



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E
TERRITÓRIO**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
INTERDISCIPLINAR EM ENERGIA E
SUSTENTABILIDADE**

**ESTUDO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE ZnO MODIFICADO COM
LÍQUIDO IÔNICO**

MANUEL BENDECENE LEVENE

Foz do Iguaçu - PR

2026



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E
TERRITÓRIO**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
INTERDISCIPLINAR EM ENERGIA E
SUSTENTABILIDADE**

**ESTUDO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE ZnO MODIFICADO COM
LÍQUIDO IÔNICO**

MANUEL BENDECENE LEVENE

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade do Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Energia e Sustentabilidade.

Área de concentração: Energia e Sustentabilidade

Orientador: Prof. Dr. Márcio de Sousa Góes

Coorientadora: Profa. Dra. Janine Padilha Botton

Foz do Iguaçu - PR

2026

Catálogo elaborado pelo Setor de Tratamento da Informação
Catálogo de Publicação na Fonte. UNILA - BIBLIOTECA LATINO-AMERICANA - CENTRAL

L657

Levene, Manuel Bendecene.

Estudo da atividade fotocatalítica de ZnO modificado com líquido iônico / Manuel Bendecene Levene. - Foz do Iguaçu, 2026.

92 f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território, Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade. Foz do Iguaçu - PR, 2026.

Orientador: Márcio de Sousa Góes.

Coorientadora: Janine Padilha Botton.

1. Indústria Química - Óxido de zinco. 2. Corantes - Azul de metileno. 3. Solventes - Líquido iônico. 4. Química - Degradação. 5. Físico-Química - Fotocatálise. I. Góes, Márcio de Sousa. II. Botton, Janine Padilha. III. Título.

CDU 543.5:628.4.038

ESTUDO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE ZnO MODIFICADO COM LÍQUIDO IÔNICO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade do Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Energia e Sustentabilidade.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Márcio de Sousa Góes
UNILA

Coorientadora: Profa. Dra. Janine Padilha Botton
UNILA

Profa. Dra. Marcela Boroski
UNILA

Prof. Dr. Jefferson Luis Ferrari
UFU

Foz do Iguaçu, 10 de Fevereiro de 2026.

AGRADECIMENTOS

A Deus porque até aqui me ajudou. Porque foi meu pastor e nada me faltou. Porque foi um socorro bem presente na hora da minha angústia.

Aos meus pais, Bendecene Levene e Nachissale Jó Manuel; aos meus irmãos Tomé Bendecene Levene e José Ganda Melo Zava; e a toda a minha família: Noemi Levene, Candida Tomé Levene, Ramiro Levene, Silvia José Melo, Mendeleev José Melo, Regina Mineses, Susana Mineses, Santos Mineses, Ezequiel Dias, Ana Maria Tiago Manuel, Luísa Tiago Manuel, Fátima Tiago Manuel, Candida Tiago Manuel, Tiago Emílio Manuel e Cristina Cinco Reis por terem se unido como uma verdadeira equipe em torno do meu sonho, oferecendo suporte material, emocional e espiritual. Eu não teria conseguido sem vocês, e tudo o que alcancei foi por vocês e para vocês. De todos os títulos que eu possa conquistar na vida, um dos mais importantes é o de membro dessa família.

Agradeço o meu orientador Prof^o Dr. Márcio Sousa Góes, pela orientação, ensinamento, muita paciência, compreensão e seu conhecimento, pois sem seu conhecimento, não seria capaz de realizar esse trabalho. A minha coorientadora, Prof.^a Dr.^a. Janine Padilha Botton, pelas colaborações no desenvolvimento deste trabalho, por acrescentar parte do seu conhecimento e por ter me recebido e por me dar a oportunidade de crescer e me desenvolver enquanto profissional e também como pessoa.

Ao Dr. António Benjamim Mapossa (University of Calgary - Canadá) e ao Mestre Johnny Medina (Universidad de Carabobo- Venezuela), obrigado pelas vossas contribuições e pelo tratamento sempre tão gentil e educado sempre que solicitado.

Aos professores da banca de qualificação pelas contribuições ao trabalho.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura da UNILA, em especial agradeço ao bolsista-técnico Sandy, pela paciência e disposição que sempre teve em relação aos horários.

Agradeço ao Prof. Dr. Johan Alexander Cortes Suarez e ao MSc. Hussein Abdul Karim Moussa pelo apoio e colaboração na realização das medidas de difração de raios X, realizadas na Central de Análises Multiusuário do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo, SP, e no Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação (LORXI) do Departamento de Física da UFPR, Curitiba, PR.

Agradeço ao grupo de pesquisa, o Grupo Interdisciplinar de Materiais Avançados e Funcionais (GRIMAF), pelo espaço de trocas, pelo aprendizado coletivo e pelas contribuições

fundamentais para o desenvolvimento desta pesquisa.

Sou grato também aos meus amigos Dilone Tiago Luís Victor Alexandre, Binjal da Conceição Salgado, Artur Maurício Samo, Luís Mugarandijo Nhamajau, Pedro Santos Peno Bengala, Aristides Machavane, Nicolau Miguel Armando, Valter Dair e Armando Luís Mafuta, pelo companheirismo, incentivo e apoio em diferentes momentos dessa caminhada, seja com palavras de motivação, com contribuições práticas ou simplesmente com a amizade que tornou o processo mais leve.

Agradeço ao Prof. Dr. Jefferson Luis Ferrari, da Universidade Federal de Uberlândia, pelas contribuições, as quais foram fundamentais para o desenvolvimento desta pesquisa.

Agradeço antecipadamente aos professores da banca da defesa pela disponibilidade, dedicação e pelas valiosas contribuições que serão apresentadas durante a análise do meu trabalho. As observações e sugestões que vierem a ser oferecidas serão fundamentais para o aprimoramento desta pesquisa, contribuindo significativamente para o seu rigor científico e qualidade acadêmica. Expresso, desde já, meu reconhecimento pelo compromisso e pela seriedade com que desempenharam suas funções, fortalecendo o processo formativo e o desenvolvimento deste estudo.

À técnica Paula e ao Prof. Dr. Glaucio José Gomes pelo auxílio nas soluções e demais suportes.

Agradeço à MSc. Ana Paula Gomes da Silva Castro pelo companheirismo ao longo desta trajetória, bem como pelo apoio constante e pela valiosa ajuda no preparo dos filmes e em diversas outras etapas do desenvolvimento deste trabalho de mestrado.

A todos os professores do PPGIES da UNILA, pela dedicação, orientação e pelo compromisso em formar pesquisadores críticos e engajados e por fim, agradeço a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Ao CNPq, à Fundação Araucária e a PRPPG-UNILA pelo suporte financeiro, agradeço à CAPES pela bolsa de mestrado concedida.

Epígrafe

*A ciência não é um corpo de verdades,
mas uma busca constante por
explicações.*

Autor desconhecido

LEVENE, Manuel Bendecene. Estudo da atividade fotocatalítica de ZnO modificado com líquido iônico. 10.02.2026. Dissertação (Mestrado em Energia e Sustentabilidade) - Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu.

RESUMO

Os corantes sintéticos utilizados na indústria têxtil representam uma das principais fontes de contaminação das águas residuais industriais, sendo estimado que cerca de 10 a 20 % da produção mundial de corantes seja perdida durante os processos de tingimento e acabamento, contribuindo significativamente para a poluição ambiental. Entre esses compostos, o AM é um corante catiônico amplamente utilizado na indústria têxtil e em laboratórios de pesquisa. Nesse contexto, o tratamento de efluentes contendo corantes é frequentemente complexo e oneroso, o que, em muitos casos, resulta em descartes inadequados dessas soluções no meio ambiente. Para auxiliar nesse processo, a fotocatalise heterogênea com a utilização de óxido de zinco (ZnO) tem se destacado como uma alternativa promissora para o tratamento de efluentes na indústria química, especialmente para a remoção do AM. Portanto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a remoção do AM por fotocatalise heterogênea, comparando o desempenho de diferentes catalisadores à base de ZnO: ZnO puro e ZnO modificado com 2,5, 5,0, 7,5 e 10,0% m/m do líquido iônico [TEA-PS][BF₄] (tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamôniopropanossulfônico), sob diferentes condições de pH e concentrações de catalisador. Para isso, foi utilizado um reator equipado com lâmpada de vapor de mercúrio, no qual foram avaliadas diferentes massas de catalisador Zn0LI e Z10LI (10, 20, 30, 40 e 50 mg/50 mL) em suspensão em solução aquosa de AM. Os experimentos incluíram ensaios na ausência de radiação, para avaliação da capacidade de adsorção do corante, e na presença de radiação UV, para análise da degradação fotocatalítica. Os resultados mostraram que, nos ensaios sem radiação, a massa de 40 mg/50 mL de catalisador apresentou a maior eficiência de adsorção, sendo selecionada para os experimentos subsequentes. Sob irradiação UV, todos os materiais modificados com líquido iônico apresentaram desempenho superior ao do ZnO puro. O ZnO puro apresentou aproximadamente 72% de degradação após 120 minutos, enquanto as amostras contendo 2,5, 7,5 e 10,0% m/m de líquido iônico exibiram eficiências de aproximadamente 75, 86 e 84%, respectivamente. A amostra modificada com 5% m/m de líquido iônico (Z5LI) apresentou o melhor desempenho, alcançando cerca de 89% de degradação no mesmo intervalo de tempo. A análise cinética indicou que todas as reações seguiram o modelo de pseudo-primeira ordem, com coeficientes de determinação (R²) variando entre 0,9526 e 0,9982. A constante cinética da amostra modificada ($k = 0,0189 \text{ min}^{-1}$) foi superior à do ZnO puro ($k = 0,0100 \text{ min}^{-1}$), evidenciando o efeito positivo da modificação estrutural e eletrônica promovida pelo líquido iônico. Além disso, as análises de área superficial específica revelaram um aumento significativo com a incorporação do líquido iônico, passando de aproximadamente 22,02 m² g⁻¹ para o ZnO puro para 27,22 m² g⁻¹ na amostra Z5LI, o que contribuiu para a maior disponibilidade de sítios ativos e, conseqüentemente, para o aumento da eficiência fotocatalítica. Em conclusão, os resultados demonstram que a fotocatalise heterogênea utilizando ZnO modificado com o líquido iônico [TEA-PS][BF₄] é eficaz na degradação do AM, sendo influenciada por fatores como pH da solução, massa do catalisador, composição dopante e área superficial específica.

Palavras-chave: Óxido de zinco; Azul de metileno; Líquido iônico; Degradação; Fotocatalise.

LEVENE, Manuel Bendecene. Estudio de la actividad fotocatalítica de ZnO modificado con líquido iónico. 10.02.2026. Tesis (Maestría en Energía y Sostenibilidad) - Universidad Federal de la Integración Latinoamericana, Foz do Iguaçu.

RESUMEN

Los colorantes sintéticos utilizados en la industria textil representan una de las principales fuentes de contaminación de las aguas residuales industriales, estimándose que alrededor del 10 al 20 % de la producción mundial de colorantes se pierde durante los procesos de teñido y acabado, contribuyendo significativamente a la contaminación ambiental. Entre estos compuestos, el AM es un colorante catiónico ampliamente utilizado en la industria textil y en laboratorios de investigación. En este contexto, el tratamiento de efluentes que contienen colorantes suele ser complejo y costoso, lo que, en muchos casos, da lugar a la disposición inadecuada de estas soluciones en el medio ambiente. Para contribuir a la mitigación de este problema, la fotocatalisis heterogénea utilizando óxido de zinc (ZnO) se ha destacado como una alternativa prometedora para el tratamiento de efluentes en la industria química, especialmente para la remoción del AM. Por lo tanto, el presente trabajo tuvo como objetivo evaluar la remoción del AM por fotocatalisis heterogénea, comparando el desempeño de diferentes catalizadores a base de ZnO: ZnO puro y ZnO modificado con 2,5; 5,0; 7,5 y 10,0 % m/m del líquido iónico [TEA-PS][BF₄] (tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamonio-propanosulfónico), bajo diferentes condiciones de pH y concentraciones de catalizador. Para ello, se utilizó un reactor equipado con una lámpara de vapor de mercurio, en el cual se evaluaron diferentes masas de catalizador Zn0LI y Z10LI (10, 20, 30, 40 y 50 mg/50 mL) en suspensión en una solución acuosa de AM. Los experimentos incluyeron ensayos en ausencia de radiación, para evaluar la capacidad de adsorción del colorante, y en presencia de radiación UV, para analizar la degradación fotocatalítica. Los resultados mostraron que, en los ensayos sin radiación, la masa de 40 mg/50 mL de catalizador presentó la mayor eficiencia de adsorción, siendo seleccionada para los experimentos posteriores. Bajo irradiación UV, todos los materiales modificados con líquido iónico presentaron un desempeño superior al del ZnO puro. El ZnO puro mostró aproximadamente un 72 % de degradación tras 120 minutos, mientras que las muestras que contenían 2,5; 7,5 y 10,0 % m/m de líquido iónico exhibieron eficiencias de aproximadamente 75, 86 y 84 %, respectivamente. La muestra modificada con 5 % m/m de líquido iónico (Z5LI) presentó el mejor desempeño, alcanzando cerca del 89 % de degradación en el mismo intervalo de tiempo. El análisis cinético indicó que todas las reacciones siguieron el modelo de pseudo-primer orden, con coeficientes de determinación (R²) que variaron entre 0,9526 y 0,9982. La constante cinética de la muestra modificada ($k = 0,0189 \text{ min}^{-1}$) fue superior a la del ZnO puro ($k = 0,0100 \text{ min}^{-1}$), lo que evidencia el efecto positivo de la modificación estructural y electrónica promovida por el líquido iónico. Además, los análisis del área superficial específica revelaron un aumento significativo con la incorporación del líquido iónico, pasando de aproximadamente $22,02 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para el ZnO puro a $27,22 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para la muestra Z5LI, lo que contribuyó a una mayor disponibilidad de sitios activos y, en consecuencia, a un aumento de la eficiencia fotocatalítica. En conclusión, los resultados demuestran que la fotocatalisis heterogénea utilizando ZnO modificado con el líquido iónico [TEA-PS][BF₄] es eficaz en la degradación del AM, siendo influenciada por factores como el pH de la solución, la masa del catalizador, la composición dopante y el área superficial específica.

Palabras Clave: Óxido de zinc; Azul de metileno; Líquido iónico; Degradación; Fotocatalisis.

LEVENE, Manuel Bendecene. Study of the photocatalytic activity of ionic-liquid-modified ZnO. 10.02.2026. Dissertation (Master's in Energy and Sustainability) - Federal University of Latin American Integration, Foz do Iguaçu.

ABSTRACT

Synthetic dyes used in the textile industry represent one of the main sources of contamination in industrial wastewater. It is estimated that approximately 10–20% of the global dye production is lost during dyeing and finishing processes, significantly contributing to environmental pollution. Among these compounds, methylene blue is a cationic dye widely used in the textile industry and in research laboratories. In this context, the treatment of dye-containing effluents is often complex and costly, which in many cases results in the improper disposal of these solutions into the environment. To assist in this process, heterogeneous photocatalysis using zinc oxide (ZnO) has emerged as a promising alternative for wastewater treatment in the chemical industry, especially for the removal of methylene blue. Therefore, the present study aimed to evaluate the removal of methylene blue by heterogeneous photocatalysis, comparing the performance of different ZnO-based catalysts: pure ZnO and ZnO modified with 2.5, 5.0, 7.5, and 10.0 wt.% of the ionic liquid [TEA-PS][BF₄] (3-triethylammoniopropanesulfonic acid tetrafluoroborate), under different pH conditions and catalyst concentrations. For this purpose, a reactor equipped with a mercury vapor lamp was used, in which different masses of ZnO_{LI} and Z10LI catalysts (10, 20, 30, 40, and 50 mg/50 mL) were evaluated in suspension in an aqueous methylene blue solution. The experiments included tests in the absence of radiation to assess the dye adsorption capacity, and under UV radiation to analyze photocatalytic degradation. The results showed that, in experiments without radiation, the 40 mg/50 mL catalyst mass exhibited the highest adsorption efficiency and was selected for subsequent experiments. Under UV irradiation, all ionic liquid-modified materials outperformed pure ZnO. Pure ZnO achieved approximately 72% degradation after 120 minutes, while samples containing 2.5, 7.5, and 10.0 wt.% ionic liquid exhibited efficiencies of approximately 75%, 86%, and 84%, respectively. The sample modified with 5 wt.% ionic liquid (Z5LI) showed the best performance, reaching approximately 89% degradation within the same time interval. Kinetic analysis indicated that all reactions followed a pseudo-first-order model, with determination coefficients (R²) ranging from 0.9526 to 0.9982. The kinetic constant of the modified sample ($k = 0.0189 \text{ min}^{-1}$) was higher than that of pure ZnO ($k = 0.0100 \text{ min}^{-1}$), demonstrating the positive effect of the structural and electronic modification promoted by the ionic liquid. Furthermore, specific surface area analyses revealed a significant increase with the incorporation of the ionic liquid, rising from approximately 22.02 m² g⁻¹ for pure ZnO to 27.22 m² g⁻¹ for the Z5LI sample, which contributed to greater availability of active sites and, consequently, enhanced photocatalytic efficiency. In conclusion, the results demonstrate that heterogeneous photocatalysis using ZnO modified with the ionic liquid [TEA-PS][BF₄] is effective in the degradation of methylene blue and is influenced by factors such as solution pH, catalyst mass, dopant composition, and specific surface area.

Keywords: Zinc oxide; Methylene blue; Ionic liquid; Degradation; Photocatalysis

1. LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Estrutura do azocorante vermelho de congo.....	24
Figura 2: Estrutura e modelo para uma molécula de corante AM.....	26
Figura 3: Estrutura molecular do corante alaranjado de metila contendo grupo diazo como cromóforos.....	26
Figura 4: Estrutura molecular do corante reativo amarelo ouro remazol.....	27
Figura 5: Etapas de tratamento de efluentes.....	31
Figura 6: Ilustração de processo fotocatalítico.....	35
Figura 7: Estrutura cristalina da forma wurtzita do ZnO.....	38
Figura 8: Síntese de ZnO pelo método hidrotérmico.....	50
Figura 9: Espectro UV-Vis do AM ($\lambda_{\text{máx}} = 664 \text{ nm}$).....	52
Figura 10: (a) Reator fotocatalítico e (b) Sistema fotocatalítico utilizado na degradação de AM.....	53
Figura 11: Soluções de AM com diferentes concentrações (2, 4, 6, 8, 10 e 12 mg L^{-1}) utilizadas para a determinação da curva de calibração.....	54
Figura 12: Difrátogramas de DRX de Zn0LI, Z2,5LI, Z5LI, Z7,5LI e Z10LI sintetizado a $400 \text{ }^\circ\text{C}$	57
Figura 13: Micrografias obtidas por MEV para as amostras (a) Zn0LI, (b) Z2,5LI, (c) Z5LI, (d) Z7,5LI e (e) Z10LI.....	60
Figura 14: Espectros de FTIR dos nanopós de Zn0LI, Z2,5LI, Z5LI, Z7,5LI e Z10LI tratados a $400 \text{ }^\circ\text{C}$	63
Figura 15: Curva de calibração do AM, em $\lambda_{\text{máx}} = 664 \text{ nm}$, obtidas a partir de dados de amostras padrão após 60 minutos de ensaio, na faixa de concentração de 2 a 12 mg L^{-1}	64
Figura 16: Efeito da massa do fotocatalisador (10–50 mg/50mL) na adsorção do corante em condições de escuro.....	65
Figura 17: Eficiência de catalisadores Zn0LI e Z10LI na degradação do AM medida em concentração versus tempo em diferentes valores de pH.....	67
Figura 18: Eficiência dos catalisadores Zn0LI, Z2,5LI, Z5LI, Z7,5LI e Z10LI na degradação do AM - porcentagem de degradação do corante em função do tempo.....	69
Figura 19: Ajuste cinético de pseudo-primeira ordem para (a) Zn0LI, (b) Z2,5LI, (c) Z5LI, (d) Z7,5LI e (e) Z10LI.....	73
Figura 20: Ensaios de reciclagem para a descoloração do corante AM utilizando o	

Z5LI.....	77
Figura 21: Representação esquemática da degradação fotocatalítica do AM sobre o ZnO Modificado com LI.....	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tipos de processos oxidativos avançados.....	33
Tabela 2: Características e estrutura do líquido iônico [TEA-PS][BF ₄].....	44
Tabela 3: Reagentes precursores para a síntese de catalisadores à base de ZnO.....	49
Tabela 4: Nomenclatura das amostras de ZnO puro e modificadas com LI.....	50
Tabela 5: Tamanho médio dos cristalitos das amostras de ZnO estimado a partir dos seis picos de difração DRX mais intensos, indexados de acordo com os índices de Miller correspondentes dos seis primeiros picos, utilizando a equação de Scherrer.....	59
Tabela 6: Parâmetros de adsorção e área superficial específica das amostras de ZnO puro e ZnO modificado com líquido iônico [TEA-PS][BF ₄].....	70
Tabela 7: Constantes de pseudo-primeira-ordem para sistemas fotocatalíticos.....	75

LISTA DE ABREVIATURAS

ABIT	Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção
AM	Azul de Metileno
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono orgânico total
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DRX	Difração de Raios X
DSSC	do inglês para <i>Dye Sensitized Solar Cell</i> (Célula Solar Sensibilizada por Corante)
FISPQ	Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos
FTIR	do inglês para <i>Fourier Transform Infrared</i> (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier)
FWHM	do inglês para full width at half maximum
GRIMAF	Grupo Interdisciplinar de Materiais Avançados e Funcionais
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
LI	Líquido(s) Iônico(s)
LORXI	Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
POAs	Processos Oxidativos Avançados
RMN	Processos Oxidativos Avançados
SC	Semicondutor
UV	Ultravioleta
UVA	Ultravioleta A
UVC	Ultravioleta C
UFPR	Universidade Federal do Paraná
UNILA	Universidade Federal da Integração Latino-Americana

SÍMBOLOS

α	Coeficiente de absorção
δ	Deformação angular
β	Largura à meia altura
ν	Frequência da radiação
θ	Ângulo de Bragg
2θ	Ângulo de difração dois theta
a_m	Área ocupada por uma molécula do adsorvato
ASE	Área superficial específica
C_e	Concentração de equilíbrio
C_0	Concentração inicial
C_t	Concentrações em diferentes tempos
D	Tamanho médio dos cristalitos
E_g	A energia do <i>band gap</i> óptico
gap	Diferença de energia entre bandas
h	Constante de Planck
k	Constante cinética
N_A	Número de Avogadro
N.D	Não Detectado
pH	Potencial hidrogeniônico
Q_e	Capacidade de adsorção no equilíbrio
Q_{mol}	Capacidade de adsorção molar
R^2	Coeficiente de determinação

UNIDADES

A g ⁻¹	ampère por grama
atm	atmosfera
°C	graus Celsius
cp	centipoise
eV	elétron-volt
F g ⁻¹	farad por grama
g	grama
GPa	gigapascal
h	hora
K	kelvin
kg m ⁻³	quilograma por metro cúbico
kV	quilovolt
mA	miliampère
meV	milielétron-volt
mg	miligrama
mg g ⁻¹	miligrama por grama
mg L ⁻¹	miligrama por litro
mL	mililitro
mN m ⁻¹	milinewton por metro
mol g ⁻¹	mol por grama
mol L ⁻¹	mol por litro
m ⁻¹	por metro
m ² g ⁻¹	metro quadrado por grama
nm	nanômetro
s	segundo
s m ⁻¹	siemens por metro
ton	tonelada
V	volt
W	watt
Wh kg ⁻¹	watt-hora por quilograma
µg L ⁻¹	micrograma por litro
µm	micrômetro

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
2.1. A INDÚSTRIA TÊXTIL E SEUS DESAFIOS.....	22
2.2. CORANTES.....	23
2.2.1. HISTÓRICO DO USO DE CORANTES.....	23
2.2.2. CORANTES TÊXTEIS.....	24
2.2.3. CLASSIFICAÇÃO DOS CORANTES.....	25
2.2.4. CORANTE AZUL DE METILENO.....	27
2.3. A PROBLEMÁTICA DOS CORANTES NOS EFLUENTES.....	30
2.3.1. TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO CORANTES.....	30
2.4. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	32
2.5. A FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA E SEUS FUNDAMENTOS.....	34
2.5.1. SEMICONDUTORES.....	34
2.5.2. PRINCÍPIO DE FOTOCATÁLISE.....	34
2.5.2.1. VANTAGENS E DESVANTAGENS DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	36
2.6. ÓXIDO DE ZINCO.....	37
2.6.1. ESTRUTURA DE CRISTAL E SUPERFÍCIE.....	37
2.6.2. APLICAÇÃO DE ZnO.....	38
2.6.3. NANOPARTÍCULAS DE ZnO.....	38
2.6.4. METODOLOGIAS USUAIS PARA A OBTENÇÃO DO ZnO.....	38
2.6.4.1. SÍNTESE HIDROTÉRMICA.....	39
2.6.5. ÓXIDO DE ZINCO COMO FOTOCATALISADOR.....	41
2.7. MODIFICAÇÃO COM LÍQUIDO IÔNICO.....	42
2.8.1. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS LÍQUIDOS IÔNICOS.....	45
2.9. ESTUDO DOS PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM A FOTOCATÁLISE.....	45
2.9.1. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DO CORANTE.....	45
2.9.2. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO CATALISADOR.....	46
2.9.3. INFLUÊNCIA DO pH.....	46
3. OBJETIVOS.....	47
3.1. GERAL.....	48
3.2. ESPECÍFICOS.....	48
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
4.1. SÍNTESE DAS AMOSTRAS DE ZnO E MODIFICADAS COM LÍQUIDO IÔNICO	49
4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	51
4.2.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	51
4.2.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	51
4.2.3. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER.....	51

4.3. EXPERIMENTOS FOTOCATALÍTICOS UTILIZANDO LÂMPADA DE IRRADIAÇÃO UV.....	52
4.3.1. CURVA DE CALIBRAÇÃO.....	53
4.3.2. TESTES FOTOCATALÍTICOS COM IRRADIAÇÃO UV.....	54
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
5.1. ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO DO ZnO.....	57
5.1.1. DIFRAÇÃO POR RAIOS X (DRX).....	57
5.1.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	60
5.1.3. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NO INFRAVERMELHO (IV).....	62
5.2. CURVAS DE CALIBRAÇÃO.....	64
5.3. AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA UTILIZANDO LUZ UV PARA AS AMOSTRAS Zn0LI, Z2,5LI, Z5LI, Z7,5LI e Z10LI.....	65
5.3.1. MASSA DO CATALISADOR.....	65
5.3.2. DEGRADAÇÃO DO AM EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA DIFERENTES VALORES DE pH UTILIZANDO OS CATALISADORES Zn0LI e Z10LI.....	66
5.5. ANÁLISE DE DRX, MEV E ÁREA SUPERFICIAL DAS NANOPARTÍCULAS DE ZnO MODIFICADAS COM LÍQUIDO IÔNICO.....	71
5.6. AJUSTES DE MODELOS CINÉTICOS.....	73
5.7. ESTABILIDADE E REUTILIZAÇÃO DO FOTOCATALISADOR.....	76
5.8. MECANISMO FOTOCATALÍTICO DA DEGRADAÇÃO DO AM.....	77
6. CONCLUSÕES.....	79
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	80
BIBLIOGRAFIA.....	81

1. INTRODUÇÃO

A água exerce um papel vital nos processos bioquímicos de todos os seres vivos. Por isso, a preservação dos recursos hídricos é uma questão emergente, uma vez que o consumo excessivo, a poluição (como, por exemplo, a industrial) e as mudanças climáticas ameaçam sua disponibilidade no planeta (Sivakumar, 2011; Kılıç, 2020; Mishra, 2023). Desde o início do século XXI, a escassez de água tem se mostrado como uma ameaça à saúde humana e à sustentabilidade da vida no planeta. Segundo o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas, estima-se que aproximadamente quatro bilhões de pessoas, ou metade da população mundial, sofrem com a escassez severa de água durante pelo menos parte do ano (Connor *et al.*, 2018). Além de suprir as necessidades populacionais, a água possui papel fundamental no funcionamento dos setores agrícola e industrial. Estes setores são considerados como os principais consumidores de água, e também os maiores geradores de resíduos e efluentes que, descartados inadequadamente, impactam direta e negativamente nos cursos de água (Pera-Titus *et al.*, 2004).

