



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CAMPUS BLUMENAU  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIA, PROCESSOS E  
MATERIAIS AVANÇADOS

Luiz Fernando Keller

**Síntese e caracterização de um fotocatalisador heterogêneo suportado para  
aplicação na degradação do azul de metileno**

Blumenau  
2023

Luiz Fernando Keller

**Síntese e caracterização de um fotocatalisador heterogêneo suportado para aplicação na degradação do azul de metileno**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Nanociência, Processos e Materiais Avançados da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Nanociência, Processos e Materiais Avançados.

Orientador: Prof. Eduardo Zapp, Dr.

Blumenau

2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Keller, Luiz Fernando

Síntese e caracterização de um fotocatalisador heterogêneo suportado para aplicação na degradação do azul de metileno / Luiz Fernando Keller ; orientador, Eduardo Zapp, 2023.  
86 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau, Programa de Pós-Graduação em Nanociência, Processos e Materiais Avançados, Blumenau, 2023.

Inclui referências.

1. Nanociência, Processos e Materiais Avançados. 2. Fotocatálise. 3. Fotocatalisador. 4. Processo Oxidativo Avançado. 5. Azul de Metileno. I. Zapp, Eduardo. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós Graduação em Nanociência, Processos e Materiais Avançados. III. Título.

Luiz Fernando Keller

**Síntese e caracterização de um fotocatalisador heterogêneo suportado para aplicação na degradação do azul de metileno**

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado, em 15 de fevereiro de 2023, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. José Wilmo Da Cruz Júnior, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina

Profa. Larissa Nardini Carli, Dra.  
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Cláudio Michel Poffo, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Mestre em Nanociência, Processos e Materiais Avançados.

---

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

---

Prof. Eduardo Zapp, Dr.  
Orientador

Blumenau, 2023.

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Augusto e Marlene, que sempre prestaram apoio incondicional, sem o qual nada do que foi alcançado seria possível. Agradeço também o constante incentivo e a eterna paciência ao acompanharem cada passo desta conquista.

À minha irmã, Bruna, que mesmo sendo mais nova, é uma fonte de ótimos conselhos, além de dotar de excelentes ouvidos para meus constantes desabafos.

À minha namorada, Kelly, que “*arranjou essa confusão*” no meio do caminho e não se assustou. Ao contrário, somou, e somou muito.

Às minhas primeiras amigadas de laboratório, Allana, Morgana Sofie e Luiza, por toda paciência para me ensinarem e auxiliarem em meus primeiros dias e pela companhia descontraída, recheada de risadas, cafés e fofocas.

Às amigadas que sucederam, Malvessi e Thaynara, por todos os auxílios, ensinamentos e mais cafés e fofocas.

Ao meu orientador, Prof. Eduardo Zapp, que topou este desafio em me orientar, sabendo das dificuldades que eu iria encontrar – e encontrei. Seu suporte foi fundamental para superá-las.

Ao Prof. Ismael pelas muitas conversas descontraídas. E pelos cafés.

À Prof<sup>a</sup>. Lara que, mesmo ocupada, destinou parte do seu tempo e conhecimento para me auxiliar nas caracterizações ópticas. Sem ela, este trabalho não seria o mesmo.

Aos membros da banca examinadora, Prof. José Wilmo, Prof<sup>a</sup>. Larissa e Prof. Cláudio Michel, além dos suplentes Prof<sup>a</sup>. Patrícia e Prof. Lucas, por aceitarem este convite. A cada aceite eu comemorei e comemoro novamente. Muito obrigado.

À Catieli, pelo apoio e incentivo em alguns dos momentos mais difíceis.

À minha psicóloga, Bárbara Cardoso, que me auxiliou a encontrar os caminhos que eu deveria trilhar para superar as adversidades que surgiram e enxergar as decisões que eu deveria tomar.

E à Universidade Federal de Santa Catarina, pela infraestrutura disponibilizada e pelo conhecimento adquirido.

