3, p. 2386–2395, 1 mar. 2022.

ALKAYKH, S. et al, Photocatalytic degradation of methylene blue dye in aqueous solution by MnTiO₃ nanoparticles under sunlight irradiation, **Heliyon**, Volume 6, Issue 4, 2020, e03663, ISSN 2405-8440, <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03663>.

ANANYA DUTTA, A. et al, Chapter 19 - Biological methods for the treatment of industrial waste, Editor(s): Pardeep Singh, Pramit Verma, Rishikesh Singh, Arif Ahamad, André C.S. Batalhão, Waste Management and Resource Recycling in the Developing World, **Elsevier**, 2023, Pages 437-454, ISBN 9780323904636, <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90463-6.00022-1>.

AKHTER, P et al. Efficient visible light assisted photocatalysis using ZnO/TiO₂ nanocomposites, **Molecular Catalysis**, Volume 535, 2023, 112896, ISSN 2468-8231, <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112896>.

BELLARDITA, M et al. Preparation of Catalysts and Photocatalysts Used for Similar Processes. 2019 **Elsevier B.V.** All rights reserved. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64015-4.00002-X>.

BUENO, R. T. et al. Semicondutores heteroestruturados: uma abordagem sobre os principais desafios para a obtenção e aplicação em processos fotoquímicos ambientais e energéticos. **Quim. Nova**, v. 42, p. 661-675, 2019.

BRASIL, Agência nacional de vigilância sanitária, resolução da diretoria colegiada. Rdc nº 07, de 10 de fevereiro de 2015. Disponível em: acessado em: 16/06/20.

BAYAHIA, H. Green synthesis of activated carbon doped tungsten trioxide photocatalysts using leaf of basil (*Ocimum basilicum*) for photocatalytic degradation of methylene blue under sunlight. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 26, n. 2, 1 mar. 2022.

BEZZERROUK, M. A. et al. Enhanced methylene blue removal efficiency of SnO₂ thin film using sono-photocatalytic processes. **Optical Materials**, v. 117, 1 jul. 2021.

CAHINO, A. M. et al. Characterization and evaluation of ZnO/CuO catalyst in the degradation of methylene blue using solar radiation. **Ceramics International**, v. 45, n. 11, p. 13628–13636, 1 ago. 2019.

CALCIOLARI, A. R. et al. Removal of methylene blue dye from aqueous solution using coffee silverskin biomass as a low-cost adsorbent. **Revista Materia**, v. 27, n. 3, 2022.

COLEMAN, V. A.; JAGADISH, C. **Basic Properties and Applications of ZnO**. [s.l: s.n.].

CHOPRA, M.L. Photocatalytic activity of zinc oxide for dye and drug degradation: A review, **Materials Today: Proceedings**, Volume 52, Part 3, 2022, Pages 1653- 1656, ISSN 2214-7853, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.11.283> .

DESHMUKH, S.P, et al, Ultrasound assisted preparation of rGO/TiO₂ nanocomposite for effective photocatalytic degradation of methylene blue under sunlight, **Nano-Structures & Nano-Objects**, Volume 21, 2020,100407,ISSN 2352-507X,<https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2019.100407> .

DEVTHADE, V.; KULHARI, D.; UMARE, S. S. Role of precursors on photocatalytic behavior of graphitic carbon nitride. **Materials Today: Proceedings**. Anais...Elsevier Ltd, 2018.

FATIMA, S ET AL, Boosted natural sunlight driven photodegradation of organic dyes using rGO anchored Pr/Cu dual-doped ZnO nanocomposite: Characterization and mechanistic insight, **Optical Materials**, Volume 136, 2023,113397, ISSN 0925-3467, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.113397> .

FERREIRA, I.; AMBIENTAL, L. D.-E. S. E; 2004, UNDEFINED. Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. **SciELO Brasil**, [s.d.].

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor **Electrode**. **Nature**, v. 238, p. 37-39, 1972.

GÜRSES, A.; GÜNEŞ, K.; ŞAHİN, E. Removal of dyes and pigments from industrial effluents. Em: **Green Chemistry and Water Remediation: Research and Applications**. [s.l.] **Elsevier**, 2020. p. 135–187.

HAMID, S. B. A.; TEH, S. J.; LAI, C. W. Photocatalytic water oxidation on ZnO: A Review. **Catalysts**, v. 7,2017. <https://doi.org/10.3390/catal7030093> .

HUSNA, R. A; SUHERMAN; NATSIR, T. A. Enhancing photocatalytic degradation of methylene blue by mixed oxides TiO₂/SnO₂/CeO₂ under visible light, **Results in Engineering**, Volume 19, 2023, 101253, ISSN 2590 1230,<https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.101253> .

RACHNA; RANI, M.; SHANKER, U. Sunlight mediated improved photocatalytic degradation of carcinogenic benz[a]anthracene and benzo[a]pyrene by zinc oxide encapsulated hexacyanoferrate nanocomposite. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 381, 1 ago. 2019.