Entre os diferentes setores industriais que utilizam água, destacam-se as indústrias têxteis, caracterizadas pela variedade de compostos químicos empregados. Podem ser destacados os corantes sintéticos, como o vermelho de congo (indicador em experimentos e análises químicas), o amarelo tartrazina, (para tonalidades amarelas brilhantes), o reativo azul 19 (por solidez em fibras celulósicas), o disperso azul 79 (para tingir poliéster) e o azul de metileno (AM) (corante básico ou catiônicos para tingir seda, algodão e madeira) (Garg *et al.*, 2004; Kaya *et al.*, 2021; Cymit Química, 2025). Os corantes, para serem utilizados, precisam ser dissolvidos em água, o que ao final do processo é gerado um grande volume de efluentes que deve ser tratado, pois, quando descartado diretamente na natureza, apresenta elevado potencial poluente.

Nesse contexto, os corantes sintéticos merecem atenção especial. Mesmo que em pequenas quantidades, provocam poluição estética ao reduzir a transparência da água, afetando a vida aquática, comprometendo a atividade fotossintética do meio e contribuindo para o processo de eutrofização (enriquecimento excessivo de nutrientes, principalmente fósforo e nitrogênio, devido à ação humana) dos rios, o que ameaça os ecossistemas aquáticos (Lalnunhlimi *et al.*, 2016). Em decorrência dos riscos ambientais e à saúde oriundos da contaminação por poluentes, estudos voltados para prevenção, diagnóstico e tratamento têm sido amplamente desenvolvidos em diversos centros de pesquisa (Banat *et al.*, 1996;

Benkhaya, 2021). Entre os poluentes mais preocupantes estão os corantes sintéticos, frequentemente encontrados em águas pluviais e subterrâneas, que apresentam alta toxicidade, potencial cancerígeno e baixa biodegradabilidade, acarretando efeitos nocivos tanto a curto quanto a longo prazo para os ecossistemas e os seres vivos (Peixoto *et al.*, 2013). Nesse contexto, as nanopartículas têm ganhado destaque como uma alternativa promissora, visto que apresentam propriedades únicas que possibilitam aplicações inovadoras em processos de remoção de contaminantes, bem como no desenvolvimento de tecnologias mais eficientes e sustentáveis para o diagnóstico e a mitigação dos impactos ambientais.

Diversos estudos envolvendo nanopartículas de óxidos metálicos têm sido conduzidos com o objetivo de desenvolver métodos mais eficientes para o tratamento de efluentes têxteis, visando reduzir ou até eliminar sua toxicidade (Zhang *et al.*, 2011; Baeissa, 2016; Al-Arjan, 2022). A aplicação da fotocatalise na descontaminação ambiental foi explorada pela primeira vez nos trabalhos de Pruden *et al.*, (1983), nos quais foi demonstrada a mineralização completa de tricloroetileno em íons inorgânicos durante a irradiação de suspensões de TiO₂ (óxido de titânio).

Desde então, a fotocatalise heterogênea tem despertado grande interesse da comunidade científica em todo o mundo, devido ao seu elevado potencial como método eficaz para a destruição de poluentes orgânicos. Nesse contexto, Sirirerkratana *et al.* (2019) avaliaram a atividade fotocatalítica do TiO₂ sob irradiação ultravioleta C (UVC) e luz visível, observando que o melhor desempenho foi obtido sob luz UVC, com uma remoção de 93,03% da cor do AM em 90 minutos. Além disso, outros estudos também relataram a elevada eficiência do TiO₂ na degradação fotocatalítica de corantes orgânicos em efluentes aquosos, destacando sua capacidade de promover a mineralização de contaminantes sob irradiação UV e reforçando seu potencial para aplicações no tratamento de efluentes têxteis (Maridevaru *et al.*, 2022; Ramesh *et al.*, 2024).

Dentre os vários óxidos metálicos, o óxido de zinco (ZnO), possui excelente propriedade adsorvente de poluentes orgânicos (Al-Arjan *et al.*, 2022), em função de suas propriedades físico-químicas, tal como a fotoelétrica (Elia, 2014). Porém, parte de suas propriedades são limitadas quando usadas, por exemplo, em processo fotocatalíticos – no espectro de absorção da luz. Neste caso, é possível aplicar uma abordagem promissora que consiste no uso de líquidos iônicos durante a síntese do ZnO, uma vez que esses compostos podem atuar como direcionadores estruturais ou agentes estruturantes (Bernardi *et al.*, 2023). A presença do líquido iônico pode promover modificações significativas na morfologia do

material, influenciando o crescimento dos cristais, a distribuição de defeitos e a formação de superfícies mais texturizadas (Moussa, 2025). Tais alterações estruturais podem resultar no aumento do número de sítios ativos superficiais, na ampliação da área específica e, conseqüentemente, no aprimoramento da capacidade de adsorção e da eficiência fotocatalítica do ZnO. Assim, a introdução de líquidos iônicos representa uma rota eficiente para otimizar as propriedades do material. Essa melhoria pode ser realizada a partir de diferentes métodos de sínteses, tais como: hidrotérmico, Sol-gel, Pechini, etc, e trabalhos relatam mudanças significativas na sua morfologia e propriedade do ZnO (Meddouri *et al.*, 2014).

Assim, a motivação para a realização deste trabalho surge devido à crescente preocupação com o meio ambiente, principalmente com a preservação dos recursos hídricos, que são impactados pelo descarte inadequado de efluentes industriais sem um pré-tratamento. Dessa forma, a aplicação da fotocatalise pode auxiliar e contribuir na remoção de compostos orgânicos dissolvidos em águas superficiais e subterrâneas. Trata-se de um método eficiente, sustentável a longo prazo, que dispensa etapas de tratamento prévio e ainda possibilita a recuperação do adsorvente, que leva a uma vantagem econômica. O emprego da fotocatalise no tratamento de efluente têxtil pode ser uma maneira de maximizar a eficiência e minimizar o investimento e os custos operacionais em relação ao processo convencional.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. A INDÚSTRIA TÊXTIL E SEUS DESAFIOS

A indústria têxtil no Brasil tem grande valor sócio econômico, sendo esse setor o segundo maior empregador da indústria de transformação, com aproximadamente 1,6 milhões de empregados diretos. O setor têxtil conta com aproximadamente 30 mil empresas em todo o território nacional, sendo que as regiões sul e sudeste são as que apresentam maior quantidade de unidades fabris instaladas. O faturamento da cadeia têxtil e de confecção brasileira foi de R\$ 212,6 bilhões em 2024, ante R\$ 203,9 bilhões de 2023, o que mostra a grande relevância do setor em território nacional, além do país ser o 5º maior produtor mundial de têxteis (Abit, 2024).

Por outro lado, a indústria têxtil em Moçambique tem demonstrado crescimento gradual nos últimos anos, impulsionada por investimentos estratégicos e aumento da produção. Em 2024, o setor registou uma produção de aproximadamente 672 milhões de meticais (cerca de 9,7 milhões de euros). O setor têxtil moçambicano inclui a produção de fios e fibras sintéticas, fios de algodão, capulanas, estampagem de tecidos e sacos de rafia e polipropileno, produtos essenciais tanto para o mercado interno quanto para exportações, contribuindo para a geração de empregos e fortalecimento da economia nacional. O governo de Moçambique tem incentivado a reativação e modernização do setor, promovendo capacitação da mão de obra e atração de investimentos privados, reconhecendo sua importância estratégica para o desenvolvimento econômico e social do país (Diário económico, 2025).

Porém, apesar de todos os benefícios econômicos, esse segmento industrial é um dos maiores consumidores de água, quando comparado aos demais setores industriais. Nas etapas de tingimento e acabamento da indústria têxtil, o consumo de água é especialmente elevado, podendo variar entre 50 e 100 litros de efluentes gerados por quilograma de tecido produzido (Arslan-Alaton et al., 2008). Do ponto de vista ambiental, a etapa de tingimento é considerada a mais crítica, em virtude da diversidade e da complexidade dos compostos químicos empregados. Nesse processo, são comumente utilizados corantes sintéticos, principalmente os do tipo azo, além de sais metálicos, agentes dispersantes, estabilizantes e solventes orgânicos (Guaratini; Zanoni, 2000). A maioria desses insumos apresenta baixa biodegradabilidade, além de características tóxicas e mutagênicas. Entre vários produtos utilizados na indústria têxtil, os corantes têm atraído mais atenção, devido ao seu alto potencial de poluição e de sua persistência no meio ambiente. Os corantes sintéticos são classificados como poluentes

emergentes, ou seja, substâncias químicas que ainda não estão contempladas nos programas de monitoramento nem na legislação ambiental vigente, como a Resolução Conama nº 357/2005, que estabelece padrões para o lançamento de efluentes e a qualidade da água no Brasil (Conama, 2005). Apesar de sua crescente presença no ambiente devido às atividades antrópicas, como os efluentes da indústria têxtil, esses compostos permanecem fora do controle regulatório, representando riscos potenciais à saúde humana e aos ecossistemas (Horvat *et al.*, 2012).

O descarte dos efluentes têxteis sem tratamento nos ambientes aquáticos pode levar rapidamente ao esgotamento do oxigênio dissolvido, tendo como consequência o desequilíbrio desse ecossistema. A presença de corantes nessas águas, impede a penetração da luz solar nas camadas mais profundas, alterando a atividade fotossintética do meio, resultando em deterioração da qualidade dessa água, diminuindo a solubilidade de oxigênio, e resultando em efeitos tóxicos sobre a fauna e flora aquática (Lalnunhlimi *et al.*, 2016).

Calcula-se que quase toda a carga orgânica de corantes que entram no meio ambiente é através dos efluentes industriais têxteis. Além disso, é muito pouco o investimento feito para tratar os resíduos gerados pela indústria têxtil. Atualmente, estima-se que mais de 800.000 toneladas de corantes sintéticos sejam produzidas anualmente, principalmente para a indústria têxtil, que continua sendo responsável por cerca de 60 a 70% do consumo global desses compostos (Yagub *et al.*, 2014). Durante os processos de tingimento e acabamento, aproximadamente 10 a 15% desses corantes são perdidos e descartados como efluentes, representando uma ameaça significativa ao meio ambiente devido à sua toxicidade, persistência e baixa biodegradabilidade (Perlyasamy *et al.*, 2023).

2.2. CORANTES

2.2.1. HISTÓRICO DO USO DE CORANTES

O uso de corantes pelo homem é uma atividade bem antiga, podendo encontrar registros de sua utilização em tecidos e hieróglifos egípcios datados de 2.500 anos a.C (Forbes, 1956). Desta forma, é possível afirmar que o uso de corantes pelo homem está em sua cultura desde os primórdios da civilização (Zollinger, 1987). Pode-se encontrar também registros de sua utilização em outras civilizações antigas como na Babilônia, Grécia, Roma, entre outras. Os antigos nativos do continente americano, também já usavam corantes para pintar seus corpos ou objetos (Eric, 1997). Os corantes utilizados até o século XIX eram todos de origem natural, derivados de moluscos, insetos, vegetais e outros tipos de matéria orgânica

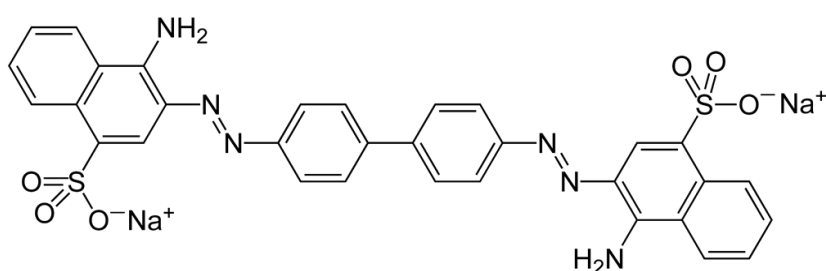
(De Araújo, 2006). Em 1856 o primeiro corante sintético (malveína) foi descoberto pelo químico inglês William H. Perkin (Harrow *et al.*, 1919), revolucionando a formulação e fabricação de corantes, permitindo sintetizar uma grande quantidade de corantes, com diferentes tonalidades e fórmulas em escala industrial (Zollinger, 1987).

2.2.2. CORANTES TÊXTEIS

Os corantes têxteis são compostos orgânicos ou inorgânicos com estruturas químicas complexas, sendo obtidos por meio de fontes naturais ou sintéticas. Os corantes estão classificados de acordo com sua estrutura química ou pelo modo com que o mesmo é fixado (cor) à fibra têxtil. Porém, as mesmas características que conferem aos corantes a capacidade de interagir com a superfície do material e permanecer ali inalterado por períodos prolongados, podem ser responsáveis pela sua recalcitrância e toxicidade (Banat *et al.*, 1996).

Basicamente, os corantes são formados por anéis aromáticos e/ou duplas ligações responsáveis pela cor, chamados cromóforos, e também o grupo dos auxocromos, que funcionam como doadores ou aceptores de elétrons, que provocam ou intensificam a cor dos cromóforos. Ou seja, são responsáveis pela fixação do corante à fibra. Baseado na estrutura química dos cromóforos, os corantes sintéticos são classificados em diferentes grupos, sendo o mais representativo e largamente empregado o dos azocorantes. Estes se caracterizam por apresentar grupamentos $-N=N-$ ligados a anéis aromáticos, como mostra a Figura 1.

Figura 1. Estrutura do azocorante vermelho de congo.



Fonte: Guaratini et al, (2000).

Segundo Maniyam, *et al.*, (2024), o vermelho de congo é um corante azo amplamente utilizado em aplicações laboratoriais e na indústria têxtil devido à sua forte coloração vermelha e boa solubilidade em água. No entanto, ele é classificado como poluente perigoso, pois apresenta baixa biodegradabilidade, toxicidade para organismos aquáticos e potencial

mutagênico. Sua estrutura contém grupos azo ($-N=N-$) e grupos sulfonados que o tornam persistente no ambiente aquático, dificultando sua remoção por métodos convencionais de tratamento de efluentes.

2.2.3. CLASSIFICAÇÃO DOS CORANTES

A literatura sobre corantes têxteis sintéticos é complexa, pois um mesmo corante pode apresentar diferentes nomenclaturas (Guaratini; Zaroni, 2000). Isso ocorre porque os corantes podem ser classificados pela estrutura química, como azo, ou pelo tipo de fixação à fibra têxtil, como reativo, direto ou ácido. Ao mesmo tempo, é importante destacar que a estrutura química dos corantes é frequentemente composta por anéis aromáticos, grupos azo, aminas, grupos sulfônicos e até íons metálicos. Essa composição confere aos corantes grande estabilidade, dificultando sua degradação e favorecendo sua persistência no ambiente (Zaroni *et al.*, 2016).

Para a indústria têxtil, a classificação dos corantes ocorre quanto ao modo que eles são fixados ao tipo de fibra. As fibras se dividem em dois tipos: naturais que são oriundas de fontes vegetais, animais e minerais, e não-naturais. As fibras não naturais surgiram no século XVII com o objetivo de encontrar um substituto para a seda, e são classificadas em artificiais e sintéticas. A diferença entre elas está no processo de fabricação e na matéria-prima. As fibras artificiais são originadas do tratamento químico da celulose, tais como o acetato e a viscose, enquanto que as sintéticas são obtidas da indústria petroquímica, em que se destacam o nylon e o poliéster (Yusuf, 2017). Os corantes nessa categoria são classificados da seguinte forma:

Catiônico: a fixação do corante à fibra acontece por meio dos sítios catiônicos (positivos) do corante com os sítios aniônicos (negativos) da fibra, via interação iônica, interação de van der Waals ou pontes de hidrogênio. De maneira geral, o tingimento ocorre aplicando o ácido acético que melhora a fixação do corante à fibra (Oliveira *et al.*, 2013). O AM é exemplo de um corante catiônico e sua estrutura molecular pode ser observada na Figura 2.

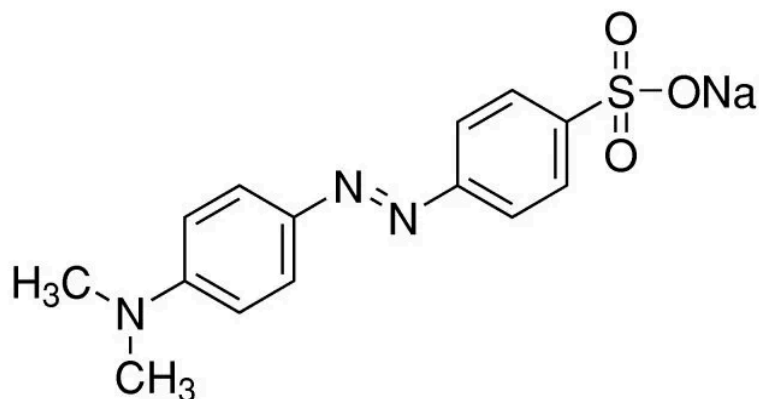
Figura 2. Estrutura e modelo para uma molécula de corante AM.



Fonte: Zhang, J. et al. (2011).

Diretos: nesta classe os corantes são solúveis em água e têm alto grau de afinidade com tecidos de algodão, seda, viscose e poliamida. O processo de tingimento desses corantes acontece por adsorção via interação de van der Waals em banhos neutros ou ligeiramente alcalinos com eletrólitos ou mordentes. A principal vantagem dessa classe é o alto grau de eficiência da sua aplicação, o que reduz o conteúdo nos efluentes do processo de tingimento. É possível observar na Figura 3 um exemplo de corante direto (Benkhaya *et al.*, 2021).

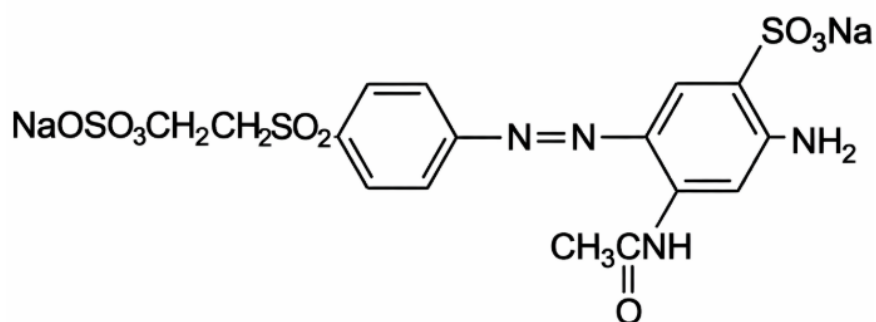
Figura 3. Estrutura molecular do corante alaranjado de metila contendo grupo diazo como cromóforos.



Fonte: Cadorin (2009).

- **Reativos:** os corantes desse grupo são assim chamados por conterem um grupo eletrofílico reativo capaz de formar ligações covalentes com as hidroxilas presentes nas fibras celulósicas, além dos aminos, hidroxilas e tióis das fibras proteicas sob a influência do calor e do pH. As reações químicas acontecem com a substituição do grupo nucleofílico pela hidroxila da celulose. A Figura 4 mostra a estrutura química do corante reativo amarelo ouro remazol (Benkhaya *et al.*, 2021).

Figura 4. Estrutura molecular do corante reativo amarelo ouro remazol.



Fonte: Barbosa, *et al* (2021).

2.2.4. CORANTE AZUL DE METILENO

O AM foi descoberto por Heinrich Caro em 1876, tendo aplicação como corante citológico e como indicador de oxi-redução. Atualmente possui aplicações como corante na indústria têxtil, em materiais como poliésteres e poliamidas (Costa, 2009). O AM ainda possui aplicações em outros setores, sendo usado como desinfetante, antisséptico, como traçador de águas contaminadas, em análises microbiológicas de bactérias no leite, além de análises de ácido ascórbico, peróxidos e detergentes.

O AM, nome comercial do cloreto trihidratado de 3,7-Bis(dimetilamino) fenazatiônio, é uma das substâncias mais utilizadas como corante pelas indústrias. Em razão dessa ampla aplicação, foi empregado neste trabalho como composto para avaliar a eficiência do óxido metálico, modificado, como fotocatalisador no processo de fotodegradação. O AM, além de apresentar um potencial cancerígeno para algumas espécies aquáticas, pode causar convulsões, irritação e sensibilidade da pele e taquicardia em seres humanos, sendo considerado um composto tóxico e biologicamente perigoso (Khan *et al.*, 2022). O AM é um azo corante o de caráter hidrofílico, heterocíclico aromático básico com peso molecular de $319,86 \text{ g mol}^{-1}$, catiônico e que apresenta fórmula molecular $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS}$, (Figura 2). É um composto carregado positivamente, formando uma solução estável em água em temperatura ambiente, isto é, ele se dissolve completamente em água e não forma precipitado. A solução mantém sua coloração azul intensa de forma consistente ao longo do tempo, sem degradação espontânea e sua estrutura química é resistente à hidrólise e à oxidação sob condições ambientais normais (Murugaanandham, 2006).

Os resíduos gerados desse corante são tóxicos à biota aquática, diminuindo a

concentração de oxigênio dissolvido e modificando as propriedades e características dos cursos de água. Já, como reportado por Lima *et al.*, (2007), o emprego do AM nas indústrias têxteis, é comum no processamento de poliésteres e nylon. De acordo com a Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – FISPQ – (2024), o aquecimento do AM pode gerar óxido de enxofre e óxido nítrico, além de causarem efeitos toxicológicos em organismos aquáticos e na qualidade da água. Uma forma de se acompanhar a degradação do AM, segundo Paulino *et al.*, (2015), consiste em verificar o decaimento da banda de absorção máxima desse corante em 665 nm, a qual está associada ao processo de N-desmetilação do grupo cromóforo da molécula. Complementarmente, Paulino et al. (2015) observaram uma remoção de cor de aproximadamente 96% na degradação do AM (10 mg L^{-1}) por meio do processo Fenton, atribuída à elevada capacidade oxidante do sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$. A reação entre o íon ferroso e o peróxido de hidrogênio gera radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), altamente reativos, que promovem a quebra dos grupos cromóforos do corante, resultando em intensa descoloração. Os autores indicam que as condições operacionais adotadas, como pH ácido e proporções adequadas dos reagentes, favoreceram a formação dessas espécies oxidantes. Ressalta-se que a elevada remoção de cor está associada principalmente à destruição dos cromóforos, não necessariamente à mineralização completa do corante.

Freitas (2018) desenvolveu um sistema eletroquímico multieletródos para estudar a degradação do corante AM por eletrólise sob plasma elétrico. A célula continha um cátodo e poderia conter até seis ânodos. Nesse sistema foi analisada a capacidade de produção de peróxido de hidrogênio no meio reacional, com acompanhamento por espectros de absorção molecular, juntamente com os valores de taxa de degradação. O processo realizado permitiu a remoção de cor e a degradação parcial do AM, alcançando uma taxa de aproximadamente 93,1%. Considerando a ampla aplicação do AM em diferentes setores industriais e os efeitos tóxicos que esse corante pode causar à biota aquática, torna-se imprescindível a adoção de métodos de tratamento adequados antes do seu lançamento em corpos receptores. Nesse contexto, Cahino et al. (2019) obtiveram uma eficiência de remoção de aproximadamente 93% do AM, na concentração de 20 mg L^{-1} , devido à elevada atividade fotocatalítica do material nanocompósito ZnO/CuO quando submetido à radiação solar. Os autores explicam que a combinação dos óxidos de zinco e cobre na forma de nanocompósito favorece a separação dos pares elétron-lacuna gerados pela excitação luminosa, reduzindo sua recombinação. Esse efeito aumenta a disponibilidade de espécies reativas, como radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e radicais superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$), responsáveis pela degradação das moléculas do

corante. Além disso, a absorção ampliada da radiação solar pelo sistema ZnO/CuO contribui para a maior eficiência do processo, promovendo a quebra das estruturas cromóforas do AM e, conseqüentemente, sua descoloração.

No mesmo período, Gaikwad *et al.*, (2019) investigaram ferritas do tipo $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Co}_{xx}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (com valores de x entre 0,0 e 0,5), sintetizadas pelo método sol-gel de autocombustão, utilizando ureia como agente combustível. A atividade fotocatalítica das ferritas Ni-Cu dopadas com Co^{2+} foi avaliada sob irradiação solar direta e sob luz visível, tendo como alvo a degradação do corante AM. Os resultados indicaram que o aumento do teor de Co^{2+} promoveu um acréscimo significativo na eficiência de degradação, tanto sob luz visível quanto sob luz solar. O melhor desempenho fotocatalítico sob luz solar, alcançando cerca de 91% de degradação do AM após 120 minutos, é explicado pelas propriedades magneto-estruturais das ferritas Ni-Cu substituídas por cobalto. Os autores demonstram que a substituição por íons Co^{2+} altera a estrutura cristalina e reduz a energia de *band gap* do material, possibilitando maior absorção da radiação solar. Essa absorção favorece a geração de pares elétron-lacuna e reduz sua recombinação, aumentando a formação de espécies reativas, como radicais hidroxila e superóxido, responsáveis pela degradação do corante. Além disso, a boa cristalinidade e a estabilidade estrutural do material contribuem para a eficiência do processo fotocatalítico sob irradiação solar. Lassoued *et al.*, (2020) usaram diferentes composições de ferritas de espinélio $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (x = 0; 0,2; 0,5; 0,8 e 1) na degradação do poluente orgânico AM por meio de atividade fotocatalítica sob irradiação de luz visível. O fotocatalisador ferrita de níquel obteve a maior taxa de degradação, 79% após 150 minutos, enquanto CoFe_2O_4 , $\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$, compostos de $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ produziram uma taxa de decomposição de 41, 52, 59 e 74%, respectivamente. Oliveira *et al.*, (2013) relataram a degradação do AM por meio do processo de fotocatalise após a adição do catalisador SnSrO_3 dopado com 1% mol de Ca, alcançando uma eficiência média de remoção de cor em torno de 90%. Os autores atribuem esse resultado às modificações estruturais promovidas pela dopagem com cálcio, que favorecem a formação de defeitos na rede cristalina e reduzem a recombinação dos pares elétron-lacuna gerados sob irradiação UV. Além disso, os procedimentos de lavagem, secagem e calcinação a 700 °C por 6 h contribuíram para o aumento da cristalinidade e da estabilidade do material, potencializando a geração de espécies reativas responsáveis pela degradação do corante.