## RESUMO

As diversas aplicações do uso d'água acarretam sua poluição, e conseqüentemente na saúde dos seres vivos. O abastecimento de água potável à população geral continua um desafio, agravado pelos contaminantes encontrados, muitos dos quais, recalcitrantes. Os compostos recalcitrantes assim são chamados, pois os tratamentos d'água convencionais não são efetivos para sua completa degradação. Apoiando-se nesta preocupação, o objetivo principal deste trabalho foi a obtenção de um fotocatalisador heterogêneo não disperso a partir de uma placa de cobre para degradação do azul de metileno. Para isso, escolheu-se como método de fabricação a anodização, aplicando-se um potencial de  $-200$  mV por  $300$  s, em função da sua reprodutibilidade e possibilidade de fabricação de óxido de cobre de elevada área superficial. Caracterizando o material através da voltametria cíclica, observou-se que as energias de banda de condução e valência estavam em  $-4,02$  eV e  $-5,99$  eV, respectivamente, com *band gap* de  $1,97$  eV, além de serem observados os comportamentos de oxidação e redução do cobre. A espectroscopia de impedância eletroquímica demonstrou diminuição da resistência de transferência de carga medida na incidência de luz visível em relação ao cenário escuro, além de fornecer os tempos de recombinação dos pares elétron-buraco, sendo  $1,73$  ms para o tempo de vida aparente e  $0,85$  ms para a constante de tempo característica. Através da espectroscopia de impedância eletroquímica resolvida por energia plotou-se o gráfico de Mott-Schottky e obteve-se o potencial de banda plana de  $1,57$  V vs. Ag/AgCl e foi possível caracterizar o fotocatalisador como tipo misto p e n e calculou-se a concentração de portadores de carga, na ordem de  $10^{21}$  cm<sup>-3</sup>. Além disso, foi possível obter o *band gap* ao analisar o inverso da resistência ( $R^{-1}$ ) em função do potencial aplicado, e assim obteve-se o valor de  $1,93$  eV. Aplicando-se a espectroscopia de reflectância e plotando-se o gráfico de Tauc obteve-se o *band gap* óptico de  $1,57$  eV. Pela espectroscopia de fotoluminescência obteve-se o *band gap* de  $2,02$  eV. Os quatro valores de *band gap* obtidos são coerentes entre si, além de estarem de acordo com outros valores obtidos na literatura. Também foram realizadas medidas de fotocorrente, as quais mostraram atividade em potenciais catódicos e anódicos, reforçando a hipótese de característica mista do tipo p e n no material sintetizado. Através da microscopia eletrônica de varredura foi possível verificar a formação de nanoagulhas com diâmetro médio de  $16,2 \pm 5,1$  nm. Para verificar a fotoatividade foram realizados diversos testes de fotodegradação do azul de metileno em diversas condições operacionais, onde os melhores resultados foram observados na presença de luz solar simulada e com a adição de  $1,5$  % (m/v) de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, alcançando  $98,1$ % de degradação em  $60$  minutos. Foram obtidos resultados ótimos de reusabilidade (em  $5$  ciclos, degradação de  $98,8$ % para  $97,3$ %), e estabilidade (com degradação de  $98,8$ % no dia  $0$  e  $98,5$ % após  $60$  dias). Os resultados obtidos foram satisfatórios, apesar da baixa fotoatividade nas condições desejadas (sem adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), podendo ser esta em decorrência da baixa área superficial do substrato utilizado e/ou dos estados de defeitos presentes. Por fim, conclui-se que o semicondutor misto de CuO e Cu<sub>2</sub>O é um promissor candidato à fotocatalise de compostos orgânicos recalcitrantes.

**Palavras-chave:** compostos recalcitrantes; azul de metileno; anodização; óxido de cobre; fotocatalise; fotocatalisador.