ISHIMARU. G; SANTOS. T. A; SEO. E. S. M; Estudo da tratabilidade de lixiviado de aterro sanitário pelos processos oxidativos avançados foto-Fenton e fotocatalise heterogênea com TiO₂. **InterfacEHS - Revista de Saúde, Meio ambiente e Sustentabilidade**, São Paulo, Vol. 14 no. 2 – dezembro de 2019.

INPE. Atlas brasileiro de energia solar. Atlas Brasileiro de Energia Solar, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.34024/978851700089> .

JASIM, M. M.; AZEEZ DAKHIL, O. A.; ABDULLAH, H. I. Synthesis of NiO/TNTs p-n junction for highly photocatalysis activity under sunlight irradiation. **Solid State Sciences**, v. 107, 1 set. 2020.

JOHN, D. et al. Integration of heterogeneous photocatalysis and persulfate based oxidation using TiO₂-reduced graphene oxide for water decontamination and disinfection. **Heliyon**, v. 7, n. 7, 1 jul. 2021.

JORGE, I. R.; TAVARES, F. P.; SANTOS, K. G. dos. **remoção do corante azul de metileno no tratamento de efluentes por adsorção em bagaço de cana de açúcar**. Editora Edgard Blucher, Ltda., 15 out. 2015.

KUNDU, A.; MONDAL, A. Kinetics, isotherm, and thermodynamic studies of methylene blue selective adsorption and photocatalysis of malachite green from aqueous solution using layered Na-intercalated Cu-doped Titania. **Applied Clay Science**, v. 183, 15 dez. 2019.

KUMARI, P; KUMAR, A, ADVANCED OXIDATION PROCESS: A remediation technique for organic and non-biodegradable pollutant, *Results in Surfaces and Interfaces*, Volume 11, 2023, 100122, ISSN 2666-8459, <https://doi.org/10.1016/j.rsurfi.2023.100122> .

KHAN, M. M; ADIL, S.F; AL-MAYOUF, A. Metal oxides as photocatalysts, **Journal of Saudi Chemical Society**, Volume 19, Issue 5, 2015, Pages 462-464, ISSN 1319-6103, <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2015.04.003> .

LIYANAARACHCHI, H. et al. Efficient photocatalysis of Cu doped TiO₂/g-C₃N₄ for the photodegradation of methylene blue. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 16, n. 6, 1 jun. 2023.

LUQUE, P.A et al, Efficient sunlight and UV photocatalytic degradation of Methyl Orange, Methylene Blue and Rhodamine B, using Citrus×paradisi synthesized SnO₂ semiconductor nanoparticles, **Ceramics International**, Volume 47, Issue 17, 2021, Pages 23861-23874, ISSN 0272-8842, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.094> .

MACEDO, Luciana et al. Remediação de águas residuais por Fotocatálise Heterogênea: Estudo dos parâmetros experimentais aplicados a fotocatalise eletroquímica. Seminário: **Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v. 27, n. 1, p. 11- 21, jan./jun. 2006.

MARQUES, F. C.; STUMBO, A. M.; CANELA, M. C. Estratégias e materiais utilizados em fotocatalise heterogênea para geração de hidrogênio através da fotólise da Água. **Quimica Nova** Sociedade Brasileira de Quimica, , 1 jun. 2017.

MAHANA, A et al, Sunlight-driven photocatalytic degradation of methylene blue using ZnO nanowires prepared through ultrasonication-assisted biological process using aqueous extract of *Anabaena doliolum*, **Optical Materials**, Volume 108, 2020,110205, ISSN 0925-3467, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110205>.

MUTHUKUMAR, C. et al, Statistical analysis of photodegradation of methylene blue dye under natural sunlight, **Optical Materials**, Volume 122, Part B, 2021,111809, ISSN 0925-3467. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111809> .

MITORAJ, D. et al. Revisiting the problem of using methylene blue as a model pollutant in photocatalysis: The case of InVO₄/BiVO₄ composites. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 366, p. 103–110, 1 nov. 2018.

MOHD YUSOF, H. ET AL. Optimization of biosynthesis zinc oxide nanoparticles: Desirability-function based response surface methodology, physicochemical characteristics, and its antioxidant properties, **OpenNano**, Volume 8, 2022, 100106, ISSN 2352-9520, <https://doi.org/10.1016/j.onano.2022.100106> .

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais. E-book. Fortaleza: **Imprensa Universitária**, 2014. 256 p. Disponível em:[http:// www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/10267](http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/10267) . Acesso em:20/10/2022.

NOGUEIRA, R.; NOVA, W. J.-Q.; 1998, UNDEFINED. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **SciELO Brasil**, [s.d.].

NOGUEIRA. R.F.P; JARDIM. F.W Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental, Instituto de- UNICAMP - CP 6154 - 13083-970 - Campinas – SP, 07/1997.