Os trabalhos citados anteriormente, descrevem especificamente a degradação do AM, porém, diversos métodos físico-químicos têm sido aplicados e pesquisados, no intuito de

tratar os efluentes. Tais métodos são a floculação, oxidação química, fotoquímica, ozonização, filtração, troca iônica, irradiação e adsorção, entre outros (Hübner *et al.*, 2024).

2.3. A PROBLEMÁTICA DOS CORANTES NOS EFLUENTES

2.3.1. TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO CORANTES

Os efluentes provenientes das indústrias têxteis que utilizam corantes em seus processos produtivos apresentam alta carga poluidora e complexidade química. A remoção eficiente desses corantes é fundamental para evitar impactos ambientais severos, como contaminação de recursos hídricos e prejuízos à saúde pública. Embora existam vários processos de tratamento convencionais de tratamento de efluentes, nenhum é totalmente eficaz, devido ao caráter recalcitrante dos efluentes de alta coloração (Paździor *et al.*, 2019). Esses processos podem ser divididos em: biológicos, físicos e químicos.

Os processos biológicos se baseiam na nutrição de microrganismos que se proliferam na presença de resíduos, utilizando-os como fonte de carbono e nitrogênio. Esses são os processos de tratamento mais utilizados pelas indústrias, devido à possibilidade de tratar volumes elevados, a custos relativamente reduzidos. Um exemplo é o processo de lodos ativados. No entanto, ele é sensível à variação da concentração de poluente e não é eficaz contra substâncias tóxicas aos microrganismos. Portanto, o processo se mostra ineficaz para compostos recalcitrantes, limitando sua aplicação da técnica em sistemas com baixas concentrações de matérias orgânicas (Vianna *et al.*, 2008). Estudos mostram que, entre os processos biológicos, os fungos são os organismos mais apropriados para a remoção de corantes de efluentes têxteis por meio de mecanismos como biossorção, bioacumulação ou biodegradação (Khelifi *et al.*, 2009). A aplicação de fungos nesses processos pode ocorrer tanto na forma *in vivo*, quanto imobilizados.

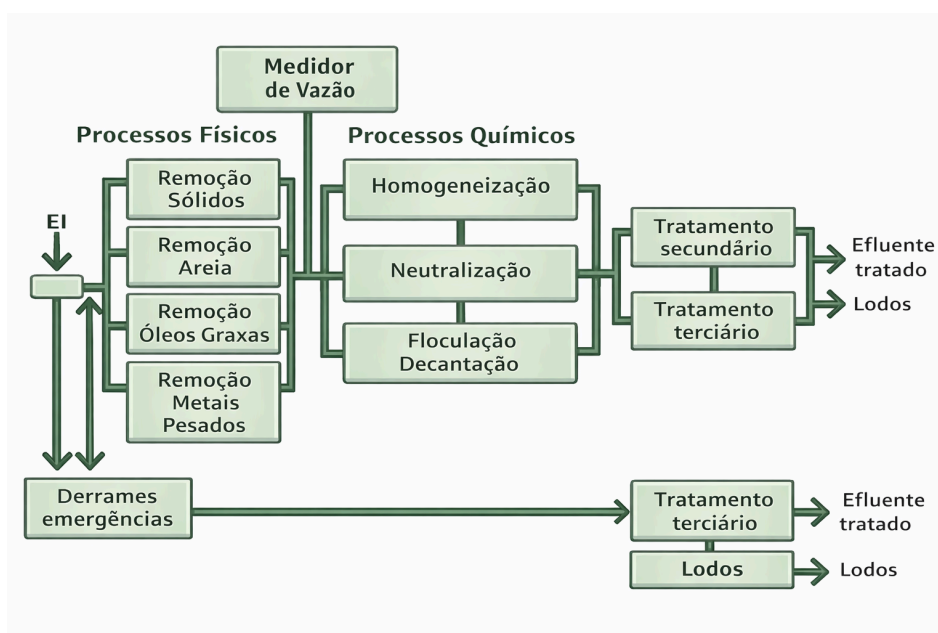
Os processos físicos consistem na retenção e na transferência dos poluentes para diferentes fases, como a adsorção em um sólido adsorvente. Como não há degradação das substâncias contaminantes, são necessárias etapas de pós-tratamento para a eliminação dos poluentes (Vianna *et al.*, 2008).

Os processos químicos envolvem a utilização de reagentes para promover a coagulação, a oxidação ou redução de poluentes. No entanto, métodos que utilizam cloro, não são mais recomendados no tratamento de efluentes, devido à possibilidade de aumento da toxicidade, pela formação de compostos organoclorados. Processos como precipitação química, extração líquido-líquido, floculação e osmose reversa apresentam boa eficiência na

descoloração de efluentes, mas necessitam de uma etapa de pós-tratamento para a degradação do poluente (Pera-titus *et al.*, 2004).

Os processos químicos têm sido considerados como uma forma alternativa e/ou complementar de tratamento, pois os outros processos descritos anteriormente não eliminam os resíduos indesejáveis ou possuem limitações que dependem do componente constituinte do efluente (Basha *et al.*, 2012). O fluxograma a seguir apresenta um esquema geral das etapas mais comuns no tratamento de efluentes contendo corantes, desde o pré-tratamento até a etapa final de disposição ou reuso.

Figura 5. Etapas de tratamento de efluentes.



Fonte: Compacta saneamento, (2025).

De modo geral, o tratamento de efluentes segue um fluxograma padronizado composto por etapas preliminares, primárias, secundárias e terciárias. No entanto, no caso específico dos corantes têxteis, nem todas essas etapas se mostram eficazes. O tratamento começa com operações preliminares, como gradeamento, peneiramento e sedimentação preliminar, que têm a função de remover sólidos grosseiros e materiais sedimentáveis. Embora sejam importantes para proteger as etapas seguintes, essas operações não são eficientes na remoção de corantes, pois eles permanecem dissolvidos na fase líquida do efluente. Essas etapas são eficazes apenas na remoção física de partículas, sem impacto significativo sobre compostos orgânicos

solúveis Oliveira *et al.*, (2013).

Em seguida, o tratamento primário, por meio da decantação, tem como objetivo principal reduzir os sólidos suspensos e parte da carga orgânica. Ainda assim, essa etapa não é capaz de remover os corantes, visto que estes não decantam nem se adsorvem naturalmente. Deste modo, o tratamento primário tem eficácia muito limitada na remoção de moléculas solúveis e estáveis como os corantes sintéticos.

O tratamento secundário, geralmente de natureza biológica, utiliza microrganismos para degradar a parte biodegradável (carga orgânica). Embora seja uma etapa essencial para a redução da DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio), apresenta baixa eficiência na remoção de corantes. Muitos corantes são tóxicos aos microrganismos empregados em sistemas de lodos ativados, reatores anaeróbios ou filtros biológicos, o que compromete a eficácia do processo. De acordo com Urban *et al.*, (2016), a complexidade estrutural dos corantes têxteis e sua resistência à biodegradação dificultam sua remoção por via biológica, exigindo alternativas mais robustas.

Na etapa terciária ou avançada do tratamento de efluentes, concentram-se as tecnologias mais eficazes para a remoção de corantes. Os processos oxidativos avançados, como a ozonização, o uso do peróxido de hidrogênio, a fotocatalise e o processo Fenton, são amplamente utilizados devido à sua capacidade de mineralizar compostos orgânicos complexos. Além disso, técnicas como a adsorção com carvão ativado, argilas modificadas e materiais nanoestruturados, bem como o uso de membranas (como a nanofiltração e a osmose reversa), têm se mostrado altamente eficientes na remoção de corantes recalcitrantes (Lopes *et al.*, 2019).

2.4. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos oxidativos avançados (POA) são tecnologias que geralmente utilizam um forte agente oxidante (O_3 , H_2O_2) na presença ou não de uma fonte de irradiação e/ou catalisadores (Fe, Mn, TiO_2), para gerar radicais livres $\bullet OH$ altamente reativos, capazes de mineralizar substâncias orgânicas refratárias, presentes nos efluentes industriais (Arslan-Alaton *et al.*, 2008). De acordo com Glaze, Kang e Chapin (1987), o sistema O_3/UV foi o primeiro POA a despertar grande interesse comercial, sendo utilizado pela Houston Research na década de 1970 para a oxidação de solventes organoclorados, pesticidas e cianetos. Posteriormente, surgiram os primeiros estudos que aplicaram o sistema O_3/H_2O_2 ao tratamento de efluentes, por Nakayama *et al.* (1979) apud Glaze; Kang; Chapin, 1987 e por

Hango, Bollyky e Doane (1981, apud Glaze; Kang; Chapin, 1987). Enquanto que, para tratamento de água potável, houve investigações por parte de Bollyky (1987 apud Glaze; Kang; Chapin, 1987), Brunet, Dore e Bourbigot (1984 apud Glaze; Kang; Chapin, 1987) e Duguet *et al.*, (1985 apud Glaze; Kang; Chapin, 1987). A partir disso, progressos foram sendo feitos sobre os POAs ao longo das últimas décadas até os dias atuais.

Basicamente, os POAs podem ser divididos entre sistemas catalíticos homogêneos ou heterogêneos (Tabela 1), com ou sem irradiação externa (UV, luz branca ou solar) (Souza, 2010).

Tabela 1 - Tipos de processos oxidativos avançados.

Presença de Irradiação	Sistema Homogêneo	Sistema Heterogêneo
Sim	O ₃ /UV H ₂ O ₂ /UV O ₃ / H ₂ O ₂ /UV Foto-fenton	Fotocatálise heterogênea (catalisador/O ₂ /irradiação)
Não	O ₃ /HO [•] O ₃ / H ₂ O ₂ Reativo Fenton	O ₃ /Catalisador

Fonte: Souza (2010).

A indústria têxtil tem tratado em larga escala seus efluentes líquidos com POAs, tanto homogêneos quanto heterogêneos (Banat et al., 1996; Benkhaya et al., 2021; Khan et al., 2022). Essa a escolha se deve às principais vantagens dos processos de tratamento oxidativos:

- transforma o contaminante quimicamente, ao invés de somente mudá-lo de fase.
- é possível a mineralização completa (destruição) do contaminante.
- não são gerados lodos que requeiram um processo de disposição.
- destroem contaminantes recalcitrantes que resistem a outros métodos de tratamento, principalmente aos métodos biológicos.
- tratam efluentes contendo baixa concentração de contaminantes (por exemplo, a nível de $\mu\text{g L}^{-1}$)
- caso sejam formados subprodutos, estes são de baixa concentração.
- geralmente melhoram a qualidade das propriedades organolépticas da água tratada.
- permitem a transformação de contaminantes recalcitrantes em compostos que

demandam métodos mais econômicos de tratamento como o biológico, por exemplo.

2.5. A FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA E SEUS FUNDAMENTOS.

2.5.1. SEMICONDUTORES

Por possuírem propriedades intermediárias entre os metais e os não metais, os semicondutores vêm crescendo cada vez mais sendo estudados e são essenciais para aplicações e avanços tecnológicos. Eles são responsáveis pelo surgimento dos transistores, diodos e circuitos integrados, e também estão presentes em pesquisas no ramo da biotecnologia com desenvolvimento de medicamentos e cosméticos e, ainda, em estudos de fotocatalise (Hosseinpour, 2025).

Nos semicondutores, a distribuição dos elétrons em um arranjo estrutural organizado de longo alcance, origina a formação de bandas de energia, nas quais é possível encontrar os elétrons. Essas bandas de energia são denominadas de banda de valência, que pode estar totalmente ocupada (em baixas temperaturas e não possuem defeito), enquanto banda de condução, que pode estar parcialmente ocupada, dependendo da energia dos elétrons para preenchê-la (Clemente, *et al.*, 2024).

A banda de condução é a responsável pelo transporte eletrônico por elétrons, enquanto a banda de valência é responsável pelo transporte eletrônico por sítios ausentes de elétrons, denominados “buracos”. As duas bandas são separadas por uma faixa de energia, na qual não há ocupação de elétrons, no caso de um cristal semicondutor perfeito. Essa região de ocupação proibida é denominada de “*band gap*” ou simplesmente “*gap*”. Sendo assim, o *gap* passa a ser uma separação em energia entre os estados ocupados de mais alta energia da banda de valência e os estados de mais baixa energia da banda de condução (o tamanho do *gap* está na faixa de 1 a 4 eV (Nogueira, 1998; Lee *et al.*, 2014; Marques, 2017)). É importante mencionar que o valor do *gap* determina a faixa da radiação eletromagnética que pode ser absorvida pelo semicondutor, uma vez que apenas fótons com energia igual ou superior ao *gap* são capazes de promover transições eletrônicas da banda de valência para a banda de condução, resultando na geração de pares elétrons-buraco.

2.5.2. PRINCÍPIO DE FOTOCATÁLISE

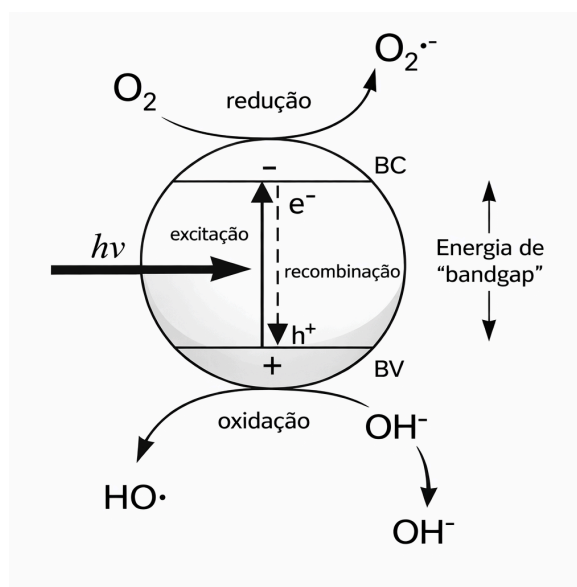
A fotocatalise heterogênea surgiu na década de 1970, quando começaram a ser desenvolvidas pesquisas em células fotoeletroquímicas com o objetivo de produzir

combustíveis a partir de materiais baratos, visando transformar energia solar em química (Nogueira; Jardim, 1998). Em 1972, Fujishima e Honda descreveram a oxidação da água em suspensão de TiO_2 irradiada em uma célula fotoeletroquímica, que gerou hidrogênio e oxigênio (Honda, 1972). A partir de então, muitas pesquisas vêm sendo realizadas para entender e melhorar os processos fotocatalíticos que envolvem a oxidação da água e de íons inorgânicos.

A possibilidade de aplicar a fotocatalise à descontaminação foi explorada pela primeira vez no trabalho de Pruden *et al.*, (1983), onde foi demonstrada a total mineralização de tricloroetileno para íons inorgânicos durante iluminação de suspensão de TiO_2 . Desde então, a fotocatalise heterogênea tem atraído interesse de diversos grupos de pesquisa no mundo, em função de seu potencial de aplicação como método de destruição de poluentes.

A fotocatalise baseia-se na utilização de um semicondutor (SC) capaz de ser excitado por meio de luz artificial, por exemplo, lâmpadas UVA, fluorescente ou solares. A absorção de um fóton com energia superior à energia do “band gap” resulta no “salto” de elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), gerando elétrons na BC e uma lacuna na BV (Nogueira, 1998).

Figura 6. Ilustração de processo fotocatalítico.



Fonte/Adaptado: Nogueira (1998).

O par de lacuna/elétron é gerado por irradiação luminosa em um determinado comprimento de onda específico. A maioria dos semicondutores é constituído por sólidos, de

modo que suas cargas do par elétron/lacuna podem migrar para a superfície da partícula e produzir sítios oxidantes e redutores (Marques, 2017). Essas lacunas apresentam potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 V medidos contra um eletrodo saturado, embora isso varie de acordo com o semicondutor. No entanto, a eficiência do processo fotocatalítico depende da concorrência entre o processo de retirada do elétron da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna (Marques, 2017), conforme apresentado na Figura 6. O potencial gerado pelas lacunas entre a banda de valência e a banda de condução é o responsável pela geração dos radicais hidroxila a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais podem subsequentemente oxidar o contaminante orgânico. (Piras *et al.*, 2022)..

O comportamento fotocatalítico pode ser compreendido por meio de dois possíveis mecanismos de fotodegradação: o direto e o indireto, ambos capazes de oxidar substâncias nocivas até sua degradação completa ou parcial. No processo direto, há transferência de carga diretamente do fotocatalisador para a molécula do poluente, devido sua adsorção na superfície por meio do aprisionamento do buraco. No processo indireto, as cargas fotogeradas são transferidas para o meio, levando a formação de espécies reativas, tais como $\bullet\text{O}_2^-$, H_2O_2 e $\bullet\text{OH}$, as quais reagem posteriormente com a molécula de interesse (Honorio, 2018). O radical hidroxila apresenta o segundo maior potencial redox conhecido, aproximadamente 2,80 V, a temperatura de 25 °C (Teixeira, 2004).

Na fotocatalise heterogênea, o oxigênio é um constituinte importante para a reação. Os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e superóxidos ($\bullet\text{O}_2^-$) são as espécies oxidantes primárias no processo de oxidação fotocatalítica (Sauer, 2006). Os peróxidos iniciam reações oxidativas de degradação, produzindo compostos intermediários e finais, podendo resultar na completa mineralização a CO_2 e H_2O .

2.5.2.1. VANTAGENS E DESVANTAGENS DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A fotocatalise heterogênea apresenta algumas vantagens potenciais sobre os métodos tradicionais que incluem:

- I. Ampla faixa de compostos orgânicos que podem ser mineralizados;
- II. Possibilidade da não utilização de receptores adicionais de elétrons;
- III. Reuso do catalisador ou uso do mesmo imobilizado;
- IV. Emprego da radiação solar como fonte de luz para ativar o catalisador.

O principal problema para a implantação industrial dos processos fotocatalíticos para

tratamento de efluentes é a necessidade de otimização de reatores em escala industrial por causa da separação do fotocatalisador do meio reacional (Davis *et al.*, 1990).

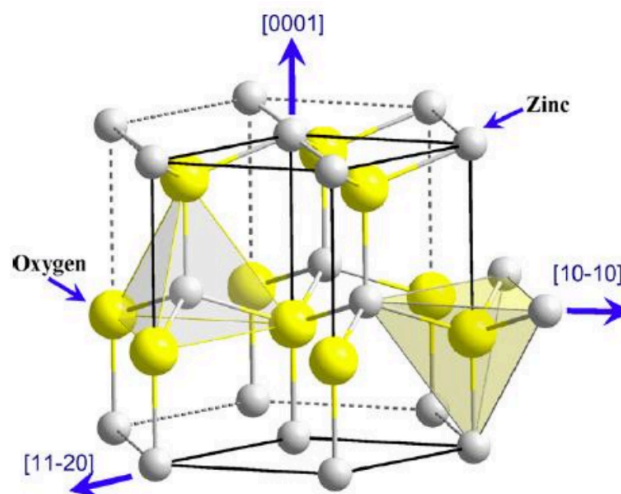
2.6. ÓXIDO DE ZINCO

2.6.1. ESTRUTURA DE CRISTAL E SUPERFÍCIE

O ZnO é um semicondutor formado por elementos dos grupos 12 (zinco) e 16 (oxigênio) da tabela periódica, podendo apresentar três diferentes estruturas cristalinas. A cúbica do tipo sal-gema (tipo NaCl) se forma sob pressões elevadas (entre 9,0 a 13,8 GPa), a cúbica do tipo blenda de zinco, que pode ser estabilizada por crescimento epitaxial em substratos com estrutura cúbica; e hexagonal do tipo Wurtzita, que é a fase termodinamicamente mais estável em condições ambiente (Duzynska, 2012).

O óxido de zinco é um semicondutor intrínseco do tipo n, encontrado naturalmente no mineral chamado zincita. Ele pertence à classe dos óxidos condutores transparentes (OCT), sendo altamente transparente à luz visível e eletricamente condutor (Janotti *et al.*, 2009). Em sua forma comercial, apresenta-se como um pó branco, amorfo, com densidade igual a 5,6 g cm⁻³. O óxido de zinco apresenta *band gap* direto de 3,37 eV, alta energia de ligação de excitação (60 meV) e boa mobilidade eletrônica, se decompõe à pressão atmosférica em temperaturas superiores a 2070 K, apresentando atividades óptica, elétrica, física e mecânica (Wang, 1987). É um material de fácil cristalização e quando está na forma de nanopartículas apresenta algumas mudanças em suas propriedades, tais como, área superficial e estrutural (Chiang, 2011). A estrutura cristalina na forma hexagonal (do tipo wurtzita) apresenta parâmetros de rede: $a \approx 0,325$ nm e $c \approx 0,521$ nm (Gao et al., 2004), sendo que esses parâmetros variam a depender das condições de preparo do ZnO. Essa estrutura é constituída por átomos de zinco (Zn^{2+}) e oxigênio (O^{2-}) coordenados tetraedricamente e dispostos alternadamente, camada por camada, ao longo do eixo c, apresentando superfícies polares com cargas iguais e opostas de +(0001) para Zn^{2+} e -(0001) para O^{2-} (Figura 7).

Figura 7. Estrutura cristalina da forma wurtzita do ZnO.



Fonte: Gao et al., (2004).

2.6.2. APLICAÇÃO DE ZnO

O ZnO é usado em uma ampla variedade de campos de aplicação como: medicina (Zhang *et al.*, 2013), materiais antimicrobianos (Kahouli *et al.*, 2015), fotocatalise (Puneetha *et al.*, 2021), cosméticos (Prasad *et al.*, 2020), fotoprotetores, fotodetector, biomedicina e células solares (Erhardt et al., 2018; Barbosa *et al.*, 2020).

2.6.3. NANOPARTÍCULAS DE ZnO

A introdução da nanotecnologia em materiais possibilita melhorar propriedades com base em características específicas, como área superficial, tamanho de partícula, distribuição e morfologia. Uma ampla variedade de morfologias de nanopartículas de ZnO, já foram preparadas como nanotubos (Rusdi *et al.*, 2011), nanofolhas tetrápodes e estruturas semelhantes à flores, nanofibras, nanobastões, estrelas e nanofios (Khudiar *et al.*, 2021).

2.6.4. METODOLOGIAS USUAIS PARA A OBTENÇÃO DO ZnO

Existem diferentes rotas de síntese de pós cerâmicos, e a importância de cada uma delas está nas propriedades físicas e estruturais desejadas, sendo alcançadas a depender do método de síntese utilizado. Os métodos mais conhecidos são: hidrotérmico, eletroquímico, solvotérmico, sonoquímica, deposição de vapor, coprecipitação, microemulsão, sol-gel, método dos precursores poliméricos, *spray-drying*, *spray-pyrolysis*, entre outros (Ramajo *et al.*, 2025; Baig, *et al.*, 2025).

Neste trabalho, foi utilizado o método hidrotérmico, pois apresenta as seguintes

vantagens: simplicidade simples e baixo custo, tempo curto de processamento, baixa temperatura de síntese, e a possibilidade de controlar o tamanho e a morfologia dos materiais de interesse (Khudiar et al., 2021). O método hidrotérmico abriu novos caminhos para a síntese de materiais nanoestruturados com diferentes morfologias. Por meio dele, é possível um controle preciso ao variar os parâmetros reacionais, como pH, meio reacional (ácido, base, oxidantes, solvente orgânico), temperatura e tempo de reação, para alcançar tamanho e formato desejados da estrutura.

2.6.4.1. SÍNTESE HIDROTÉRMICA

Essa técnica envolve a formação e crescimento de cristais que utilizam normalmente ambientes fechados como autoclaves e reatores sob pressão, onde uma solução aquosa é aquecida acima de sua temperatura de ebulição (Huaiyong *et al.*, 2006). Essas condições podem acarretar processos de dissolução e recristalização de materiais que são pouco solúveis em condições normais, possibilitando o controle nas etapas de nucleação, crescimento e aumento de cristalinidade para obter os materiais com propriedades adequadas para a aplicação almejada (Qin *et al.*, 2016).

Essa metodologia, apresenta algumas vantagens como: (i) o elevado grau de homogeneidade; (ii) temperaturas e pressões de síntese mais amenas; (iii) processo realizado em única etapa reacional; (iv) eliminação de procedimentos de calcinação; (v) o principal controle da morfologia do material; (vi) maior cristalinidade; (vii) facilidade de aplicação em escala industrial; (viii) os produtos não necessitam de um tratamento térmico posterior; e (ix) apresentam baixo custo (Khudiar et al., 2021).

Para obter compostos nanoestruturados de forma controlada, como supracitado, é essencial ter um controle preciso das condições de síntese hidrotérmica, tais como, temperatura, tempo de reação, tipo de solvente utilizado e a concentração da base, razão sólido/líquido (Piras *et al.*, 2022). Existem diversos relatos e propostas de síntese de nanopartículas de ZnO por meio do processo hidrotérmico. Por exemplo, Zhu *et al.*, (2014) prepararam ZnO pelo método hidrotérmico assistido por ácido tartárico. Primeiramente, cloreto de zinco ($ZnCl_2$), hidróxido de sódio (NaOH) e diferentes quantidades de ácido tartárico ($COOH(CHOH)_2COOH$, $C_4H_6O_6$) foram misturados em água deionizada sob agitação contínua. Por seguinte, as soluções foram transferidas para autoclaves de aço inoxidável revestidas com Teflon. As autoclaves foram lacradas e mantidas a 120 °C por 12 h. Por fim, os precipitados foram coletados, lavados com etanol e água destilada e secos em

atmosfera de ar a 60 °C por 4 h. Todas as amostras crescidas foram recozidas em ar a 200 °C por 4 h. Foram obtidas partículas de ZnO com diâmetro e comprimento médios de 0,21 e 2,5 µm.

Xu *et al.*, (2016) sintetizaram ZnO pelo método hidrotérmico. Inicialmente foram misturados acetato de zinco ($\text{ZnC}_4\text{H}_6\text{O}_4$) com citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) sob agitação até que a solução se tornasse límpida. Em seguida, hidróxido de sódio (NaOH) foi adicionado à mistura sob agitação vigorosa. Posteriormente, a mistura foi transferida para uma autoclave de aço inoxidável de Teflon e aquecida a 120 °C por 8 h. Após resfriamento à temperatura ambiente, o precipitado foi separado da solução por centrifugação, lavado várias vezes com água destilada e etanol absoluto e seco a 60 °C por 2 h em atmosfera de ar. Foram obtidas estruturas em forma de esfera com tamanhos em torno de 3 µm formadas por nanofolhas de cerca de 20 nm de espessura e 1 µm de largura.

No trabalho de Ning *et al.*, (2019), foram adicionados $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e ureia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) em um solução (água + glicerol). Esta solução foi agitada magneticamente à temperatura ambiente por um intervalo de 30 minutos, e em sequência, transferida para uma autoclave a 120 °C, durante um período de 7 horas. Realizou-se o processo de calcinação em uma mufla em altas temperaturas (500 °C) por 3 horas, obtendo-se altos rendimentos de nanoestruturas de ZnO com morfologia de flor, com elevada área de superfície e pequeno tamanho de partículas. Esse material apresentou elevada atividade fotocatalítica, as quais foram relevantes para a degradação de poluentes orgânicos.

Outro trabalho foi desenvolvido em nosso grupo de pesquisa, onde Bernardi *et al.*, (2023) sintetizou o óxido de zinco puro adaptando a metodologia descrita por Cheng e Samulski (2004). O precursor de Zn usado foi o acetato de zinco dihidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e o agente mineralizante foi o NaOH, ambos em soluções de etanol, com concentração de 0,1 e 0,5 mol L⁻¹, respectivamente. Preparou-se 25 mL de solução de acetato de zinco e 50 mL de solução de hidróxido de sódio. As soluções foram submetidas ao banho ultrassônico até completa dissolução dos sólidos. A solução de hidróxido de sódio foi adicionada cuidadosamente sobre a solução de acetato de zinco sob agitação magnética constante por 20 minutos e com uma fita de pH verificou-se o pH da solução, equivalente a 13. A solução resultante foi transferida para um reator de politetrafluoretileno (Teflon), que foi inserido em uma autoclave de aço inoxidável. A autoclave foi aquecida a 180 °C por 55 horas em um forno do tipo mufla. Após atingir a temperatura ambiente, retirou-se a autoclave do forno e o pó em suspensão produzido foi lavado com água destilada e etanol e calcinado a

400 °C por 2 h para remoção de toda a matéria orgânica.

2.6.5. ÓXIDO DE ZINCO COMO FOTOCATALISADOR

O ZnO é utilizado como fotocatalisador devido à estrutura eletrônica desse material, que apresenta a característica de uma banda de valência preenchida e uma banda de condução vazia quando está no estado fundamental (Giraldi *et al.*, 2016). O ZnO é um dos materiais mais importantes de uso industrial, devido à série de propriedades físico-químicas importantes.

Em seu artigo, Mayrinck *et al.*, (2014) aponta que o óxido de zinco foi usado, tradicionalmente, nas indústrias de borracha e adesivos. Assim, a indústria química abriu, nas décadas passadas, novos mercados para este material, como na produção de catalisadores, pigmentos, material antibiótico, absorvedor de energia, cerâmicas avançadas, etc. Em razão do forte apelo ambiental, os óxidos metálicos estão sendo bastante empregados na área de fotocatalise.

O modo como o ZnO se comporta em inúmeras morfologias vem sendo estudado, como por exemplo, nanodisco, nanotubo, nanofios, nanoplacas, entre outras estruturas hierárquicas. O baixo custo, baixa toxicidade, alta disponibilidade, alta capacidade oxidativa, largura de banda proibida na região do UV ou do visível do espectro eletromagnético, e as estabilidades físicas e químicas são algumas das características cobijadas desses materiais. Pelo fato de nanoestruturas de ZnO terem habilidades favoráveis ao processo fotocatalítico, como degradar vários poluentes ambientais, estes vem se destacando como alternativa de fotocatalisador (Mayrinck *et al.*, 2014).

Neste trabalho, a escolha do ZnO como material de estudo fundamenta-se em propriedades físico-químicas amplamente discutidas na literatura, especialmente quando comparadas ao TiO₂ comercial, frequentemente utilizado como material de referência em aplicações fotocatalíticas. Ambos são semicondutores de *gap* largo, sendo que o TiO₂ na fase anatase apresenta *gap* de banda de aproximadamente 3,2 eV, enquanto o ZnO apresenta 3,37 eV, com transição eletrônica direta. Essa característica do ZnO favorece uma absorção óptica mais intensa na região do ultravioleta ($\lambda < 380$ nm), podendo resultar em elevada geração de pares elétron-buraco sob irradiação UV (Wang, 1987; Gao *et al.*, 2004; Foggi *et al.*, 2017).

No que se refere ao custo dos materiais, observa-se diferença significativa entre o ZnO e o TiO₂ comercial quando considerados produtos de grau laboratorial disponíveis no mercado brasileiro. O óxido de zinco (ZnO) grau analítico (PA), com pureza $\geq 99\%$, pode ser

encontrado por aproximadamente R\$ 118,90 por 1 kg, o que corresponde a cerca de R\$ 11,89 por 100 g, quando proporcionalizado. Esse valor evidencia o baixo custo relativo do ZnO frente a diversos reagentes químicos de alta pureza utilizados em aplicações laboratoriais e ambientais (Ludwig Biotecnologia Ltda, 2026)..

Por outro lado, o TiO₂ na fase anatase, grau nanométrico e com controle de pureza e tamanho de partícula, pode apresentar valores significativamente superiores, atingindo aproximadamente R\$ 493,31 por 228 g, o que equivale a cerca de R\$ 216,31 por 100 g. Esse custo mais elevado está associado ao controle de fase cristalina, área superficial específica e características estruturais que tornam o material adequado para aplicações fotocatalíticas de maior desempenho (MarkNature, 2026).

Portanto, além de apresentar propriedades ópticas e estruturais comparáveis ao TiO₂, o ZnO destaca-se por seu menor custo relativo e facilidade de obtenção, fatores que justificam sua escolha neste estudo, especialmente quando se considera a viabilidade de aplicação em maior escala.

2.7. MODIFICAÇÃO COM LÍQUIDO IÔNICO

A primeira geração de líquidos iônicos, proposta no início da década de 1970 e meados de 1980, apresenta uma gama de possíveis compostos constituídos, em geral, por um cátion orgânico e um ânion inorgânico. Possuem aplicações industriais relevantes como: dispositivos eletroquímicos, capacitores, solventes em síntese orgânica, aditivos em lubrificantes, entre outros. Suas propriedades físicas, como viscosidade, condutividade e densidade, têm sido alvo de investigação para ampliar sua gama de aplicações (Barone, 2011).

Para o desenvolvimento de novos processos que utilizem os líquidos iônicos, é de fundamental importância o conhecimento das propriedades físico-químicas desses compostos. Dentre as quais pode-se citar a massa específica, a viscosidade, as propriedades críticas, a condutividade térmica, a tensão superficial, o calor específico e as temperaturas de fusão e de decomposição térmica (Barone, 2011). Os líquidos iônicos (LI) consistem em uma classe de solventes com propriedades ajustáveis e têm sido amplamente utilizados como substituto “verde” para solventes orgânicos tóxicos, perigosos, inflamáveis e altamente voláteis (Azevedo et al, 2013). De fato, as potenciais aplicações técnicas e comerciais de LIs estão principalmente ligadas às suas propriedades físico-químicas únicas, como baixa pressão de vapor, múltiplas interações de solvatação com compostos orgânicos e inorgânicos, (Azevedo, et al., 2013) excelente estabilidade química e térmica, relativa condutividade iônica e ampla

janela eletroquímica. Já, Barnoud *et al.*, (2014), relata da alteração das propriedades dos LI como viscosidade, hidrofobicidade, densidade e solubilidade podem ser ajustadas, escolhendo diferentes combinações de cátions e ânions, para adequar o LI a exigências específicas. Tais características conferem aos LI a capacidade de serem moldáveis, com potenciais aplicações científicas e tecnológicas.

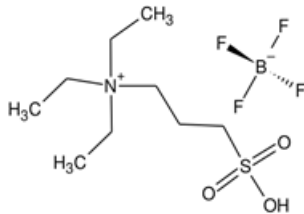
Botton (2007), utilizou LIs, como o tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio [BMIM][BF₄] e o hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio [BMIM][PF₆], como eletrólitos em diferentes sistemas eletroquímicos. Em seus estudos, verificou-se que, na eletrólise da água, um sistema operando à temperatura ambiente com eletrodos de aço carbono apresentou desempenho superior ao eletrodo de platina (Pt), produzindo hidrogênio de alta pureza. Além disso, mostrou que os líquidos iônicos podem ser utilizados como eletrólitos em células a combustível, alcançando eficiência de até 67 % ao operar com hidrogênio e ar à temperatura ambiente. Esses resultados indicam que os LIs possuem grande potencial para a produção de hidrogênio e para a geração de energia elétrica em condições relativamente simples e ambientalmente amigáveis.

Liu *et al.*, (2023) realizaram uma análise detalhada sobre o papel dos líquidos iônicos (LIs) no suporte à produção, armazenamento e utilização de hidrogênio, destacando-os como componentes essenciais para tecnologias de energia limpa. Relataram que os LIs apresentam potencial devido aos seus grupos funcionais ajustáveis, baixa pressão de vapor e estruturas estáveis, atuando como aditivos, solventes e materiais de transferência de carga. Os LIs têm demonstrado eficácia na produção de catalisadores sólidos com propriedades controláveis, na modificação de catalisadores sólidos com estruturas eletrônicas e geométricas modificadas, além de servirem como eletrólitos e meios de armazenamento de hidrogênio.

O nosso grupo de pesquisa (GRIMAF - Grupo Interdisciplinar em Materiais Avançados e Funcionais) vem usando os LIs como modificadores da morfologia dos óxidos metálicos. Por exemplo, no estudo desenvolvido por Arguello *et al.*, (2019), o óxido de zinco (ZnO) foi modificado com líquidos iônicos visando melhorar suas propriedades estruturais e seu desempenho em células fotoeletroquímicas. Para isso, foram utilizados o tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio [BMIM][BF₄] e o tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propanossulfônico [TEA-PS][BF₄]. Os resultados mostraram que a adição desses líquidos iônicos promoveu aumento da microdeformação, redução do tamanho dos cristalitos e melhora na isotropia em comparação ao ZnO puro. As análises morfológicas evidenciaram que os filmes apresentaram porosidade variada, entre 16 e 500 nm. Quando

aplicados como fotoeletrodos em células fotoeletroquímicas, os filmes exibiram desempenho superior. Com [BMIM][BF₄], a eficiência de fotocorrente alcançou 0,71%, enquanto com [TEA-PS][BF₄] atingiu 1,02%, o que representa um aumento de até 78% na eficiência de fotoconversão em relação ao ZnO sem aditivos. Dessa forma, Arguello *et al.*, (2019), demonstrou que a modificação do ZnO com líquidos iônicos constitui uma estratégia eficaz para otimizar suas propriedades estruturais e ampliar seu potencial em aplicações fotoeletroquímicas. Ainda de acordo com Arguello *et al.*, (2019), o [TEA-PS][BF₄] é um LI viscoso branco, amplamente estudado devido ao seu potencial como modificador de nanoestruturas e em aplicações eletroquímicas. Suas principais propriedades físico-químicas, bem como a representação esquemática de sua estrutura molecular, encontram-se descritas na Tabela 2.

Tabela 2: Características e estrutura do líquido iônico [TEA-PS][BF₄]

Característica	[TEA-PS][BF ₄]
Estrutura Molecular	
Densidade 10-3 (kg.m-3)	1,07
Tensão superficial (mN.m-1)	N.D
Viscosidade (cP)	3,05
Índice refrativo	N.D
Condutância específica (S.m-1)	2,42
Limite catódico (V)	-3,6(i) vs Pt (EQRE)
Limite anódico (V) e Janela eletroquímica	N.D

Fonte: Fiegenbaum (2014)

Bernardi *et al.*, (2023), reporta no seu trabalho a síntese de ZnO usando o líquido iônico [TEA-PS][BF₄], no qual três amostras foram preparadas a partir de acetato de zinco (Zn(C₂H₃O₂)₂) contendo 0, 5 e 15% m/m de LI. Os resultados evidenciaram que a presença do LI na solução precursora alterou a morfologia das nanoestruturas, promovendo a transição de característica morfológica alongada para “esféricas”, promovendo uma mudança na porosidade média dos filmes analisados. Essas mudanças morfológicas/estruturais resultaram em melhor desempenho fotoeletroquímico, com destaque para os fotoânodos contendo 5,0%

m/m de LI, que apresentaram maior eficiência de conversão de energia devido ao aumento da resistência à transferência de carga na interface ZnO/eletrólito.

No trabalho de Moussa (2025), foi investigada a eletrodeposição de dióxido de manganês (MnO_2) sobre substratos de espuma de níquel, com foco na influência de aditivos à base de líquidos iônicos sobre a morfologia dos filmes e seu desempenho eletroquímico em supercapacitores. O MnO_2 foi depositado por cronoamperometria a partir de solução aquosa de acetato de manganês e sulfato de sódio, em diferentes tempos de deposição (60–300 s). Dois líquidos iônicos foram avaliados: $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ e $[\text{TEA-PS}][\text{BF}_4]$. A adição de $[\text{TEA-PS}][\text{BF}_4]$ não promoveu melhorias no desempenho eletroquímico, enquanto a incorporação de $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$, especialmente na concentração de 5,0% m/m, resultou em modificações estruturais significativas, atribuídas às interações entre o cátion imidazólio e as superfícies de MnO_2 . Os testes eletroquímicos mostraram um aumento da capacitância específica em relação ao eletrodo não modificado. Além disso, a análise do gráfico de Ragone confirmou melhores densidades de energia e potência.

2.8.1. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

As propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos são diretamente influenciadas pelas escolhas dos cátions e dos ânions que os constituem, o que justifica a classificação desses compostos como altamente ajustáveis. Em outras palavras, é possível manipular as características físico-químicas desses compostos de forma a adequá-los para aplicações específicas por meio de diferentes seleções das cadeias dos cátions e dos ânions. (Paduszyński, *et al.*, 2012).

2.9. ESTUDO DOS PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM A FOTOCATÁLISE

A fim de melhorar o desempenho das nanopartículas sintetizadas de ZnO, foi realizado um estudo prévio na literatura das melhores condições para a fotodegradação do corante AM no que diz respeito à fotocatalise utilizando nanopartículas de ZnO. Essas condições incluem: concentração inicial do corante, massa do fotocatalisador e pH.

2.9.1. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DO CORANTE

A quantidade inicial de corante, no meio aquoso, pode influenciar a sua taxa de degradação, pois soluções de corantes com alta concentração absorvem parte da luz. Porém,

apenas uma parte da luz é usada no processo fotocatalítico, reduzindo o caminho livre dos fótons que entram na solução. Isso resulta em uma diminuição na produção de $\bullet\text{OH}$, ou seja, a maior remoção de corante é favorecida quando sua concentração é baixa (Chekir *et al.*, 2016).

Várias concentrações de AM são apresentadas na literatura para degradação fotocatalítica deste corante. Por exemplo, Praveen Kumar *et al.*, (2023) e Modi *et al.*, (2023) utilizaram, respectivamente, soluções com concentrações iniciais de 5 mg L⁻¹ e 10, 25 e 50 mg L⁻¹ de AM em seus experimentos. No primeiro estudo, Praveen Kumar *et al.* investigaram a atividade fotocatalítica de um hidrogel à base de nanopartículas de CeO₂ com óxido de grafeno (GO), obtendo 100 % de degradação do corante em 90 minutos com 10 mg L⁻¹, sob luz UVA. Por outro lado, Modi *et al.* (2023), utilizaram um nanocompósito de ZnO/caulim e mostraram que, apesar de também alcançar 96 % de remoção em 120 minutos com 10 mg L⁻¹, o aumento da concentração para 25 e 50 mg L⁻¹ reduziu a eficiência para cerca de 58 e 23 %, respectivamente. Assim, esses trabalhos demonstram que a concentração inicial do corante tem influência direta na eficiência da fotodegradação, sendo que concentrações maiores tendem a dificultar o processo por saturação da superfície do catalisador e pelo bloqueio da radiação UV (efeito de sombreamento). Aliado a isso, a concentração usada neste trabalho foi a de 10 mg L⁻¹, a mesma relatada por Kumar e *et al.* (2023).

2.9.2. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO CATALISADOR

Mohammadzadeh Kakhki; Tayebee; Ahsan (2017) destacam que a quantidade do fotocatalisador pode influenciar a degradação do corante AM, sendo que o excesso de dosagem pode levar ao aumento do efeito de dispersão da luz. Isso diminui a quantidade de luz que chega às nanopartículas, apontando uma massa ideal em torno de 0,05 g, o que proporciona um número ideal de sítios ativos na superfície do catalisador e da penetração de luz em suspensão. A literatura apresenta outros trabalhos que utilizaram essa massa de fotocatalisador em seus processos fotocatalíticos do corante AM (Zhang *et al.*, 2011, Mohorana, 2021).

2.9.3. INFLUÊNCIA DO pH

O pH é um parâmetro importante que afeta o estado de ionização do poluente, bem como as propriedades de superfície dos semicondutores utilizados no sistema. É visto que a maioria dos fotocatalisadores são de óxido de metal, desse modo o pH influencia a propriedade de carga superficial dos semicondutores, afetando a eficiência da remoção do

poluente estudado (Balakumara, et al, 2016).

Alkaim *et al.*, (2014) mostraram que um pH acima de 8 favorece a degradação do corante AM por partículas de ZnO, enquanto um pH baixo ou neutro favorece a decomposição de ZnO a Zn^{2+} . Assim, a produção eficiente de radicais hidroxilas ($\bullet OH$) ocorre em soluções alcalinas, nas quais os buracos sob luz UV apresentam um alto potencial oxidativo, podendo interagir diretamente com o corante ou reagir com as OH^- do meio, formando radicais $\bullet OH$, que podem descolorir o corante. Os trabalhos de Alkaim *et al.*, (2014) e Anju Chanu (2019) apontam que o ZnO apresenta um ponto de carga zero no pH 9. Então, em pH acima desse valor, a superfície do ZnO é carregada negativamente em soluções aquosas e o AM tem cargas positivas, o que gera uma atração eletrostática entre o óxido semicondutor e o corante.

3. OBJETIVOS

3.1. GERAL

Sintetizar nanopartículas de ZnO modificadas com líquido iônico, por meio do método hidrotérmico, caracterizar os materiais obtidos por diferentes técnicas, com a finalidade da aplicação em fotocatalise heterogênea, utilizando a luz UVC na degradação do corante AM.

3.2. ESPECÍFICOS

- Avaliar o efeito das morfologias das nanopartículas de ZnO obtidas pelo método hidrotérmico;
- Avaliar a atividade fotocatalítica das nanopartículas de ZnO modificadas com LI a partir da degradação do corante AM com a luz ultravioleta;
- Correlacionar a atividade fotocatalítica com as propriedades obtidas para os materiais sintetizados

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. SÍNTESE DAS AMOSTRAS DE ZnO E MODIFICADAS COM LÍQUIDO IÔNICO

Na Tabela 3 estão apresentados os reagentes químicos utilizados na síntese, bem como sua fórmula química, pureza e fabricantes.

Tabela 3: Reagentes precursores para a síntese de catalisadores à base de ZnO.

Reagentes	Fórmula Química	Pureza (%)	Fabricante
Acetato de Zinco Dihidratado	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	99,57	Neon
Hidróxido de Sódio	NaOH	97	Sigma-Aldrich
Álcool Etilíco Absoluto	CH_3CH_2OH	99,5	Sigma-Aldrich
AM	$C_{16}H_{18}N_3ClS$	N/A	Quimibra Sind

Fonte: autor, (2025).

O líquido iônico usado na síntese de ZnO foi o tetrafluoroborato de ácido de 3-trietilamônio-propanossulfônico, [TEA-PS][BF₄]. O mesmo foi sintetizado conforme relatado por Arguello *et al.*, (2019).

A amostra de ZnO pura foi obtida de acordo com a metodologia sugerida por Bernardi *et al.*, (2023). O precursor de zinco usado foi o acetato de zinco dihidratado ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) e o agente mineralizante usado foi o NaOH, ambos em soluções de etanol, com concentração de 0,1 e 0,5 mol L⁻¹ respectivamente. Preparou-se 25 mL de solução de acetato de zinco e 50 mL de solução de hidróxido de sódio. Os balões volumétricos com as soluções foram submetidos ao banho ultrassônico até completa dissolução dos sólidos.

As amostras foram preparadas a partir de acetato de zinco contendo 0, 2,5, 5,0, 7,5 e 10,0% m/m de LI. Resumidamente, uma solução etanólica de hidróxido de sódio (NaOH, 0,5 mol L⁻¹, 50 mL) foi adicionada, sob agitação constante, a uma solução etanólica de acetato de zinco dihidratado (0,1 mol L⁻¹, 25 mL). Em seguida, o líquido iônico (LI) foi incorporado à mistura, que permaneceu sob agitação por mais 20 minutos. O pH da solução, monitorado com fita indicadora, apresentou valor aproximado de 13,0. A solução resultante foi transferida para um reator de politetrafluoretileno (Teflon[®]), que foi inserido em uma autoclave de aço inoxidável, e então aquecido a 180 °C por 55 horas. A suspensão obtida foi lavada com água e etanol, e o ZnO resultante das nanopartículas foram tratadas termicamente a 400 °C por 2 h

para remoção de toda a matéria orgânica.

As amostras de óxido de zinco puro e com líquido iônico foram nomeadas conforme a porcentagem de líquido iônico adicionadas, segundo apresentadas na Tabela 4. As porcentagens do LI, isto é, do [TEA-PS][BF₄] usadas foram de 2,5, 5,0, 7,5, e 10% m/m respectivamente, em relação à massa de acetato de zinco, usando o procedimento realizado para o ZnO puro.

Tabela 4: Nomenclatura das amostras de ZnO puro e modificadas com LI.

Amostra	LI (% m/m)	Nomenclatura
ZnO Puro	0	Zn0LI
ZnO + LI	2,5	Z2.5LI
	5,0	Z5LI
	7,5	Z7.5LI
	10,0	Z10LI

Fonte: autor, 2025

A Figura 8 descreve o processo de síntese de diferentes catalisadores à base de ZnO: ZnO puro, ZnO modificado com líquido iônico [TEA-PS][BF₄].

Figura 8. Representação das etapas realizadas para síntese de ZnO pelo método hidrotérmico.



Fonte: autor (2025).

4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.2.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A difração de raios X (DRX) foi realizada com a finalidade de se comprovar a estrutura cristalina do material. As análises foram realizadas na Central de Análises Multiusuário do Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares (IPEN) e Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação (LORXI) do Departamento de Física da UFPR.

Neste trabalho as amostras em formato de pó foram caracterizadas à temperatura ambiente, em um espectrofotômetro de raios X, marca Rigaku, modelo SmartLab SE, utilizando fonte de radiação um tubo Cu K(α). A análise das amostras por difração de raios X (DRX) foi realizada sob tensão de aceleração de 40 kV e corrente de 25 mA. Os difratogramas foram obtidos no intervalo angular de 20 a 100° (2θ), com passo de 0,02° e tempo de integração de 0,35 s por passo, operando em modo contínuo.

O tamanho médio dos cristalitos (D) foi calculado a partir do alargamento dos seis picos de difração mais intensos utilizando a equação de Scherrer, expressa pela Equação (1):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

no qual D é o tamanho médio dos cristalitos (nm), K é o fator de forma, λ é o comprimento de onda da radiação de raios X (1,5418 Å para K $_{\alpha}$ do Cobre), β é a largura total à meia altura (FWHM, do inglês para *full width at half maximum*) do pico de difração, em radianos, e θ é o ângulo de Bragg correspondente ao pico de difração.

4.2.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As morfologias das amostras foram obtidas com o auxílio de microscópio eletrônico de varredura (MEV marca ZEISS – modelo EVO-MA10). As medições foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica dentro do Laboratório Engenheira Enedina Alves Marques-LEAM pertencente à UNILA, unidade Itaipu Parquetec.

4.2.3. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

Nesse trabalho foram analisadas no FTIR as amostras de ZnO. As condições analíticas foram: pastilhas de KBr, intervalo de varredura de 4000 a 400 cm⁻¹, resolução de 4 cm⁻¹ e

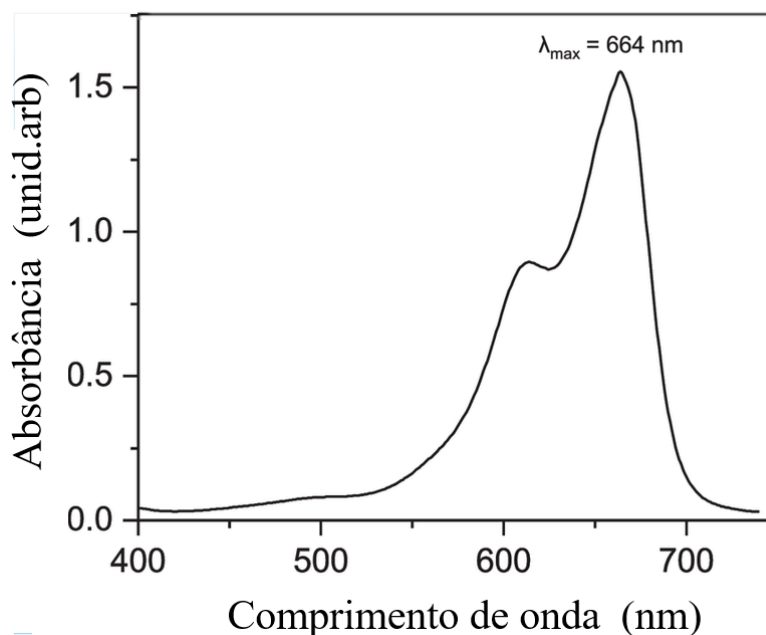
varredura de 32. A amostra foi misturada em proporção 1 mg de amostra para 100 mg de KBr, macerada em gral de ágata e prensada a 10 Ton. para obtenção da pastilha.