NUENGMATCHA, P. et al. Efficient degradation of dye pollutants in wastewater via photocatalysis using a magnetic zinc oxide/graphene/iron oxide-based catalyst. **Water Science and Engineering**, 2023.

OLIVEIRA, L.G. et al. Fotocatálise do Corante Azul de Metileno por Sistemas como SrSnO₃, BaSrSnO₃ e CaSrSnO₃. **Revista Processos Químicos**, Jul / Dez de 2019.

PATEL, B.Y; PATEL, H. K, Current approaches toward the removal of methylene blue dye from synthetic textile effluent using bacterial treated agricultural waste absorbent

through statistical design, **Heliyon**, Volume 9, Issue 9, 2023, e19857,ISSN 2405-8440, <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e19857> .

PEIXOTO, F; MARINHO, G; RODRIGUES, K. Corantes têxteis: uma revisão. **Holos** ISSN 1807-1600. Ceará, ano 29, vol. 5, p. 98-106, out. 2013.

ROBLES, Q. R.V; NESTOR, V. A. R; LUQUE, P.A. Study of optical and morphological properties of nanoparticles semiconductors of zinc oxide synthesized using Mimosa tenuiflora extract for photodegradation of methyl orange, **Optical Materials**, Volume 128, 2022, 112450,ISSN 0925-3467,<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112450>.

ROY, J; MORENCY, S; MESSADDEQ, Y. Ultrafast cleaning of methylene blue contaminated water accelerating photocatalytic reaction rate of the BiVO₄ nanoflakes under highly intense sunlight irradiation, **Journal of Photochemistry and Photobiology**, Volume 7, 2021, 100037, ISSN 2666-4690, <https://doi.org/10.1016/j.jpap.2021.100037> .

SARAVANAN, A et al. A detailed review on advanced oxidation process in treatment of wastewater: Mechanism, challenges and future outlook, **Chemosphere**, Volume 308, Part 3,2022, 136524, ISSN 0045-6535, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136524> .

SANTULLI, F et al. Zinc and magnesium catalysts for the synthesis for PLA and its degradation: Clues for catalyst design, **Molecular Catalysis**, Volume 528, 2022, 112480, ISSN 2468-8231, <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112480> .

SHINDE, S. S. et al. Zinc oxide mediated heterogeneous photocatalytic degradation of organic species under solar radiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 104, n. 3, p. 425–433, 2 set. 2011.

SOLTANI, T.; ENTEZARI, M. H. Photolysis and photocatalysis of methylene blue by ferrite bismuth nanoparticles under sunlight irradiation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 377, p. 197–203, 2013.

SOUZA, M, A. C; LIMA, E. A; TAVERA, I, E, S. Análise Comparativa entre a Fotocatálise Heterogênea e a Eletrofloculação para o Tratamento de Efluentes de Celulose e Papel. **Periódico técnico científico cidade verde**, v. 08, n. 17, 2020.

TEIXEIRA, C. P. A. B., JARDIM, W. F. “Caderno Temático: Processos Oxidativos Avançados - Conceitos Teóricos.” Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas. Vol. 3. **Campinas**, SP, 2004.

THAMBIDURAI, S. et al. Natural sunlight assisted photocatalytic degradation of methylene blue by spherical zinc oxide nanoparticles prepared by facile chemical co-precipitation method. **Optik**, v. 207, 1 abr. 2020.

TIBA, C. Solar radiation in the Brazilian Northeast Renewable Energy. [s.l: s.n.]. Disponível em: www.elsevier.nl/locate/renene .

VARGAS, V. M. M. et al. Polyaniline in the environmental scenario: An approach on heterogeneous photocatalysis. **Química Nova Sociedade Brasileira de Química**, 1 mar. 2018.

WANG, J. C. et al. Natural sunlight driven highly efficient photocatalysis for simultaneous degradation of rhodamine B and methyl orange using I/C codoped TiO₂ photocatalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 360, p. 356–363, 15 out. 2018.

WANG, H et al. A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies, **Chinese Journal of Catalysis**, Volume 43, Issue 2, 2022, Pages 178-214, ISSN 1872-2067, [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(21\)63910-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)63910-4) .

YURDAKAL, S. et al. (Photo)catalyst characterization techniques: Adsorption isotherms and BET, SEM, FTIR, UV-Vis, photoluminescence, and electrochemical characterizations. Em: Heterogeneous Photocatalysis: Relationships with Heterogeneous Catalysis and Perspectives. **Elsevier**, 2019. p. 87–152.

ZANONI, M.V.B.; YAMANAKA, H. Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento. 1. ed. São Paulo: **Cultura Acadêmica**, 2016.

ZHAO, X.; LI, M.; LOU, X. Enhanced photocatalytic activity of zinc oxide synthesized by calcination of zinc sulfide precursor. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 16, n. 2, p. 489–494, abr. 2013.