O Espectrômetro Infravermelho é da marca e modelo Perkin Elmer Frontier MIR+SP10 STD. Foi realizado no Laboratório de Espectrometria no Infravermelho pertencente à UNILA.

4.3. EXPERIMENTOS FOTOCATALÍTICOS UTILIZANDO LÂMPADA DE IRRADIAÇÃO UV.

Antes da realização dos ensaios de degradação, foi conduzido um estudo espectrofotométrico para determinar o comprimento de onda de máxima absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) do AM. As análises foram realizadas utilizando um espectrofotômetro digital modelo 850 MI da marca Analyser. A varredura no espectro UV-Vis indicou que o $\lambda_{\text{máx}}$ ocorre em 664 nm, valor que foi utilizado para monitorar a concentração do corante durante os experimentos de degradação fotocatalítica, por meio da variação da absorbância ao longo do tempo. A Figura 9 mostra o espectro de absorção do AM, evidenciando o pico máximo em 664 nm, característico da transição eletrônica do cromóforo da molécula (Aureliano *et al.*, 2015).

Figura 9. Espectro UV-Vis do AM ($\lambda_{\text{máx}} = 664 \text{ nm}$)

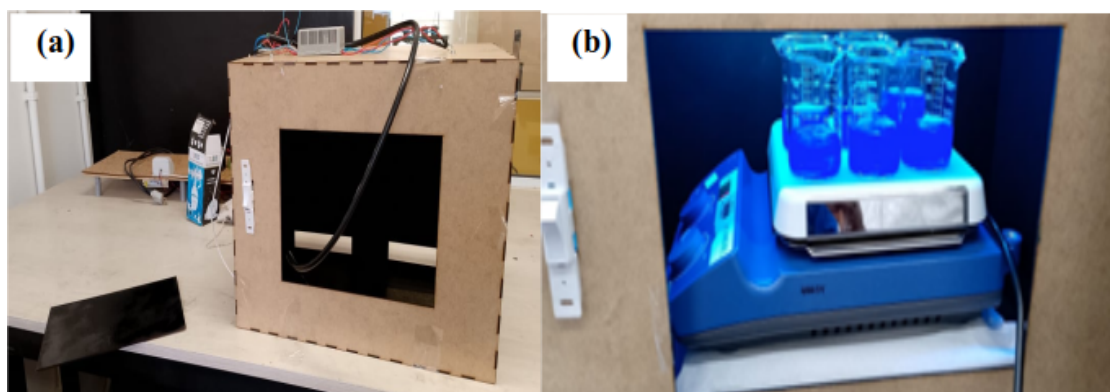


Para ensaios fotocatalíticos, cada fotocatalisador (Zn0LI, Z2,5LI, Z5LI, Z7,5LI e Z10LI) Uma massa de 40 mg do material foi pesada e adicionada separadamente a 50 mL da

solução do corante. O corante utilizado foi o AM (Quimibra Sind), pertencente ao grupo de corantes azo-reativos, cuja fórmula molecular é $C_{16}H_{18}N_3ClS$. A solução do corante foi preparada na concentração de 10 mg L^{-1} , sendo utilizada como meio reacional para a avaliação da atividade fotocatalítica de materiais sintetizados.

O sistema experimental foi formado de câmara fotocatalítica retangular de dimensões $60 \times 30 \times 30 \text{ cm}$, fechada de modo a não permitir o vazamento de radiação para o exterior. Na parte superior, existe um suporte, com 2 lâmpadas germicidas de mercúrio 15 W, que ficam à distância de 10 cm da solução contendo o corante. As lâmpadas emitem radiação UVC¹, com um pico de radiação no comprimento de onda de 254 nm. Na parte inferior um agitador magnético, onde foi colocado o reator tipo tanque para descoloração do corante. O reator consiste em béqueres com volume de 100 mL, localizados sob as lâmpadas.

Figura 10. (a) Reator fotocatalítico e (b) Sistema fotocatalítico utilizado na degradação de AM



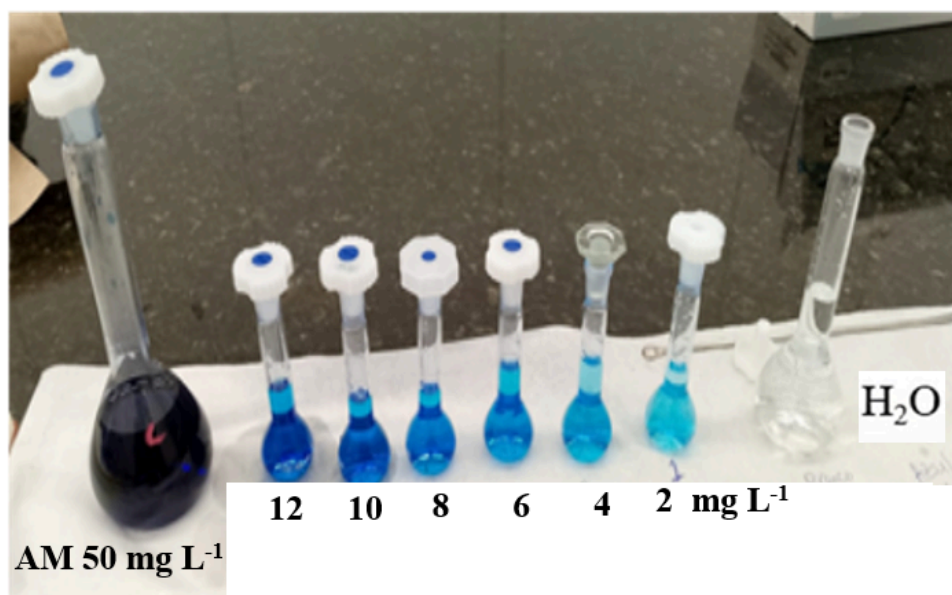
4.3.1. CURVA DE CALIBRAÇÃO

Com objectivo de quantificar o corante AM e estabelecer a concentração mais adequada para os ensaios de degradação, foram realizadas leituras espectrofotométricas a partir de soluções com concentrações previamente definidas, tendo sido obtida, a curva de calibração, construída a partir da solução estoque de 50 mg L^{-1} .

A Figura 11, mostra a solução de AM com diferentes concentrações de 2, 4, 6, 8, 10 e 12 mg L^{-1} que foram usadas para determinação da curva de calibração.

¹ A lâmpada de vapor de mercúrio, apresenta emissão de radiação tanto na luz visível quanto na região UVC (100-280 nm), com emissão no comprimento de onda de 254 nm. (MAYA-TREVIÑO et al., 2018).

Figura 11. Soluções de AM com diferentes concentrações (2, 4, 6, 8, 10 e 12 mg L⁻¹) utilizadas para a determinação da curva de calibração.



As absorvâncias foram mensuradas em ordem crescente da concentração da solução, sendo as amostras filtradas antes das medidas realizadas.

Após leitura das absorvâncias, construiu-se um gráfico de concentração em função da absorvância para determinação do coeficiente de correlação.

4.3.2 TESTES FOTOCATALÍTICOS COM IRRADIAÇÃO UV

Concentração do catalisador e níveis de pH foram os principais parâmetros avaliados, com intuito de investigar as propriedades intrínsecas dos materiais sintetizados (ZnO puro e ZnO modificado com líquido iônico) para a fotodegradação do corante AM. Para se investigar a influência do pH da solução, os valores foram ajustados para 4 e 6 por meio da adição de solução de HCl 0,1 mol L⁻¹, e para 8 e 10 com solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ (Jawad *et al.*, 2017).

Após a determinação do pH inicial da solução de AM, foi realizado o estudo da influência da concentração do fotocatalisador (10, 20, 30, 40 e 50 mg) na remoção do corante. Para isso, foram utilizados ZnO puro e ZnO modificado com 10,0% m/m de líquido iônico (LI), ambos dispersos em 50 mL de solução aquosa de AM, com concentração inicial de 10 mg L⁻¹. Os ensaios foram conduzidos na fase escura, com o objetivo de avaliar o processo de adsorção do AM na superfície dos fotocatalisadores, permitindo a análise da interação inicial

entre o corante e os materiais e a determinação da massa de trabalho mais adequada a ser utilizada nos ensaios subseqüentes de fotodegradação, as alíquotas foram tiradas a cada 20 minutos. A massa do fotocatalisador foi fixada em 40 mg e, posteriormente, avaliou-se o efeito do pH na eficiência do processo.

O processo de filtração realizado antes da medição da absorbância teve como finalidade remover partículas do fotocatalisador em suspensão, evitando interferência nas análises espectrofotométricas. Dessa forma, fica assegurado que os valores de absorbância refletem unicamente a concentração residual do corante em solução, permitindo a avaliação precisa da cinética de degradação. Além disso, a filtração contribui para a reprodutibilidade dos resultados, ao minimizar efeitos indesejados como espalhamento da radiação ou a sobreposição de sinais provocados por partículas sólidas presentes na amostra.

A porcentagem da degradação do corante foi avaliada representada pela equação 2

$$\text{Degradação (\%)} = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \times 100 \quad (2)$$

no qual C_0 é a concentração inicial da solução corante e C_t a concentração final após a fotodegradação.

O modelo cinético de pseudo-primeira-ordem foi proposto a fim de avaliar quantitativamente as cinéticas de degradação dos catalisadores testados. O modelo linearizado é expresso pela relação mostrada na equação 3 (Xu *et al.*, 2014).

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = kt \quad (3)$$

Em que k é a constante cinética de pseudo-primeira-ordem (min^{-1}), t representa o tempo (min) e C_0 , C_t são as concentrações iniciais e em diferentes tempos de exposição à luz (mg L^{-1}), respectivamente.

Todos os ensaios experimentais foram realizados em triplicata, mantendo-se rigorosamente as mesmas condições experimentais, tais como massa de catalisador, concentração inicial do corante, pH da solução, tempo de irradiação e intensidade da fonte luminosa. Os resultados apresentados correspondem aos valores médios obtidos, assegurando a reprodutibilidade e a confiabilidade dos dados experimentais.

Adicionalmente, foram realizados ensaios em branco para controle do sistema

experimental. A fotólise foi avaliada por meio da irradiação de água destilada nas mesmas condições experimentais, a fim de verificar possíveis interferências da fonte luminosa. Também foi conduzido ensaio utilizando apenas a solução de AM, sem adição de fotocatalisador, tanto durante a etapa de adsorção quanto sob irradiação, com o objetivo de verificar possíveis contribuições da adsorção ou da degradação direta do corante pela luz.

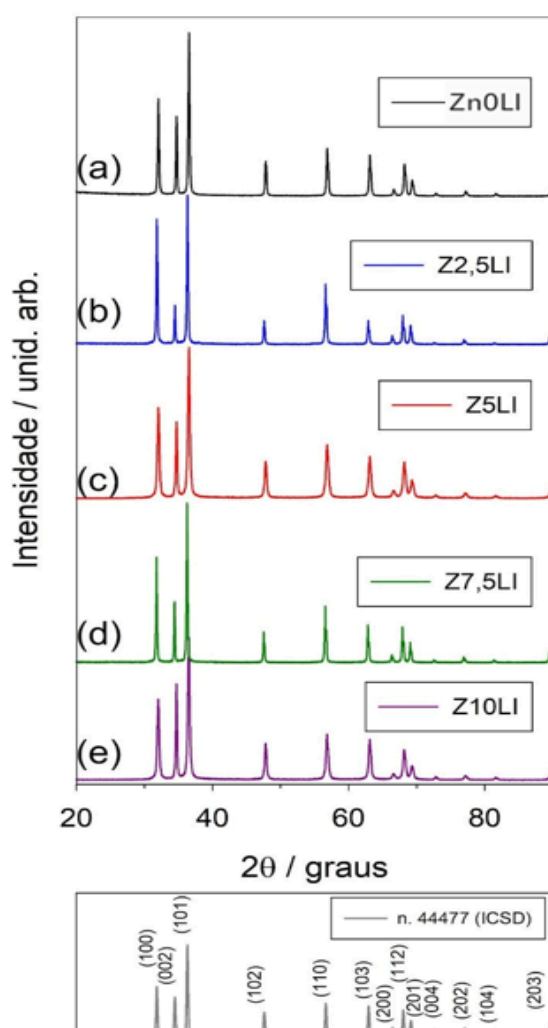
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO DO ZnO

5.1.1. DIFRAÇÃO POR RAIOS X (DRX)

Os difratogramas de DRX dos pós de Zn0LI, Z2,5LI, Z5LI, Z7,5LI e Z10LI são mostrados na Figura 12. A condição de calcinação dos pós possibilitou a cristalização do ZnO em uma estrutura hexagonal e sem fases secundárias.

Figura 12. Difratogramas de DRX de Zn0LI, Z2,5LI, Z5LI, Z7,5LI e Z10LI sintetizados a 400 °C.



A análise dos padrões de difração revela que todas as amostras exibem picos bem definidos e de elevada intensidade, indicando alto grau de cristalinidade. Todos os picos observados puderam ser indexados à estrutura cristalina hexagonal do tipo wurtzita, em concordância com a ficha cristalográfica padrão ICSD nº 44477.

Os picos principais observados em 2θ correspondem aos planos cristalinos (100), (002) e (101), característicos da estrutura polimórfica mais estável do ZnO em condições ambientes (Arguello et al., 2019). Ao comparar os difratogramas das amostras modificadas com o Zn0LI, nota-se que a posição dos picos de difração permanece praticamente inalterada, o que sugere que o líquido iônico interage predominantemente na superfície ou nos contornos de grão, sem causar distorções significativas nos parâmetros de rede da cela unitária (Bernardi et al., 2023).

Ao comparar os difratogramas, observa-se que as amostras com menor concentração do LI apresentam perfis de difração muito similares ao do Zn0LI. Nesta amostra, a intensidade relativa dos picos principais (100), (002) e (101) segue a distribuição isotrópica esperada para um pó policristalino sem orientação preferencial significativa (Bernardi et al., 2023). Isso sugere que, nessa concentração, a quantidade de líquido iônico disperso no meio reacional não foi suficiente para modificar a termodinâmica de crescimento das faces cristalinas de forma preponderante.

Entretanto, um comportamento distinto é observado exclusivamente na amostra com maior concentração de líquido iônico (Z10LI). Nota-se, para essa amostra, uma variação expressiva na razão de intensidade do plano cristalino (002), divergindo do comportamento observado para o Zn0LI e para as amostras Z2,5LI, Z5LI e Z7,5LI. Esse fenômeno de crescimento preferencial em Z10LI pode ser atribuído à capacidade do líquido iônico atuar como um agente de direcionamento estrutural quando presente em concentrações mais elevadas.

Resultados semelhantes foram reportados por Ramajo *et al.*, (2025) que investigaram a influência de diferentes sais precursores: nitrato, cloreto e acetato de zinco na microestrutura e na resposta elétrica de filmes finos de ZnO obtidos pelo método de spray-pirólise a partir de soluções etanólicas. Os autores demonstraram que tanto o tipo de sal precursor quanto a adição de polietilenoglicol influenciam significativamente a morfologia, a porosidade e as propriedades elétricas dos filmes, especialmente sob radiação ultravioleta e em atmosfera contendo hidrogênio.

Entre os sais estudados por Ramajo *et al.*, (2025), o cloreto de zinco (ZnCl_2) destacou-se por promover um crescimento preferencial bem definido do ZnO, com orientação cristalográfica dominante ao longo da direção c , correspondente ao plano [002]. Essa orientação resultou na formação de uma microestrutura composta por grãos em forma de bastonetes ou colunas, crescidos perpendicularmente ao substrato. Dessa forma, o ZnCl_2 é o

precursor que mais consistentemente induz o crescimento preferencial do ZnO, evidenciando sua forte influência na organização cristalina e, conseqüentemente, nas propriedades funcionais dos filmes, em consonância com o comportamento observado na amostra Z10LI. Portanto, os resultados de DRX indicam que o líquido iônico não apenas preservou a cristalinidade da matriz de ZnO, mas também desempenhou um papel ativo na modulação do hábito cristalino através do controle cinético do crescimento, o que é fundamental para aplicações que dependem da área superficial e da orientação cristalina, como na fotocatalise heterogênea.

Tabela 5: Tamanho médio dos cristalitos das amostras de ZnO estimado a partir dos seis picos de difração DRX mais intensos, indexados de acordo com os índices de Miller correspondentes dos seis primeiros picos, utilizando a equação de Scherrer.

Planos (hkl)	Tamanho médio dos cristalitos (nm)				
	Zn0LI	Z2,5LI	Z5LI	Z7,5LI	Z10LI
100	41,06	45,59	26,08	50,56	26,36
002	45,41	52,21	36,93	59,09	42,98
101	40,62	44,63	26,38	48,53	27,21
102	36,35	39,7	25,24	42,88	27,31
110	33,50	34,03	21,68	40,15	23,26
103	32,32	33,76	22,63	39,41	25,03
Média(DP) (amostra)	38,21(5,02)	41,65(7,21)	26,49(5,46)	46,77(7,51)	28,69(7,16)
Média(DP) (população)	38,21(4,59)	41,65(6,58)	26,49(4,98)	46,77(6,85)	28,69(6,54)

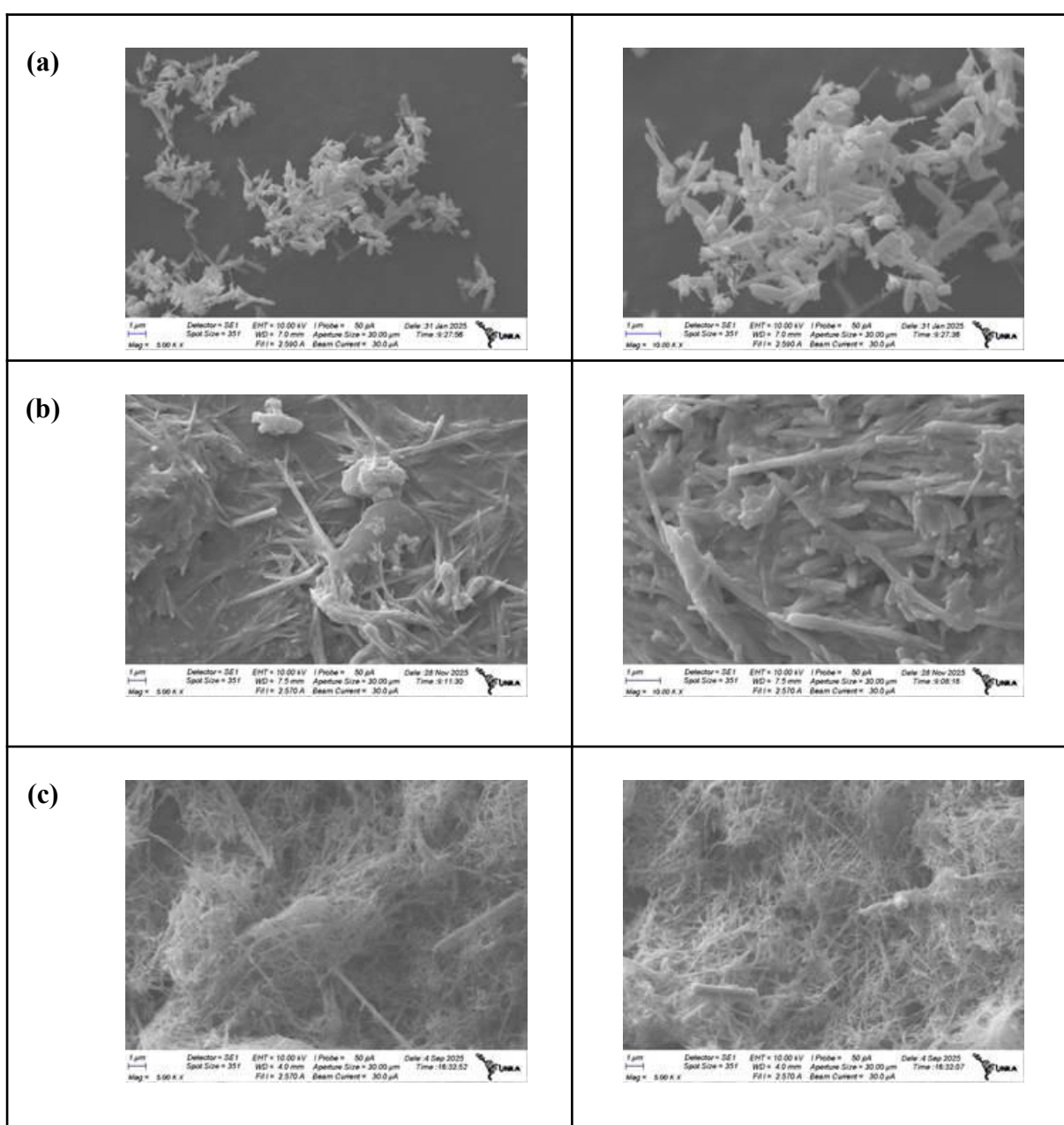
A análise dos tamanhos médios de cristalito revela variações, não lineares, entre as amostras em função da concentração de LI. A amostra Zn0LI apresenta tamanho médio de 38,21 nm, enquanto a adição inicial de LI (Z2,5LI) promove um aumento para 41,65 nm. Já com 5,0% m/m de LI (Z5LI), observa-se uma redução do tamanho médio de cristalito, ~26,49 nm. Para concentrações mais elevadas de LI, os tamanhos médios voltaram a aumentar (46,77 nm para Z7,5LI) e, diminuíram para 28,69 nm (Z10LI). Esse comportamento não linear indica que, embora o líquido iônico utilizado seja o mesmo, a variação de sua porcentagem no sistema modifica seu papel durante as etapas de nucleação e crescimento do ZnO. Esse efeito pode estar relacionado ao aumento da viscosidade do meio e às mudanças na organização e

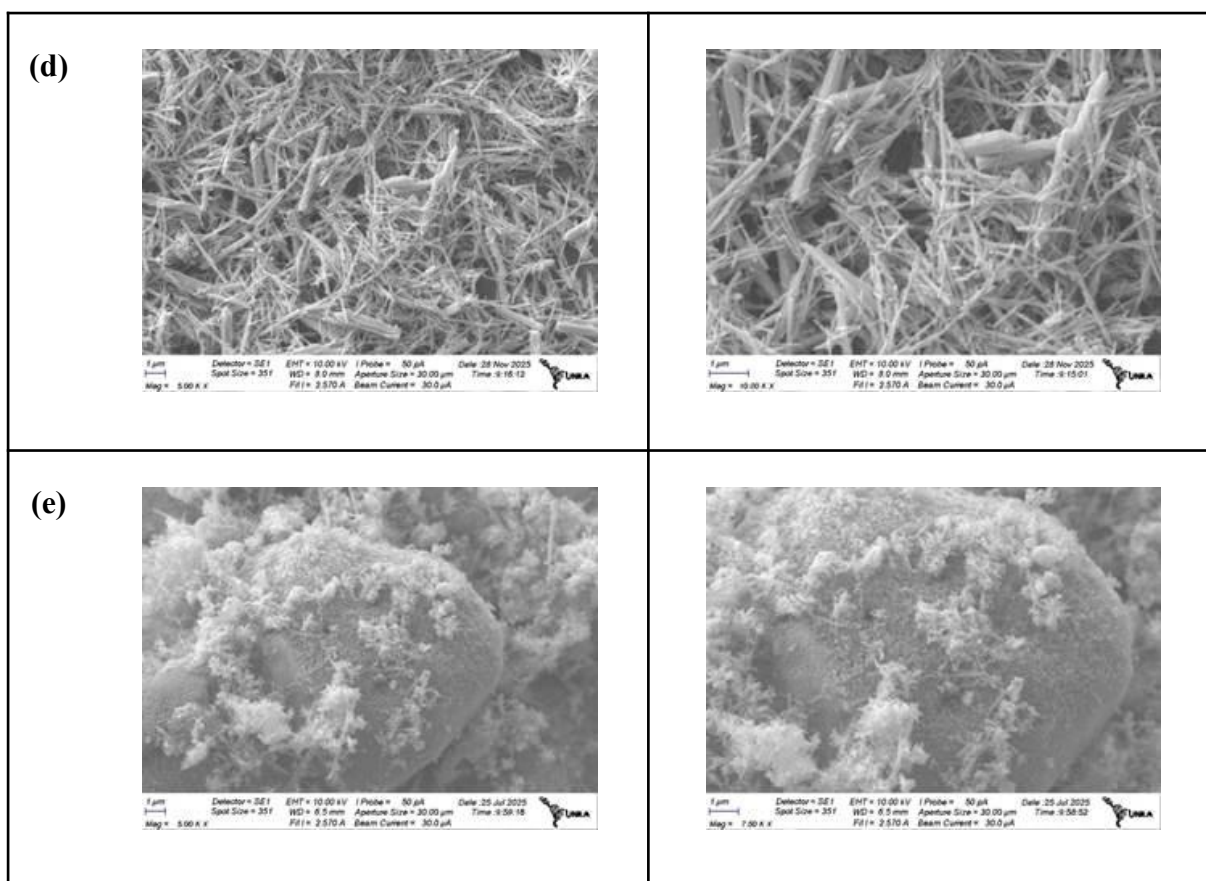
atuação dos cátions em diferentes concentrações, influenciando a mobilidade das espécies e as interações na interface sólido-líquido (Botton, 2007; Fermino, 2011).

5.1.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A Figura 13 mostra as micrografias obtidas por MEV para as amostras de ZnO puro e com LI.

Figura 13. Micrografias obtidas por MEV para as amostras (a) Zn0LI , (b) Z2,5LI , (c) Z5LI, (d) Z7,5LI e (e) Z10LI





Na Figura 13a, verifica-se a formação de estruturas bem definidas, predominantemente na forma de bastonetes hexagonais alongados e está associada à alta cristalinidade e menor área superficial específica. A Figura 13b, correspondente à amostra Z2,5LI, revela uma superfície formada por aglomerados regulares de partículas de ZnO distribuídas de maneira aleatória. Nessa amostra, observam-se cristais alongados, com morfologia acicular, que se projetam em diferentes direções, criando uma estrutura menos organizada. Já, a Figura 13c mostra a morfologia de ZnO modificada com 5,0 % m/m do líquido iônico, contudo podemos entender que a morfologia tende a formar nessa condição, uma rede fibrilar interconectada, diferente dos bastonetes isolados do ZnO puro. Isso indica que o líquido iônico em concentrações reduzidas, atua como agente estruturante, possivelmente orientando a organização supramolecular das partículas. A presença da rede fibrilar aumenta a porosidade e a área superficial do material, características que são particularmente vantajosas em aplicações que exigem intenso contato sólido-fluido no processo de adsorção.

Bernardi *et al.*, (2023) estudaram o efeito do líquido iônico [TEA-PS][BF₄] na formação e no desempenho de filmes nanoestruturados de ZnO usados como fotoânodos em

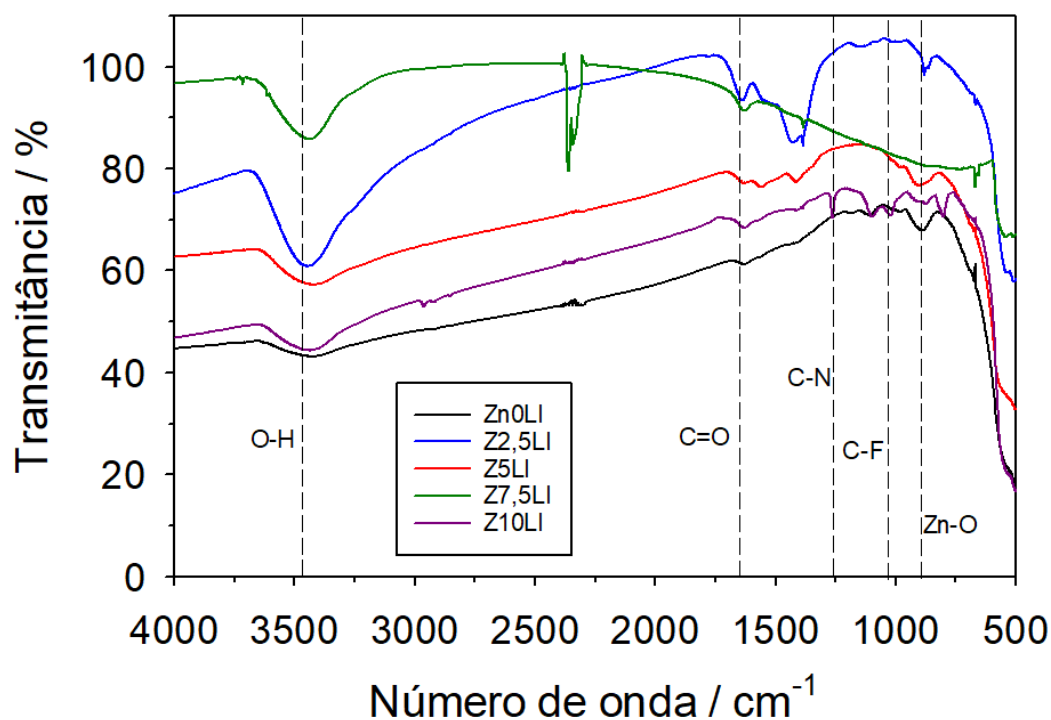
células solares sensibilizadas por corantes. A adição do líquido iônico à solução precursora promoveu mudanças marcantes na morfologia dos filmes, passando de grãos em forma de agulha (Zn0LI) para partículas esféricas (Z5LI e Z15LI). A mudança indica que o líquido iônico atua como agente direcionador do crescimento cristalino, influenciando a nucleação e a organização das nanopartículas, o que impacta diretamente no desempenho fotoeletroquímico dos dispositivos.

Por outro lado, a Figura 13d, referente à amostra Z7,5LI, apresenta uma morfologia mais densa e entrelaçada. Nessa condição, predominam cristais também aciculares, porém mais bem definidos e dispostos de forma compacta, formando um emaranhado contínuo. Com a adição de 10,0% m/m de LI, na Figura 13e, observa-se alteração significativa da superfície: em vez de bastonetes livres, o ZnO passa a apresentar uma cobertura rugosa e aglomerada. Os bastonetes característicos passam a estar dispersos sobre uma matriz regular, indicando possível aglomeração e recobrimento parcial da estrutura cristalina original. Segundo Reed (1996), o processo de aglomeração refere-se à adesão de partículas por forças físicas fracas, enquanto a agregação está associada à ligações mais fortes, formadas tipicamente durante processos iniciais de sinterização. O líquido iônico parece induzir a formação de superfícies rugosas, que podem aumentar a área superficial específica e favorecer fenômenos de adsorção.

5.1.3. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NO INFRAVERMELHO (IV)

A espectroscopia de FTIR é uma técnica utilizada para identificação de ligações químicas e grupos funcionais (Punia *et al.*, 2020). As formas e intensidades das bandas de absorção dependem da cristalinidade da amostra, da composição química, das impurezas, da morfologia, bem como do tamanho e da forma dos cristalitos (Petrovic *et al.*, 2014). Os espectros de FTIR dos pós de Zn0LI, Z2,5LI, Z5LI, Z7,5LI e Z10LI, tratados a 400 °C, são apresentados na Figura 14.

Figura 14. Espectros de FTIR dos pós de Zn0LI, Z2,5LI, Z5LI, Z7,5LI e Z10LI tratados a 400 °C.



Observa-se que o espectro do Zn0LI apresenta uma banda intensa abaixo de 1000 cm^{-1} , atribuída à vibração de estiramento Zn-O característica da rede cristalina do óxido de zinco (Socrates, 2004). Essa banda confirma a formação do ZnO e serve como referência para comparação com as demais amostras. O modo de estiramento Zn-O, que aparece na região entre 400 a 1000 cm^{-1} , está relacionado à vibração da ligação entre o zinco e o oxigênio, um indicativo da estrutura do ZnO (Jan *et al.*, 2020). Esse pico fornece informações valiosas sobre a integridade da estrutura cristalina do ZnO e sua estabilidade sob diferentes condições ambientais (Jan *et al.*, 2020).

Nas amostras modificadas com líquido iônico, surgem novas bandas e variações na intensidade, indicando efeitos da presença do LI durante a síntese, como mudanças na morfologia e defeitos superficiais. A banda larga em torno de 3420–3430 cm^{-1} é atribuída ao estiramento O–H, relacionada à presença de moléculas de água e/ou grupos hidroxila superficiais (Trindade *et al.*, 2018), enquanto as bandas em aproximadamente 1630 cm^{-1} são atribuídas à vibração de deformação angular (δ H–O–H) da água adsorvida na superfície do material. Essa absorção está relacionada à formação ou adsorção de moléculas de água durante o resfriamento da amostra, devido à condensação de vapor de água do ambiente. (Ji *et al.*, 2020).

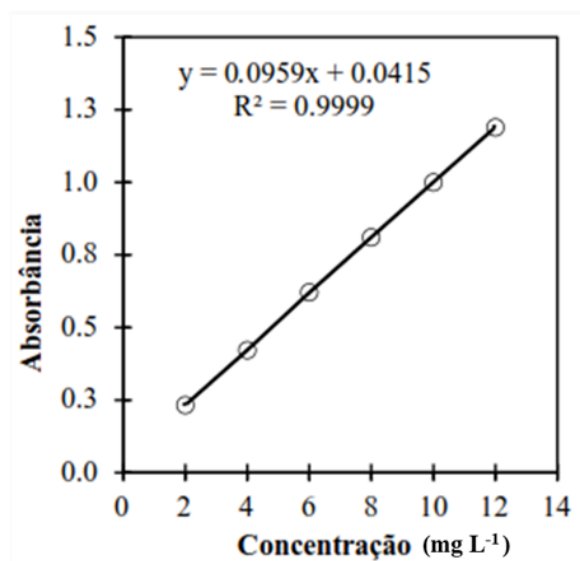
No intervalo entre 1500 e 1000 cm^{-1} , observa-se o surgimento de bandas em 1400 e

1100 cm^{-1} , típicas das vibrações de estiramento C–N e C–F, confirmando a incorporação do líquido iônico à superfície do ZnO (Farsal *et al.*, 2024). Tais modificações indicam que o líquido iônico foi eficientemente adsorvido ou quimicamente ancorado à matriz do óxido. Nos espectros das amostras contendo líquido iônico, a matriz de ZnO é preservada, como evidenciado pela manutenção da banda de absorção principal abaixo de 1000 cm^{-1} .

5.2. CURVAS DE CALIBRAÇÃO

Realizada a caracterização dos materiais, foi feita a curva de calibração das soluções contendo diferentes concentrações de AM com a finalidade de se obter uma maior absorção e posteriormente analisar a degradação do corante. Portanto, a Figura 15 apresenta os valores de absorbância das amostras testadas.

Figura 15. Curva de calibração do AM, em $\lambda_{\text{máx}} = 664 \text{ nm}$, obtidas a partir de dados de amostras padrão após 60 minutos de ensaio, na faixa de concentração de 2 a 12 mg L^{-1} .



Observando o gráfico das absorbâncias em relação a cada concentração, nota-se que a solução com concentração de 12 mg L^{-1} apresentou valor de absorbância superior a 1,0, limite estipulado como ideal para realização dos testes. Assim, concluiu-se que a concentração que mais se aproximou desse valor foi a solução com concentração de 10 mg L^{-1} , a qual foi a escolhida para a realização dos ensaios de degradação do corante AM.

A curva de calibração construída apresentou excelente concordância entre os pontos experimentais, resultando em um R^2 superior à 0,99. Esse resultado demonstra que cerca de 99,99 % da dispersão dos dados da variável resposta é explicada pelo modelo proposto,

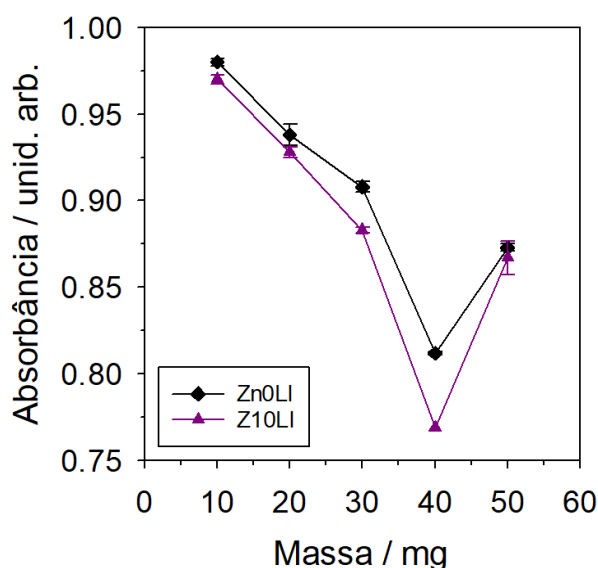
indicando um ajuste excelente. Considerando os possíveis desvios da Lei de Beer-Lambert, bem como os resultados obtidos na curva de calibração e seu elevado coeficiente de determinação, conclui-se que a solução com a concentração de 10 mg L^{-1} é a mais apropriada para a realização dos ensaios da degradação do corante AM.

5.3. AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA UTILIZANDO LUZ UV PARA AS AMOSTRAS Zn0LI, Z2,5LI, Z5LI, Z7,5LI e Z10LI.

5.3.1. MASSA DO CATALISADOR

Neste trabalho foram avaliadas diferentes massas de catalisador, correspondentes a 10, 20, 30, 40 e 50 mg para dois extremos, dispersos em 50 mL de solução aquosa de AM, ou seja, para o Zn0LI e para o Z10LI, com o objetivo de determinar a massa de trabalho mais adequada do fotocatalisador a ser utilizada nos ensaios subsequentes de fotodegradação. Os resultados apresentados na Figura 16 comparam a capacidade de adsorção do AM pelas soluções contendo diferentes massas de fotocatalisadores. Os ensaios conduzidos na ausência de luz mostram que a massa de 40 mg de fotocatalisador proporcionou a maior eficiência de adsorção do corante para ambas as amostras.

Figura 16. Efeito da massa do fotocatalisador (10–50 mg/50 mL) na adsorção do corante em condições de escuro



O aumento da eficiência de degradação do corante AM com o aumento da quantidade de catalisador pode ser atribuído ao maior número de sítios ativos disponíveis na superfície do catalisador para a reação. A redução da constante de velocidade quando a quantidade de

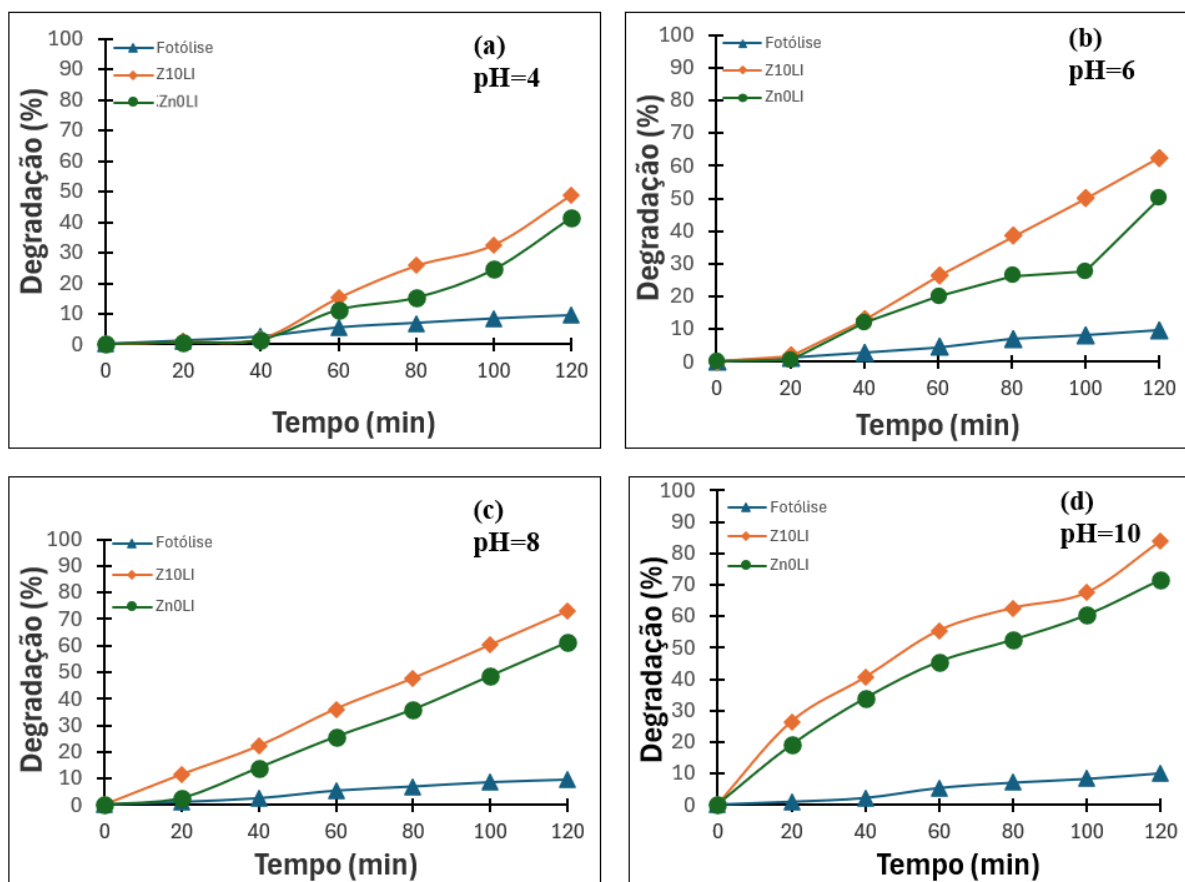
catalisador é aumentada além de 40 mg deve-se ao espalhamento da luz e à diminuição da penetração luminosa através da solução. Em elevadas concentrações de catalisador, processos de desativação passam a predominar, uma vez que as moléculas ativadas perdem energia ao colidirem com moléculas no estado fundamental, resultando na diminuição da taxa reacional, Nagaraja *et al.*, (2012).

5.3.2. DEGRADAÇÃO DO AM EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA DIFERENTES VALORES DE pH UTILIZANDO OS CATALISADORES Zn0LI e Z10LI.

Inicialmente, determinou-se o pH da solução de AM, o qual apresentou valor igual a 6,0, em concentração de 10 mg L⁻¹. A determinação do pH inicial foi realizada antes do ajuste do meio para os diferentes valores de pH, constituindo uma etapa fundamental em ensaios de adsorção, uma vez que o pH influencia diretamente tanto a carga superficial do adsorvente quanto a forma iônica do adsorvato. Alterações no pH do meio modificam as interações eletrostáticas que controlam o processo de degradação do corante. Dessa forma, o conhecimento do pH inicial da solução fornece um valor de referência que assegura a reprodutibilidade e a comparabilidade entre os experimentos, além de permitir a avaliação precisa do efeito da variação do pH sobre o processo de degradação do corante. Ademais, o AM pode apresentar instabilidade em faixas extremas de acidez ou alcalinidade, assim, a medição prévia do pH possibilita distinguir se eventuais alterações observadas decorrem do ajuste experimental (Foo *et al.*, 2010).

Ao comparar os catalisadores nas Figuras 17a-d, é evidente que o Z10LI é consistentemente mais eficaz que o Zn0LI em todas as faixas de pH testadas. Em meio com pH 10,0, o material Z10LI promoveu aproximadamente 84 % de degradação do corante, enquanto que o Zn0LI alcançou aproximadamente 72 % após 120 minutos de reação.

Figura 17. Eficiência de catalisadores Zn0LI e Z10LI na degradação do AM medida em concentração versus tempo em diferentes valores de pH.



A variação do pH do meio exerceu influência significativa sobre os processos de adsorção e fotodegradação do AM, uma vez que esse parâmetro afeta diretamente a carga superficial dos catalisadores e a disponibilidade de espécies reativas no sistema. Os resultados obtidos evidenciaram diferenças marcantes no desempenho dos materiais Zn0LI e Z10LI em função do pH, confirmando a importância desse fator no comportamento do processo fotocatalítico.

Conforme observado nas Figuras 17a–d, para ambos os catalisadores a taxa de degradação do AM aumenta com o aumento do pH, sendo os resultados mais expressivos obtidos em pH 8,0 e, principalmente, em pH 10,0. O melhor desempenho observado em meio fortemente básico está associado ao aumento da concentração de íons hidroxila (OH^-), que favorece a formação de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) a partir da reação com as lacunas na superfície do catalisador. Esses radicais apresentam elevado potencial oxidante e são amplamente reconhecidos como os principais responsáveis pela degradação de compostos

orgânicos em processos de oxidação avançada, justificando a maior eficiência observada em pH 10,0.

Além da maior geração de espécies oxidantes, o pH exerce influência direta sobre a carga superficial do ZnO. Estudos relatados por Houas et al. (2000) demonstram que, à medida que o pH aumenta de 3,0 para 9,0, a superfície do catalisador passa de positivamente para negativamente carregada, resultando em aumento da adsorção do AM. Esse comportamento é particularmente relevante, uma vez que o AM apresenta natureza catiônica, favorecendo interações eletrostáticas com superfícies negativamente carregadas. De acordo com Anju Chanu (2019), o ponto de carga zero do ZnO situa-se em torno de pH 9,0, de modo que, em valores superiores, a superfície do óxido torna-se predominantemente negativa em meio aquoso.

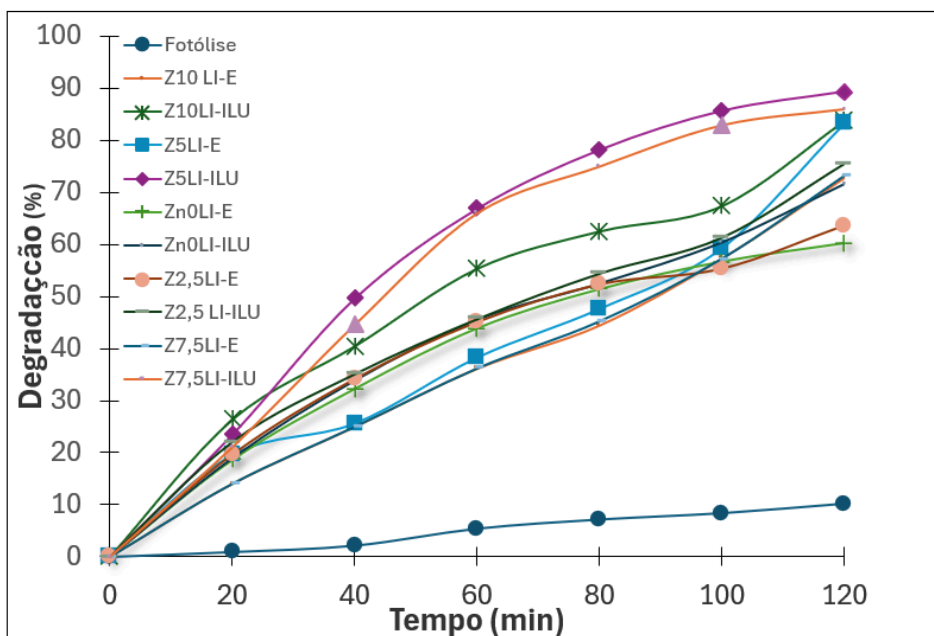
Nesse contexto, em pH 10,0, estabelece-se uma condição altamente favorável tanto para a adsorção do corante quanto para sua subsequente degradação fotocatalítica, devido à combinação entre atração eletrostática eficaz e maior formação de radicais oxidantes. Esses efeitos explicam o desempenho superior observado experimentalmente para essa condição. O material modificado com líquido iônico (Z10LI) apresentou desempenho superior em relação ao ZnO puro (Zn0LI) em toda a faixa de pH avaliada, com destaque em pH 10,0. Esse comportamento sugere que a modificação com líquido iônico contribui para a melhoria das propriedades fotocatalíticas do material, possivelmente por favorecer a dispersão do óxido, aumentar a área superficial efetiva e reduzir a recombinação dos pares elétron-lacuna, resultando em maior disponibilidade de espécies reativas no sistema.

5.3.3. DEGRADAÇÃO DO AM EM pH 10,0

Considerando que o líquido iônico foi incorporado durante a etapa de síntese, no processo hidrotérmico, e que os óxidos resultantes foram posteriormente submetidos a tratamento térmico a 400 °C por 2 h, o papel do LI neste processo está associado à modificação morfológica (subseção 5.1.2) do ZnO, e não à sua atuação direta como fase ativa durante o processo fotocatalítico. Nesse contexto, o líquido iônico atua como agente estruturante, influenciando os processos de nucleação e crescimento cristalino durante a formação do material. A partir dessa consideração, nossos resultados (Figura 18) mostram que, entre os catalisadores estudados, o Z5LI apresentou o melhor desempenho fotocatalítico, superando as amostras sem LI (Z0LI), com menor teor de LI (Z2,5LI) e com maiores proporções de LI (Z7,5LI e Z10LI). Basicamente, os resultados indicam que a quantidade de

LI utilizada na síntese exerce influência significativa sobre a morfologia final do catalisador e, consequentemente, sobre seu desempenho fotocatalítico.

Figura 18. Eficiência dos catalisadores Zn0LI, Z2,5LI, Z5LI, Z7,5LI e Z10LI na degradação do AM - porcentagem de degradação do corante em função do tempo. E = escuro e ILU = iluminado.



5.4. CÁLCULO DE ÁREA SUPERFICIAL DOS MATERIAIS Zn0LI, Z2,5LI, Z5LI, Z7,5LI e Z10LI.

Os parâmetros de adsorção e a área superficial específica foram determinados com base em equações padrão amplamente descritas na literatura clássica de adsorção (Langmuir, 1918; Adamson *et al.*, 1967; Crini, 2006)

A Tabela 6 apresenta os resultados de remoção do contaminante, a concentração de equilíbrio (C_e), a capacidade de adsorção (Q_e), a quantidade adsorvida em base molar (Q_{mol}) e a área superficial específica (ASE) das amostras de Zn0LI e modificadas com diferentes concentrações de líquido iônico (Z2,5LI, Z5LI, Z7,5LI e Z10LI).

Tabela 6: Parâmetros de adsorção e área superficial específica das amostras de ZnO puro e ZnO modificado com líquido iônico [TEA-PS][BF₄].

Amostras	% Degradação (D)	C _e (mg L ⁻¹)	Q _e (mg g ⁻¹)	Q _{mol} (mol g ⁻¹) x 10 ⁻⁵	ASE (m ² g ⁻¹)
Zn0LI	72	2,80	9,000	2,81	22,02
Z2,5LI	75	2,50	9,375	2,93	22,94
Z5LI	89	1,10	11,125	3,48	27,22
Z7,5LI	86	1,40	10,750	3,36	26,30
Z10LI	84	1,60	10,500	3,28	25,69

Observa-se um aumento progressivo da eficiência de remoção com a introdução do líquido iônico, evidenciado pelo acréscimo da taxa de remoção de 72 % para a amostra de Zn0LI para 89 % na amostra Z5LI. Esse comportamento é concomitante à redução significativa da concentração de equilíbrio (C_e), o que indica um aumento da afinidade entre o adsorvente e o adsorvato à medida que a superfície do ZnO é modificada. A eficiência de remoção (R) foi calculada de acordo com a Equação (4) Selvaraj *et al.*, (2019):

$$C_e = C_0(1 - D) \quad (4)$$

em que C₀ representa a concentração inicial do adsorvato (mg L⁻¹), C_e a concentração em equilíbrio (mg L⁻¹) e D a porcentagem de degradação.

Paralelamente, a capacidade de adsorção em equilíbrio (Q_e) apresentou um aumento significativo com a modificação do ZnO, variando de 9,0 mg g⁻¹ para o Zn0LI até 11.125 mg g⁻¹ para a amostra Z5LI, o que evidencia uma maior quantidade de adsorvato retida por unidade de massa do material adsorvente. O valor de Q_e foi determinado segundo a Equação (5):

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (5)$$

no qual V é o volume da solução (em L) e m corresponde à massa do adsorvente utilizada (g).

De forma consistente, a quantidade adsorvida expressa em base molar (Q_{mol}) também apresentou tendência crescente, confirmando que o aumento da eficiência de adsorção independe da unidade de expressão adotada e está intrinsecamente associado às propriedades

físico-químicas do material. O parâmetro Q_{mol} foi obtido a partir da conversão da capacidade de adsorção em massa, conforme a Equação (6):

$$Q_{mol} = \frac{Q_e}{M} \quad (6)$$

em que M representa a massa molar do adsorvato (g mol^{-1}).

Além disso, o incremento observado na eficiência de adsorção apresenta forte correlação com o aumento da área superficial específica (ASE) das amostras, que evoluiu de $22,02 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para o Zn0LI para $27,22 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ na amostra Z5LI. A área superficial específica (ASE) foi calculada usando a Equação (7):

$$ASE = Q_{mol} \cdot N_A \cdot a_m \quad (7)$$

no qual

ASE = área superficial específica ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$), Q_{mol} = quantidade adsorvida em base molar (mol g^{-1}), N_A = número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) e, a_m = área ocupada por uma molécula do adsorvato (m^2) = $1,30 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$.

Os resultados obtidos indicam que a incorporação do líquido iônico promove modificações na morfologia do ZnO, favorecendo a geração de um maior número de sítios ativos acessíveis para a interação com o adsorvato. A correlação positiva entre área superficial e capacidade de adsorção indica que o processo é predominantemente governado por fenômenos de superfície, nos quais interações físico-químicas na interface sólido-líquido desempenham papel determinante.

5.5. ANÁLISE DE DRX, MEV E ÁREA SUPERFICIAL DAS NANOPARTÍCULAS DE ZnO MODIFICADAS COM LÍQUIDO IÔNICO.

A caracterização estrutural e morfológica das amostras de ZnO modificado com líquido iônico ([TEA-PS][BF₄]) revela a influência significativa do líquido iônico sobre o crescimento cristalino, a organização das partículas e a área superficial. Os difratogramas de raios X (Figura 12) indicam que todas as amostras mantêm a estrutura cristalina hexagonal do tipo wurtzita, típica do ZnO, com picos bem definidos correspondentes aos planos (100), (002) e (101). A posição dos picos permanece praticamente inalterada em todas as amostras, sugerindo que o líquido iônico atua predominantemente na superfície, sem promover alterações significativas nos parâmetros de rede cristalina. Entretanto, a amostra com maior

concentração de líquido iônico (Z10LI) apresenta crescimento preferencial ao longo do plano (002), indicando que, em concentrações elevadas, o LI atua como agente direcionador estrutural.

Essas alterações estruturais refletem-se diretamente na morfologia observada por microscopia eletrônica de varredura (Figura 13). O Zn0LI apresenta bastonetes hexagonais alongados e uniformes, típicos de ZnO cristalino, associados a menor área superficial. A adição de LI modifica progressivamente a morfologia: Z2,5LI apresenta aglomerados irregulares e cristais aciculares distribuídos de forma heterogênea; Z5LI forma uma rede fibrilar interconectada, sugerindo que o líquido iônico atua como agente estruturante, promovendo maior porosidade e organização supramolecular. Em concentrações mais elevadas (Z7,5LI e Z10LI), observa-se compactação e aglomeração das partículas, com recobrimento parcial dos bastonetes originais e formação de superfícies rugosas, o que limita o aumento da área superficial efetiva.

A análise da área superficial específica confirma essa tendência, com valores máximos observados em Z5LI ($27,22 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), a qual também apresenta a maior capacidade de adsorção do AM ($Q_e = 11,125 \text{ mg g}^{-1}$) e a remoção mais eficiente do corante (89 %). A combinação de tamanho reduzido de cristalito, morfologia fibrilar e maior área ativa estabelece condições ideais para o contato sólido-fluido e a formação de sítios cataliticamente ativos. Já amostras com maior concentração de LI (Z7,5LI e Z10LI), apesar de apresentarem superfícies rugosas, mostram redução na área específica e desempenho adsorptivo, possivelmente devido à aglomeração excessiva das partículas, conforme descrito por Bernardi et al. (2023).

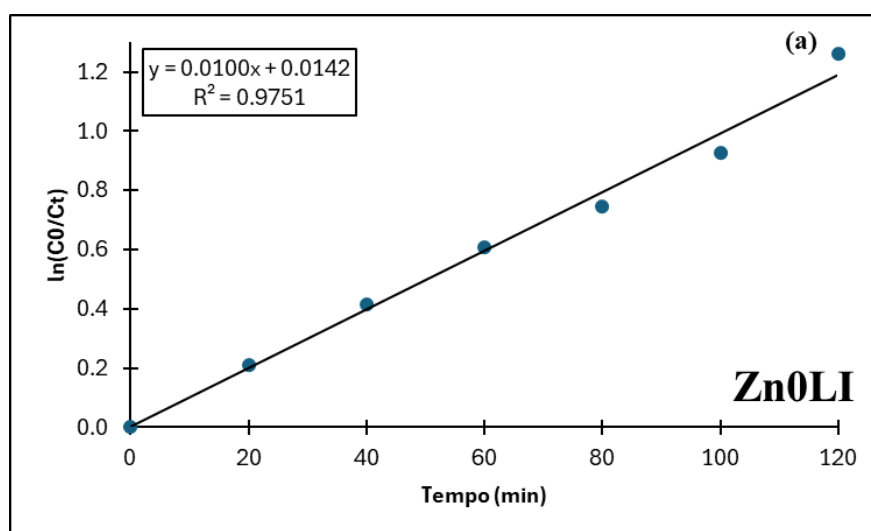
Portanto, a integração dos resultados de DRX, MEV e área superficial evidencia que o líquido iônico não altera a estrutura cristalina do ZnO, mas controla a morfologia, o tamanho dos cristalitos e a textura superficial. A concentração de 5 % m/m de LI apresenta a melhor relação entre organização estrutural, área superficial e desempenho, destacando-se como a condição ótima para adsorção e fotodegradação do AM. Esses resultados demonstram claramente que a modificação com líquido iônico é uma estratégia eficiente para otimizar a performance fotocatalítica do ZnO.

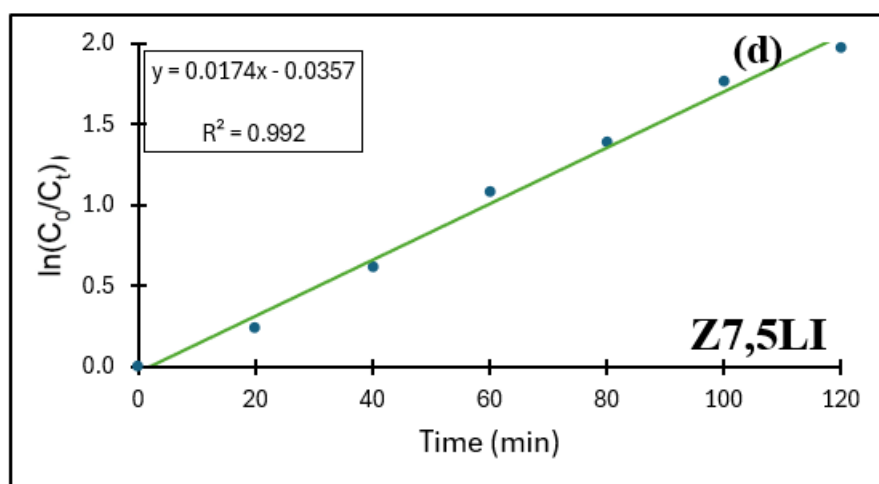
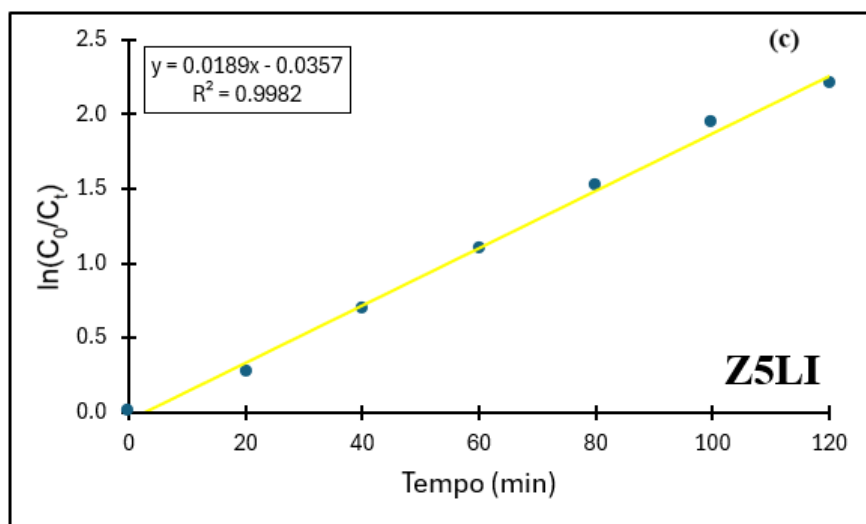
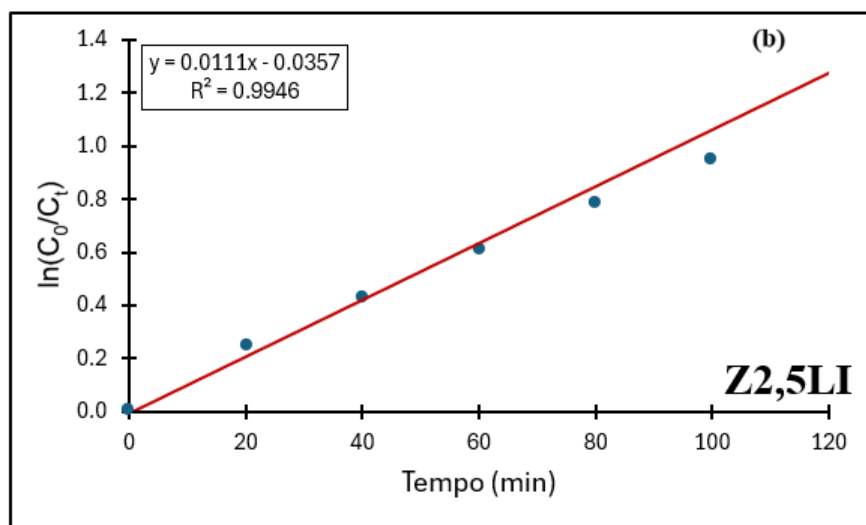
5.6. AJUSTES DE MODELOS CINÉTICOS

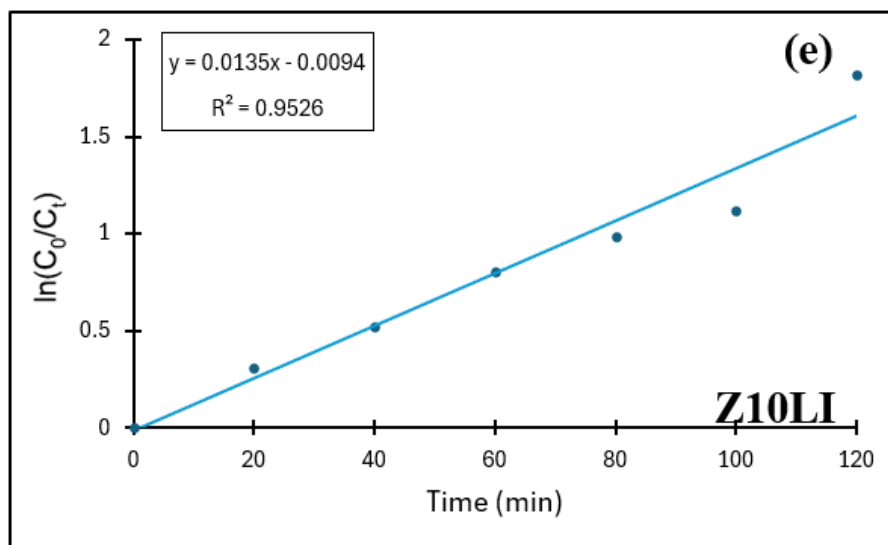
A análise cinética dos materiais, Zn0LI, Z2,5LI, Z5LI, Z7,5LI e Z10LI, foi conduzida para avaliar seu comportamento de reação e adequação ao modelo de cinética de primeira ordem. Por meio da regressão linear, foram determinados a constante de velocidade (k) e o coeficiente de determinação (R^2) para cada material. Neste trabalho, foi aplicada equação cinética de pseudo-primeira ordem para os processos fotocatalíticos heterogêneos.

As Figuras 19a-e apresentam os ajustes cinéticos de pseudo-primeira ordem aplicados aos sistemas fotocatalíticos avaliados. Esse modelo é amplamente empregado na descrição da degradação de corantes em processos de fotocatalise heterogênea. Os coeficientes de correlação (R^2) obtidos variaram entre 0,95 e 0,99, valores considerados adequados e frequentemente relatados na literatura para esse tipo de reação. Resultados semelhantes foram encontrados por Chen *et al.*, (2017) na degradação do corante alaranjado de metila, com R^2 superiores a 0,96. Xu *et al.*, (2014) reportam bom ajuste para a degradação do AM utilizando TiO_2 como catalisador, enquanto Balcha *et al.*, (2016) observaram comportamento análogo ao empregarem ZnO na degradação do mesmo corante.

Figura 19. Ajuste cinético de pseudo-primeira ordem para (a) Zn0LI, (b) Z2,5LI, (c) Z5LI, (d) Z7,5LI e (e) Z10LI.







Os resultados indicam que os catalisadores estudados exibiram linearidade, indicando ajuste ao modelo cinético aplicado. Os pesquisadores Singh et al., (2017), aplicando as mesmas condições do sistema ZnO/luz UVC com o intuito de degradar o AM, encontraram como constante de pseudo-primeira-ordem o valor de $0,0200 \text{ min}^{-1}$. Este valor aproxima-se à constante cinética do Z5LI ($0,0189 \text{ min}^{-1}$) do sistema ZnO/luz UVC, conforme apresentado na Tabela 7.

A partir das figuras 19a-e, foi possível calcular o coeficiente angular das retas e as constantes aparentes de pseudo-primeira-ordem para as concentrações iniciais são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7: Constantes de pseudo-primeira-ordem para sistemas fotocatalíticos

Sistemas fotocatalíticos	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$
Zn0LI	0,0100
Z2,5LI	0,0111
Z5LI	0,0189
Z7,5LI	0,0179
Z10LI	0,0135

Com base nas Figuras 19a–e, e nos valores apresentados na Tabela 7, observa-se que todos os sistemas fotocatalíticos exibem constantes de pseudo-primeira-ordem (k) distintas. Nota-se que a constante k aumenta com a diminuição inicial da concentração de líquido iônico, atingindo seu valor máximo para o sistema Z5LI, que apresenta a maior velocidade cinética de degradação do corante. A partir dessa condição ótima, a constante volta a diminuir

para concentrações maiores de líquido iônico. Esses resultados indicam que o sistema fotocatalítico Z5LI apresenta o melhor desempenho, degradando o corante mais rapidamente em comparação aos demais materiais avaliados. Entretanto, a maior constante cinética no Z5LI, pode ser atribuída à concentração otimizada de líquido iônico, que promove melhor dispersão das nanopartículas e aumenta a adsorção das moléculas de corante na superfície do material e intensifica a atividade fotocatalítica. No caso do Z2,5LI, o leve aumento na constante cinética em relação ao Zn0LI pode ser atribuído à introdução inicial do líquido iônico, que já contribui para melhorar a separação de cargas e a interação do corante com a superfície, embora ainda não seja suficiente para atingir a eficiência máxima observada no Z5LI. Para concentrações superiores, como no Z7,5LI e Z10LI, o excesso de líquido iônico tende a bloquear parcialmente a superfície catalítica e dificultar a absorção de luz, reduzindo assim a eficiência global do processo fotocatalítico.

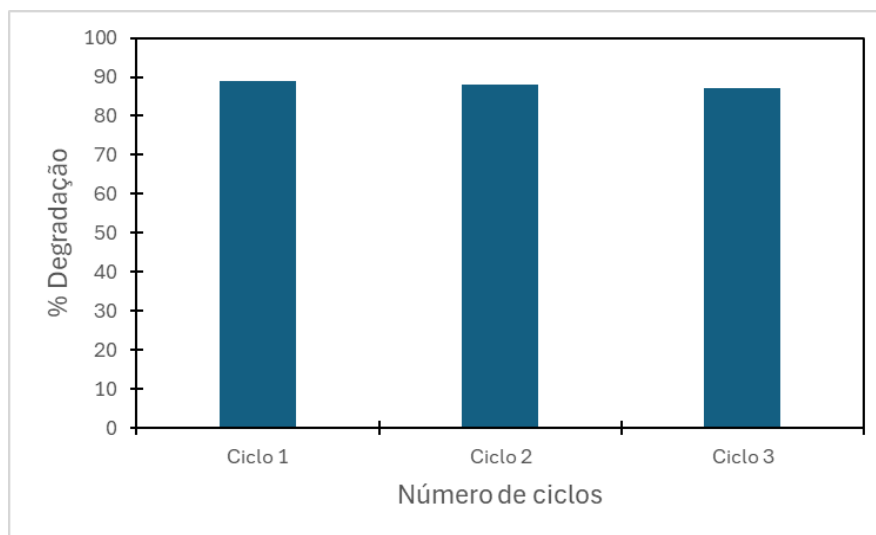
5.7. ESTABILIDADE E REUTILIZAÇÃO DO FOTOCATALISADOR

Para examinar a estabilidade do ZnO preparado, foram realizados testes de reciclagem com a amostra Z5LI, que apresentou a maior atividade fotocatalítica. A estabilidade e a reutilização do fotocatalisador Z5LI foram avaliadas por meio de experimentos de reciclagem realizados ao longo de três ciclos consecutivos de degradação do AM sob irradiação UV, mantendo-se condições experimentais idênticas. Para cada ciclo, os ensaios fotocatalíticos foram realizados em triplicata, de modo a garantir a reprodutibilidade dos resultados. Após cada ciclo, o catalisador foi recuperado por centrifugação, lavado cuidadosamente com água destilada e seco antes de ser reutilizado.

Os resultados demonstram que o Z5LI apresenta excelente estabilidade fotocatalítica, alcançando aproximadamente 89 % de eficiência de descoloração no primeiro ciclo, 88 % no segundo ciclo e 87 % no terceiro ciclo após 120 min de irradiação. Observou-se apenas uma diminuição marginal na eficiência fotocatalítica com o aumento do número de ciclos, a qual pode ser atribuída à pequena perda de catalisador durante o processo de recuperação e ao possível bloqueio parcial dos sítios ativos na superfície. É importante destacar que os perfis globais de degradação e a cinética da reação permaneceram praticamente inalterados ao longo dos três ciclos, indicando que a integridade estrutural e o desempenho fotocatalítico do catalisador Z5LI foram bem preservados. Esses resultados confirmam a boa estabilidade e reutilização do Z5LI, evidenciando o seu potencial para aplicações fotocatalíticas práticas no tratamento de águas residuais. A atividade fotocatalítica do catalisador manteve-se

praticamente constante até três ciclos, conforme apresentado na Figura 20.

Figura 20. Ensaio de reciclagem para a descoloração do corante AM utilizando o ZSLI.



5.8. MECANISMO FOTOCATALÍTICO DA DEGRADAÇÃO DO AM.

A fotocatalise aplicada à purificação de águas residuais baseia-se na geração de elétrons e lacunas na presença de luz UV-visível. Essa fotogeração de elétrons e lacunas provoca a formação de radicais livres, que são espécies extremamente reativas, capazes de degradar as moléculas de corante e promover a limpeza da água por meio de processos químicos (Marques, 2017). Com base nos resultados obtidos e na literatura previamente reportada, é proposto um mecanismo fotocatalítico para a degradação do AM sob irradiação de luz visível utilizando ZnO (Taufique *et al.*, 2018; Kumaresan *et al.*, 2020).

Sob irradiação de luz visível, o ZnO promove a excitação de elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), gerando pares elétron-lacuna, conforme a Equação (8):



A presença do líquido iônico [TEA-PS][BF₄] durante a síntese não atua como fotossensibilizador ou agente de transferência de carga, mas exerce um papel importante como agente direcionador do crescimento cristalino, influenciando a nucleação, a morfologia e a organização das nanopartículas de ZnO (Bernardi *et al.*, 2023). Essas modificações estruturais resultam em maior exposição de faces cristalográficas ativas e melhor acessibilidade aos sítios fotocatalíticos. Os elétrons fotogerados na BC do ZnO reagem com o oxigênio molecular adsorvido na superfície do catalisador, formando radicais superóxido

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho, nanopartículas de ZnO modificadas com líquido iônico (LI) foram sintetizadas de forma eficiente pelo método hidrotérmico. A caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura revelou que o ZnO puro apresenta partículas na forma de bastonetes hexagonais alongados, típicos da estrutura wurtzita, enquanto a modificação com LI promoveu a redução do tamanho médio das partículas e o aumento da rugosidade superficial, fatores que contribuem para o aumento da área ativa disponível para reações fotocatalíticas.

Os ensaios de fotodegradação do AM demonstraram que a massa de catalisador exerce influência direta na eficiência do processo, sendo 40 mg a condição mais adequada, uma vez que quantidades superiores não resultaram em ganhos significativos de desempenho. Esse comportamento evidencia a necessidade de um equilíbrio entre a disponibilidade de sítios ativos e a penetração da radiação ultravioleta no meio reacional.

A atividade fotocatalítica foi confirmada pelo monitoramento espectrofotométrico da absorbância em 664 nm, que indicou a diminuição progressiva da concentração do corante ao longo do tempo. A influência do pH mostrou que meios alcalinos favorecem tanto a adsorção quanto a degradação do AM, sendo o pH 10,0 a condição mais eficiente. Nessas condições, o ZnO puro apresentou uma eficiência de degradação de 71,69 % após 120 minutos de irradiação, enquanto os materiais modificados com 2,5, 7,5 e 10,0 % m/m de LI alcançaram eficiências aproximadas de 75, 86 e 84 %, respectivamente. Destaca-se a amostra contendo 5,0 % m/m de LI, que apresentou o melhor desempenho, com cerca de 89 % de degradação do corante no mesmo intervalo de tempo.

A incorporação do líquido iônico promoveu aumento progressivo da área superficial específica, passando de 22,02 m² g⁻¹ para o ZnO puro (Zn0LI) para valores de até 27,22 m² g⁻¹ na amostra com 5,0 % m/m de LI, corroborando a relação direta entre modificações estruturais e melhoria da atividade fotocatalítica.

A análise cinética indicou que o processo de fotodegradação do AM seguiu o modelo de pseudo-primeira ordem para todos os materiais avaliados, com coeficientes de determinação (R²) elevados (0,9526 a 0,9982). A constante cinética obtida para a amostra Z5LI (k = 0,0189 min⁻¹) foi significativamente superior à do ZnO puro (k = 0,0100 min⁻¹), evidenciando o efeito positivo da modificação estrutural e eletrônica promovida pelo líquido iônico.

De forma geral, a correlação entre as propriedades estruturais, morfológicas e a

atividade fotocatalítica demonstrou que a modificação superficial com líquido iônico foi decisiva para o aumento da eficiência do ZnO. Assim, os objetivos propostos neste trabalho foram plenamente alcançados, confirmando que a estratégia adotada é eficaz para a obtenção de fotocatalisadores com desempenho aprimorado. Os resultados obtidos destacam o potencial das nanopartículas de ZnO modificadas com líquido iônico para aplicações no tratamento de efluentes contendo corantes orgânicos.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, diversas perspectivas de pesquisa podem ser exploradas com o objetivo de aprofundar a compreensão da atividade fotocatalítica do ZnO modificado com líquido iônico e ampliar suas possíveis aplicações ambientais. Assim sendo, sugere-se:

1. Ampliação do estudo cinético da degradação do AM sob diferentes condições experimentais, especialmente por meio da variação da concentração inicial do corante. Essa abordagem permite avaliar o comportamento do processo fotocatalítico em faixas de concentração mais próximas às encontradas em efluentes reais, fornecendo informações relevantes sobre a eficiência, a limitação cinética e o potencial de aplicação do fotocatalisador em sistemas de tratamento de águas residuais.
2. A avaliação do desempenho fotocatalítico do ZnO modificado com líquido iônico na degradação de outros contaminantes orgânicos, como diferentes corantes, fármacos ou compostos emergentes, a fim de verificar a versatilidade e a aplicabilidade do material em diferentes cenários ambientais.
3. A aplicação do fotocatalisador em sistemas mais complexos, como efluentes reais, bem como a avaliação da mineralização dos poluentes por meio de análises de carbono orgânico total (COT), pode aumentar a relevância ambiental e tecnológica do material desenvolvido neste estudo.

BIBLIOGRAFIA

- Abit – Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. **Mercado têxtil**. São Paulo : Disponível em: www.abit.org.br e Acesso em 20 de Dezembro, 2024.
- Abreu, M. C. S. D., Silva Filho, J. C., Oliveira, B. C. D., Holanda Júnior, F. L. Perfis estratégicos de conduta social e ambiental: estudos na indústria têxtil nordestina. **Gestão & Produção**, v. 15, p. 159-172, 2008.
- Al-Arjan, W. S. Zinc oxide nanoparticles and their application in adsorption of toxic dye from aqueous solution. **Polymers**, v. 14, n. 15, p. 3086, 2022.
- Alkaim, A. F., Aljeboree, A. M., Alrazaq, N. A., Baqir, S. J., Hussein, F. H., Lilo, A. J. Effect of pH on Adsorption and Photocatalytic Degradation Efficiency of Different Catalysts on Removal of Methylene Blue. **Asian Journal of Chemistry**, v. 26, n. 24, p. 8445–8448, 2014.
- Arguello, S. A., Stanhaus, C., Padilha, J., Cabeça, L. F., Ferrari, J. L., Goes, M. S. Use of ionic liquid TEA-PS.BF₄ as media synthesis of ZnO based on coprecipitation method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 810, p. 151835, 2019.
- Arslan-Alaton, I., Gursoy, B. H., Schmidt, J. Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes. **Dyes and Pigments**, v. 78, p. 117-130, 2008.
- Arthur, W. Adamson. **Physical Chemistry Of Surfaces**. John Wiley and Sons, Incorporated, 1982.
- Aureliano, D. P. **Photodynamic effect mediated by methylene blue on the inactivation of Leishmania (L.) amazonensis. An in vitro study**. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP), São Paulo, SP (Brazil). Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear, 2015.
- Azevedo, A. M. Ribeiro, D. M., Pinto, P. C., Lúcio, M., Reis, S., Saraiva, M., M. L. M. Imidazolium ionic liquids as solvents of pharmaceuticals: influence on the binding and partition coefficient of nimesulide. **International Journal of Pharmaceutics**, 443, 2013.
- Baeissa, E.S. Photocatalytic degradation of methylene blue dye under visible light irradiation using In/ZnO nanocomposite. **Frontiers in Nanoscience and Nanotechnology**, v.2, n. 5, 2016
- Baig, A., Siddique, M., Panchal, S. Review of Visible-Light-Active Zinc Oxide Photocatalysts for Environmental Application. **Catalysts**, v. 15, n. 2, p. 100, 2025.
- Balakumara, R., Sathya, K., Saravanathamizhan, R. Decolorization of Methylene Blue Dye Using Sonocatalytic Followed by Photocatalytic Process. **Water Conservation Science and**

Engineering, v. 1, n. 3, p. 161–166, out. 2016.

Balcha, A., Yadav, O. P., Dey, T. Photocatalytic degradation of methylene blue dye by zinc oxide nanoparticles obtained from precipitation and sol-gel methods. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 24, p. 25485–25493, 2016.

Banat, I. M., Nigam, P., Singh, D., Marchant, R. Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: a review. **Bioresource Technology**, v. 58, n. 3, p. 217–227, 1996.

Barbosa, A. A. Silva, M. G., da Silva Santana, I. L. de Aquino, R. V. S., Neves, N. S. D. C. S., dos Reis Ferreira, I. H. da Rocha, O. R. S. Adsorption of remazol golden yellow dye from aqueous solution by acerola core: kinetic and equilibrium studies. **Ciência e Natura**, v. 43, p. e74-e74, 2021.

Barbosa, H. P., Araújo, D. A. G., Pradela-Filho, L. A., Takeuchi, R. M., de Lima, R. G., Ferrari, J. L., ... dos Santos, A. L. Zinc oxide as a multifunctional material: from biomedical applications to energy conversion and electrochemical sensing. In: metal and metal oxides for energy and electronics. Cham: **Springer International Publishing**, 2020

Barnoud, J., Rossi, G., Monticelli, L. Lipid membranes as solvents for carbon nanoparticles. **Physical Review Letters**, 112, 2014.

Barone, V. Computational strategies for spectroscopy: from small molecules to nano systems. 1. ed. Londres: **Wiley**, 2011.

Basha, C. A., Sendhil, J., Selvakumar, K. V., Muniswaran, P. K. A., Lee, C. W. Electrochemical degradation of textile dyeing industry effluent in batch and flow reactor systems. **Desalination**, v. 285, p. 188–197, 2012.

Benkhaya, S., M'rabet, S., Lgaz, H., El Bachiri, A., El Harfi, A. Dyes: classification, pollution, and environmental effects. In: **Dye biodegradation, mechanisms and techniques: Recent advances**. Singapore: Springer Singapore, 2021. p. 1-50.

Bernardi, J. H. Arguello, S. A., de Novais, V. C. Padilha, J. C., Parra, R., Lavayen, V., Sousa Góes, M. Protic ionic-liquid modifies the microstructure and photoelectrochemical performance of zinc oxide-based photoanodes. **Bulletin of Materials Science**, v. 46, n.1, p. 38, 2023

Botton, J. P. **Líquidos iônicos como eletrólitos para reações eletroquímicas**. 2007. 191 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

Burda, C., Chen, X., Narayanan, R., El-Sayed, M. A. Chemistry and properties of

nanocrystals. **Chemical Reviews**, v. 105, p. 1025–1102, 2005.

Burkinshaw, S. M., Salihu, G. The role of auxiliaries in the immersion dyeing of textile fibres: Part 7 theoretical models to describe the mechanism by which inorganic electrolytes promote reactive dye uptake on cellulosic fibres. **Dyes and Pigments**, v. 161, p. 605-613, 2019.

Cadorin, B. M. **Degradação do corante alaranjado de metila por plasma frio de descarga corona**. Departamento de Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

Cahino, A. M. Loureiro, R. G., Dantas, J., Madeira, V., Fernandes, P. C. R. 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, 2019.

Cauda, V., Gazia, R., Porro, S., Stassi, S., Canavese, G., Roppolo, I., Chiolerio, A. Nanostructured ZnO Materials: Synthesis, Properties and Applications. In: BHUSHAN, B. (org.). **Handbook of Nanomaterials Properties**. Berlin; Heidelberg: **Springer**, 2014.

Chanu, L. A., Singh, W. J., Singh, K. J., Devi, K. N. Effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of Methylene blue dye solution using manganese doped ZnO nanoparticles. **Results in Physics**, v. 12, p. 1230–1237, mar. 2019.

Chekir, N., Benhabiles, O., Tassalit, D., Laoufi, N. A. Bentahar, F. Photocatalytic degradation of methylene blue in aqueous suspensions using TiO₂ and ZnO. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 13, p. 6141–6147, 2016.

Chen, C. T., Hsu, F. C., Kuan, S. W., Chen, Y. F. The effect of C60 on the ZnO-nanorod surface in organic–inorganic hybrid photovoltaics. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, n. 95, p. 740, 2011.

Chen, X., Wu, Z., Liu, D., Gao, Z. Preparation of ZnO Photocatalyst for the Efficient and Rapid Photocatalytic Degradation of Azo Dyes. **Nanoscale Research Letters**, v. 12, n. 1, p. 1–10, 2017.

Cheng, B., Samulski, E. T. Hydrothermal synthesis of one-dimensional ZnO nanostructures with different aspect ratios. **Chemistry of Materials**, 2004.

Choudhary, S., Mohapatra, S. Enhanced photodegradation of pollutants by Er doped ZnO nanorods fabricated using thermal decomposition. **Next Materials**, v. 8, p. 100744, 2025.

Clemente, G. A. B. F. Rocha, L. A., Gonçalves, G. H. Santos, G. S., Marotta, L. I. M., de Miranda Lima, G.. Preparação de vernizes contendo luminóforos para aplicação em sinalização. **Revista de Gestão e Secretariado**, v. 15, n. 1, p. 880-903, 2024.

- Compacta S. Estações de Tratamento de Efluentes Industriais. S.l., 2025
- Conama. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 18 mar. 2005.
- Connor, R., Coates, D., Uhlenbrook, S., Koncagül, E. **Relatório mundial das Nações Unidas sobre desenvolvimento dos recursos hídricos**. 2018.
- Costa, L. L. **Aplicação de nanotubos de titânia na fotodegradação de corantes**. 2009. 57 p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2009.
- Crini, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. **Bioresource technology**, v. 97, n. 9, p. 1061-1085, 2006.
- Cymit Química. CAS 2580-78-1: **Azul Reativo 19**. 2025.
- Da Trindade, L. G., Minervino, G. B., Trench, A. B. Carvalho, M. H., Assis, M., Li, M. S., Longo, E.. Influence of ionic liquid on the photoelectrochemical properties of ZnO particles. **Ceramics International**, v. 44, p. 10393–10401, 2018.
- Da Trindade, L. G. Zanchet, L., Trench, A. B., Souza, J. C. Carvalho, M. H., de Oliveira, A. J. Longo, E. Flower-like ZnO/ionic liquid composites: structure, morphology, and photocatalytic activity. **Ionics**, v. 25, n. 7, p. 3197–3210. 2018.
- Davis, A. P., Huang, C. P. The removal of substituted phenols by a photocatalytic oxidation process with cadmium sulfide. **Environmental Science & Technology**, v. 24, n. 10, p. 2315–2328, 1990.
- De Araújo, M. E. M. Corantes naturais para têxteis—da antiguidade aos tempos modernos. **Conservar o patrimônio**, n. 3-4, p. 39-51, 2006.
- Diário E. O investimento da Rede Aga Khan impulsiona a indústria têxtil. **Diário Económico**, Maputo, 5 fev. 2025.
- Duzynska, A., Hrubciak, R., Drozd, V., Teisseyre, H., Paszkowicz, W., Reszka, A., Suchocki, A. The structural and optical properties of ZnO bulk and nanocrystals under high pressure. **High Pressure Research**, v. 32, n. 3, p. 354–363, set. 2012.
- Elia, P., Zach, R., Hazan, S., Kolusheva, S., Porat, Z. E., Zeiri, Y. Green synthesis of gold nanoparticles using plant extracts as reducing agents. **International journal of nanomedicine**, p. 4007-4021, 2014.
- Erhardt, C. S. Bergmann, C. P., Rodriguez, A.D., A. D. A. L. Síntese hidrotermal assistida por microondas do óxido de zinco dopado com bismuto e sua caracterização. **Tecno-Lógica**, v.

22, n. 2, p. 207-212, 2018.

Faisal, M. A., Ahmed, S., Susan, M. A. B. H. Nanostructured ZnO with tunable morphology from double-salt ionic liquids as soft template. **ACS Omega**, v. 9, n. 11, p. 12992–13005, 2024.

Fermino, D. M. Study of mechanical, rheological and thermal properties of nanocomposite HMSPP (high melt strength polypropylene) with Brazilian bentonite, 2011.

Fiegenbaum, F. **Novos líquidos iônicos para produção de hidrogênio via eletrólise da água**. 2014. Tese (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

Foggi, Camila Cristina De et al. **Synthesis, characterization and antimicrobial action of bimetallic oxides and thin films deposited by plasma on acrylic resin**. UNESP-Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Ag 2 MoO 4 ara, SP (Brazil). Faculdade de Odontologia, 2017.

Foo, K. Y., Hameed, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2–10, 2010.

Freitas, R. M. Estudo da degradação de AM por eletrólise sob plasma elétrico de alta tensão e baixa corrente, com sistema multieletrodos, 2018.

Fujishima, A., Honda, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **nature**, v. 238, n. 5358, p. 37-38, 1972.

Gaikwad, P. V., Kamble, R. J., Mane-Gavade, S. J., Sabale, S. R., Kamble, P. D. Magneto-structural properties and photocatalytic performance of sol-gel synthesized cobalt substituted NiCu ferrites for degradation of methylene blue under sunlight. **Physica B: Condensed Matter**, v. 554, p. 79-85, 2019.

Gao, P. X., Wang, Z. L. Substrate Atomic-Termination-Induced Anisotropic Growth of ZnO Nanowires/Nanorods by the VLS Process. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 7534, 2004.

Garg, V. K., Amita, M., Kumar, R., Gupta, R. Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste. **Dyes and pigments**, v. 63, n. 3, p. 243-250, 2004.

Ghazi Mokri, H. S., Modirshahla, N., Behnajady, M. A., & Vahid, B. Adsorption of C.I. Acid Red 97 dye from aqueous solution onto walnut shell: kinetics, thermodynamics parameters, isotherms, 2015.

Giraldi, T. R., Swerts, J., P. Vicente, M. A., Mendonça, V. D., Paris, E. C. Ribeiro, C.

- Utilização de partículas de ZnO:Mn para a degradação do AM por processo de fotocatalise. **Cerâmica**, v. 62, n. 364, p. 345–350, 2016.
- Glaze, W. H., Kang, J. W., Chapin, D. H. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. **Ozone: Science & Engineering**, v. 9, n. 4, p. 335–352, 1987.
- Guaratini, C. C. Zanoni, M. V. B. Corantes têxteis. **Química nova**, v. 23, p. 71-78, 2000.
- Harrow, B., William H. P. **The Scientific Monthly**, v. 9, n. 3, p. 234-245, 1919.
- Hong, R., Pan, T., Qian, J., Li, H. . Synthesis and Surface Modification of ZnO Nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 119, p. 71–81, 2006.
- Honorio, L. M. C. **Propriedades fotocatalíticas de SrSnO₃ e derivados: Eficiência na degradação de corantes, otimização nos parâmetros de reação e avaliação toxicológica**. 2018. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, 2018.
- Horvat, A. J., Babić, S., Pavlović, D. M., Ašperger, D., Pelko, S., Kaštelan-Macan, M., Mance, A. D. Analysis, occurrence and fate of anthelmintics and their transformation products in the environment. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 31, p. 61–124, 2012.
- Hosseinpour, M., Abdoos, H. **Semiconductors: History and Applications**. In: *Semiconductors: History and Applications*, 2025.
- Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C., Herrmann, J. M. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, 31, p. 145–157, 2000.
- 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, 2024.
- Jan, F. A., Ullah, R., Shah, U., Saleem, M., Ullah, N.. Band gap tuning of zinc oxide nanoparticles by the addition of (1–4%) strontium. Synthesis, characterization of the catalyst and its use for the photocatalytic degradation of acid violet-17 dye in aqueous solution. **Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)**, v. 19, n. 11, 2020.
- Janotti, A., Van de Walle, C. G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. **Reports on Progress in Physics**, 2009.
- Jawad, A. H., Ishak, M. A. M., Farhan, A. M., & Ismail, K. Response surface methodology approach for optimization of color removal and COD reduction of methylene blue using microwave-induced NaOH activated carbon from biomass waste. **Desalination and Water**

Treatment, v. 62, p. 208-220, 2017.

Ji, Y., Yang, X., Ji, Z., Zhu, L., Ma, N., Chen, D., Cao, Y. DFT-calculated IR spectrum amide I, II, and III band contributions of N-methylacetamide fine components. **ACS omega**, v. 5, n. 15, p. 8572-8578, 2020.

Kahouli, M., Barhoumi, A., Bouzid, A., Al-Hajry, A., Guermazi, S. . Structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by direct precipitation method. **Superlattices and Microstructures**, v. 85, p. 7–23, 2015.

Kamil, P., Urszula, D.. A New Group Contribution Method For Prediction of Density of Pure Ionic Liquids over a Wide Range of Temperature and Pressure. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 591–604, 2012.

Kaya, S. I., Cetinkaya, A., Ozkan, S. A.. Latest advances on the nanomaterials-based electrochemical analysis of azo toxic dyes Sunset Yellow and Tartrazine in food samples. **Food and Chemical Toxicology**, v. 156, p. 112524, 2021.

Khan, I., Saeed, K., Zekker, I., Zhang, B., Hendi, A. H., Ahmad, A., Khan. Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. **Water (Switzerland)**, v. 14, n. 2, p. 242, 2022.

Khlifi, R., Belbahri, L., Woodward, S., Ellouz, M., Dhouib, A., Sayadi, S., Mechichi, T. Decolourization and detoxification of textile industry wastewater by the laccase-mediator system. **J. Hazard. Mater**, 2009.

Khudiar, S. S., Mutlak, F. A. H., Nayef, U. M. Synthesis of ZnO nanostructures by hydrothermal method deposited on porous silicon for photo-conversion application. **Optik**, v. 247, 2021.

Kiliç, Z. The importance of water and conscious use of water. **International Journal of Hydrology**, v. 4, n. 5, p. 239-241, 2020.

Kumar, S., Kumar, S., Kumar, A., Rastogi, S., Kumar, D. Synthesis and characterization of novel green adsorbent hydrogel for efficient removal of methylene blue dye, 2021.

Kumaresan, N., Sinthiya, M. M. A., Ramamurthi, K., Babu, R. R., & Sethuraman, K. Visible light driven photocatalytic activity of ZnO/CuO nanocomposites coupled with rGO heterostructures synthesized by solid-state method for RhB dye degradation. **Arab. J. Chem.** 2020.

Lalnunhlimi, S., Krishnaswamy, V. Decolorization of azo dyes (Direct Blue 151 and Direct Red 31) by moderately alkaliphilic bacterial consortium. **Brazilian journal of microbiology**, v. 47, n. 1, p. 39-46, 2016.

- Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.
- Lassoued, A., Li, J. F. Magnetic and photocatalytic properties of Ni–Co ferrites. **Solid State Sciences**, v. 104, p. 106199, 2020.
- Lee, E., Benayad, A., Shin, T., Lee, H., Ko, D. S., Kim, T. S., Park, G. S. Nanocrystalline ZnO: High mobility and low band gap. **Scientific Reports**, v. 4, p. 4948, 2014.
- Liu, Y., Cui, J., Wang, H., Wang, K., Tian, Y., Xue, X., Zhang, S. Ionic liquids as a new cornerstone to support hydrogen energy. **Green Chemistry**, v. 25, n. 13, p. 4981–4994, 2023.
- Lopes, T. S. D. A. **Avaliação da remoção de agrotóxicos por biorreator de membrana e pós-tratamentos de carvão ativado, osmose reversa e ozonização**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal da Paraíba 2019.
- Ludwig Biotecnologia Ltda. Óxido de Zinco P.A. 1.000 g. 2026
- Maniyam, M. N., Gunalan, P., Azman, H. H. Abdullah, H., Yaacob, N. S. Decolourization Kinetics of Congo Red Using Immobilized and Free Cells of *Rhodococcus biphenylivorans*. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 68, p. e25231220, 2025.
- Maridevaru, M. C., Sorrentino, A., Aljafari, B., Anandan, S. Composites for aqueous-mediated heterogeneously catalyzed degradation and mineralization of water pollutants on TiO₂—a review. **Journal of Composites Science**, v. 6, n. 11, p. 350, 2022.
- Marknature. Dióxido de Titânio de Grau Nanométrico Anatase (TiO₂) - 228 g, 2026
- Marques, F. C., Stumbo, A. M. Canela, M. C. Estratégias e materiais utilizados em fotocatalise heterogênea para geração de hidrogênio através da fotólise de água. **Química Nova**, v. 40, n. 5, 2017.
- Maya-Treviño, M. L. Guzmán-Mar, J. L., Hinojosa-Reyes, L., Hernández-Ramírez, A. Synthesis and photocatalytic activity of ZnO-CuPc for methylene blue and potassium cyanide degradation. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 77, p. 74–82, 2018.
- Mayrinck, C., Raphael, E., Ferrari, J. L., L. Schiavon, M. A. Síntese, propriedades e aplicações de óxido de zinco nanoestruturado. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 5, p. 1185–1204, 2014.
- Meddouri, M., Djouadi, D., Chelouche, A., Touam, T., Chergui, A. Effect of co-solvent on structural and morphological properties of ZnO aerogel prepared by a modified sol-gel process. **The European Physical Journal-Applied Physics**, v. 66, n. 1, p. 10402, 2014.
- Mishra, R. K. Fresh water availability and its global challenge. **British Journal of Multidisciplinary and Advanced Studies**, v. 4, n. 3, p. 1-78, 2023.

- Modi, S., Yadav, V. K., Ali, D., Choudhary, N., Alarifi, S., Sahoo, D. K., Fulekar, M. H. Evaluation of photocatalytic degradation of methylene blue dye in aqueous solution using ZnO/Kaolin composite under UV irradiation. **Water**, v. 15, n. 22, p. 3915, 2023.
- Mohammadzadeh Kakhki, R., Tayebee, R., Ahsani, F.. New and highly efficient Ag doped ZnO visible nano photocatalyst for removing of methylene blue. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 8, p. 5941–5952, 2017.
- Moharana, A., Kumar, A., Thakur, A., Vo, D. V. N., Sharma, A., Kumar, D. Role of nanostructured metal oxides in photocatalysis: an overview. In: NGUYEN, V.-H.; VO, D.-V. N.; NANDA, S. (eds.). **Nanostructured Photocatalysts: From Fundamental to Practical Applications**. Elsevier, 2021. p. 145–167.
- Moussa, H. A. K. **Electrodeposited MnO₂ films on nickel foam: performance enhancement via ionic liquid incorporation for supercapacitor applications**. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) – Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, 2025.
- Muruganandham, M., Swaminathan, M. Advanced oxidative decolourisation of Reactive Yellow 14zo dye by UV/TiO₂, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/Fe²⁺ processes – a comparative study. **Separation and Purification Technology**, v. 48, n. 3, p. 297–303, 2006.
- Nagaraja, R., Kottam, N., Girija, C. R., R. Nagabhushana, B. M. Photocatalytic degradation of Rhodamine B dye under UV/solar light using ZnO nanopowder synthesized by solution combustion route. **Powder Technology**, v. 215–216, p. 91–97, 2012.
- Nogueira, R. F. Jardim, W. F. A fotocatalise heterogênea e suas aplicações ambientais. **Química Nova**, v. 21, n. 1, 1998.
- Oliveira, C. A. S. **Tratamento de corante têxtil por eletrólise, fotólise e fotocatalise utilizando LED UV**. 2013. 96 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia) – Faculdade de Tecnologia, Universidade Estadual de Campinas, Limeira, São Paulo, 2013.
- Paulino, T. R. S., Araújo, R. D. S. Salgado, B. C. B. Estudo de oxidação avançada de corantes básicos via reação Fenton (Fe²⁺/H₂O₂). **Revista Tecnologia**, 2015.
- Paździor, K., Bilińska, L., Ledakowicz, S. A review of the existing and emerging technologies in the combination of AOPs and biological processes in industrial textile wastewater treatment, **Chemical Engineering Journal**, vol. 376, 2019
- Peixoto, F. P., Marinho, G., Rodrigues, K.. Corantes têxteis: uma revisão. **Holos**, v. 29, n. 5, p. 98–106, 2013.
- Pera-Titus, M., García-Molina, V., Baños, M. A., Giménez, J., Esplugas, S.. Degradation of

Chlorophenols by Means of Advanced Oxidation Processes: A General Review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 47, p. 219–225, 2004.

Periyasamy, A. P. Recent Advances in the Remediation of Textile-Dye-Containing Wastewater: Prioritizing Human Health and Sustainable Wastewater Treatment. **Sustainability**, v. 16, n. 2, p. 495, 2024.

Piras, A., Olla, C., Reekmans, G., Kelchtermans, A. S., De Sloovere, D., Elen, K., Van Bael, M. K. Photocatalytic Performance of Undoped and Al-Doped ZnO Nanoparticles in the Degradation of Rhodamine B under UV-Visible Light: The Role of Defects and Morphology. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 23, n. 24, p. 15459, 2022.

Prasad, R. D., Das, A., Prasad, N. R., Roymahapatra, G., Desai, S., Jagtap, M., Karmuse, S. M.. Synthesis of zinc oxide nanomaterials (jasad bhasma) via traditional ayurvedic bhasmikaran: characterization, antimicrobial activity, and textile applications. **ES Chemistry and Sustainability**, v. 3, p. 1503, 2025.

Pruden, A. L., Ollis, D. F. Photoassisted heterogeneous catalysis: the degradation of trichloroethylene in water. **Journal of Catalysis**, v. 82, n. 2, p. 404-417, 1983.

Puneetha, J., Kottam, N., Rathna, A. Investigation of photocatalytic degradation of crystal violet and its correlation with bandgap in ZnO and ZnO/GO nanohybrid. **Catalysis Today**, 2021.

Ramajo, L. A. Smirnov, D., Schipani, F., Martín, R., Villegas, E., Góes, M. S., Parra, R. Electrical response and microstructure development in zinc oxide films sprayed from ethanolic solutions of different salts. **Materials Research Bulletin**, v. 182, p. 113174, 2025.

Ramesh, N., Lai, C. W., Johan, M. R. B., Mousavi, S. M., Badruddin, I. A., Kumar, A., Gapsari, F. Progress in photocatalytic degradation of industrial organic dye by utilising the silver doped titanium dioxide nanocomposite. **Heliyon**, v. 10, n. 24, 2024.

Reed, J. S. **Principles of Ceramics Processing**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1996.

Rusdi, R., Abd Rahman, A., Mohamed, N. S., Kamarudin, N., Kamarulzaman, N. Preparation and band gap energies of ZnO nanotubes, nanorods and spherical nanostructures. **Powder Technology**, v. 210, n. 1, p. 18–22, 2011.

Šafaříková, M., Ptáčková, L., Kibrikova, I., & Šafařík, I.. Biosorption of water-soluble dyes on magnetically modified *Saccharomyces cerevisiae* subsp. *Uvarum* cells. **Chemosphere**, v. 59, p. 831–835, 2004.

Sauer, T. Tratamento de efluentes de curtumes através do processo combinado de degradação fotocatalítica seguida por adsorção em carvão ativado. Tese (Doutorado) – **Universidade**

Federal de Santa Catarina, 2006.

Selvaraj, S., Mohan, M. K., Navaneethan, M., Ponnusamy, S., Muthamizhchelvan, C. Synthesis and photocatalytic activity of Gd doped ZnO nanoparticles for enhanced degradation of methylene blue under visible light. **Mater. Sci.** 2019.

Shi, Q., Cai, T. Fast Crystal Growth of Amorphous Griseofulvin: Relations between Bulk and Surface Growth Modes. **Journal of Crystal Growth**, 2016.

Singh, R., Barman, P. B., Sharma, D. Dheeraj. Synthesis, structural and optical properties of Ag doped ZnO nanoparticles with enhanced photocatalytic properties by photo degradation of organic dyes. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 8, p. 5705–5717, 2017.

Sirirerkratana, K., Kemacheevakul, P., Chuangchote, S.. Color removal from wastewater by photocatalytic process using titanium dioxide-coated glass, ceramic tile, and stainless steel sheets. **Journal of Cleaner Production**, v. 215, p. 123–130, 2019.

Sivakumar, B. Global climate change and its impacts on water resources planning and management: assessment and challenges. **Stochastic Environmental Research and Risk Assessment**, v. 25, n. 4, p. 583-600, 2011.

Socrates, G. **Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts**. 3. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2004.

Tang, J., Yang, Z. F., Yi, Y. J. Enhanced Adsorption of Methyl Orange by Vermiculite Modified by Cetyltrimethylammonium Bromide (CTMAB). **Revista Procedia Environmental Sciences**, v. 13, p. 2179–2187, 2012.

Taufique, M.F.N.; Haque, A.; Karnati, P.; Ghosh, K. ZnO–CuO Nanocomposites with Improved Photocatalytic Activity for Environmental and Energy Applications. **J. Electron. Mater.** 2018.

Teixeira, C. P. A. B., P.A.B. Jardim, W. D. F. **Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos**. Campinas: UNICAMP, 2004.

UNESCO. **Relatório Mundial das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento dos Recursos Hídricos 2023: Parcerias e cooperação para a água**. Paris: Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura, 2023.

Urban, R. C. Metodologia para Gerenciamento Lodo de ETA e ETE. **Universidade Estadual de Campinas: CAMPINAS**, 2016.

Vianna, V. B., Tôrres, A. R., Azevedo, E. B.. Chemical effects on the optical properties of semiconductor particles. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 91, p. 5005, 1987.

- Vianna, V. B., Tôrres, A. R., Azevedo, E. B. Degradação de corantes ácidos por processos oxidativos avançados usando um reator com disco rotatório de baixa velocidade. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1353–1358, 2008.
- Xu, C., Rangaiah, G. P., Zhao, X. S. Photocatalytic degradation of methylene blue by titanium dioxide: Experimental and modeling study. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 38, p. 14641–14649, 2014.
- Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., Ang, H. M.. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172–184, 2014.
- Yusuf, M., Shabbir, M., Mohammad, F. Natural colorants: Historical, processing and sustainable prospects. **Natural products and bioprospecting**, v. 7, n. 1, p. 123-145, 2017.
- Zanoni, M. V. B., Yamanaka, H. I. D. E. K. O. Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento. **São Paulo: Ed. Cultura Acadêmica**, 2016.
- Zhang, J., Zhang, Y., Lei, Y., Pan, C. Biomedical applications of zinc oxide nanomaterials. **Current Molecular Medicine**, v. 13, n. 10, p. 1633–1645, 2013.
- Zhang, J., Zhang, Y., Lei, Y., Pan, C. Photocatalytic and degradation mechanisms of anatase TiO₂: a HRTEM study. **Catalysis Science & Technology**, v. 1, n. 2, p. 273–278, 2011. microporous Na₂Nb₂O₆·_{2/3}H₂O fibers and NaNbO₃ cubes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 7, p. 2373–2384, 2006.
- Zhang, N., Chu, D. Fabrication of flower-like hierarchical ZnO nanostructures with enhanced photocatalytic activity. **Surfaces and Interfaces**, v. 14, n. 399, p. 251–255, 2019.
- Zhu, S., Shan, L., Tian, X., Zheng, X., Sun, D., Liu, X., Zhou, Z. Hydrothermal synthesis of oriented ZnO nanorod–nanosheets hierarchical architecture on zinc foil as flexible photoanodes for dye-sensitized solar cells. **Ceramics International**, v. 40, p. 11663–11670, 2014.
- Zollinger, H. Color chemistry, synthesis, properties and application of organic dyes and pigments. **Weinheim**, New York, 1987.