## ABSTRACT

The various applications of water use lead to its pollution, and consequently to the health of living beings. The supply of drinking water to the general population remains a challenge, aggravated by the contaminants found, many of which are recalcitrant. Recalcitrant compounds are so called because conventional water treatments are not effective for their complete degradation. Based on this concern, the main objective of this work was to obtain a non-disperse heterogeneous photocatalyst from a copper plate for the degradation of methylene blue. For this, anodizing was chosen as the manufacturing method, applying a potential of  $-200$  mV for 300 s, due to its reproducibility and the possibility of manufacturing copper oxide with a high surface area. Characterizing the material through cyclic voltammetry, it was observed that the conduction and valence band energies were at  $-4.02$  eV and  $-5.99$  eV, respectively, with a band gap of 1.97 eV, in addition to observing the oxidation and reduction behavior of copper. The Electrochemical Impedance Spectroscopy demonstrated a decrease in the charge transfer resistance measured in the incidence of visible light in relation to the dark scenario, in addition to providing the recombination times of the electron-hole pairs, being 1.73 ms for the apparent lifetime and 0.85 ms for the characteristic time constant. Using Energy Resolved Electrochemical Impedance Spectroscopy, a Mott-Schottky graph was plotted and a flat band potential of 1.57 V vs. Ag/AgCl was found, it was possible to characterize the photocatalyst as a mixed p and n type and the concentration of charge carriers was calculated, in the order of  $10^{21}$   $\text{cm}^{-3}$ . Furthermore, it was possible to obtain the band gap by analyzing the inverse of the resistance ( $R^{-1}$ ) as a function of the applied potential, and thus a value of 1.93 eV was obtained. Applying Reflectance Spectroscopy and plotting the Tauc graph, an optical band gap of 1.57 eV was obtained. By Photoluminescence Spectrometry, a band gap of 2.02 eV was obtained. The four band gap values obtained are consistent with each other, in addition to being in accordance with other values obtained in the literature. Photocurrent measurements were also carried out, which showed activity at cathodic and anodic potentials, reinforcing the hypothesis of a mixed characteristic of p and n type in the synthesized material. Through Scanning Electron Microscopy it was possible to verify the formation of nanoneedles with an average diameter of  $16,2 \pm 5,1$  nm. To verify photoactivity, several Methylene Blue photodegradation tests were carried out under different operational conditions, where the best results were observed in the presence of simulated sunlight and with the addition of 1.5% (m/v) of  $\text{H}_2\text{O}_2$ , reaching 98.1% degradation in 60 minutes. Optimum results were obtained for reusability (in 5 cycles, degradation from 98.8% to 97.3%), and stability (with degradation of 98.8% on day 0 and 98.5% after 60 days). The results obtained were satisfactory, despite the low photoactivity under the desired conditions (without adding  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), which could be due to the low surface area of the substrate used and/or the states of defects present. Finally, it is concluded that the CuO and  $\text{Cu}_2\text{O}$  mixed semiconductor is a promising candidate for the photocatalysis of recalcitrant organic compounds.

**Keywords:** recalcitrants compounds; methylene blue; anodizing; copper oxide; photocatalysis; photocatalyst.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular do Azul de Metileno.....	20
Figura 2 – Diagrama do espectro eletromagnético visível.....	27
Figura 3 – Ilustração da excitação eletrônica em um fotocatalisador, com as etapas: (I) absorção dos fótons; (II) excitação eletrônica com geração de portadores de carga; (III) separação das cargas e migração para superfície; recombinação das cargas (IV) no interior e (V) na superfície; e reações de (VI) redução e (VII) oxidação.....	28
Figura 4 – Óxido de cobre em pó, para dispersão homogênea (A); óxido de cobre imobilizado, para utilização heterogênea .....	30
Figura 5 – Simulador de luz solar de fabricação própria .....	35
Figura 6 – Voltametria Linear da placa de cobre (eletrodo de trabalho), com contra eletrodo de platina, em solução NaOH (2 mol L <sup>-1</sup> ), faixa de potencial: -0,5 a 0,5 V vs. Ag/AgCl .....	40
Figura 7 – Anodização do cobre (eletrodo de trabalho), com contra eletrodo de platina, à -200 mV vs. Ag/AgCl em solução NaOH (2 mol L <sup>-1</sup> ) por 300 segundos.....	41
Figura 8 – Imagem das placas de cobre: (A) uma placa limpa de cobre, (B) uma placa recém anodizada em meio alcalino, (C) uma placa anodizada e posteriormente calcinada à 200 °C por 2 horas e (D) uma placa após a calcinação com limpeza da camada mais externa de óxido formado .....	44
Figura 9 – Imagens de MEV do (A) filme anodizado ampliado 1000 vezes; (B) filme anodizado ampliado 10000 vezes; (C) filme anodizado e calcinado ampliado 1000 vezes; e (D) filme anodizado e calcinado ampliado 10000 vezes .....	45
Figura 10 – Espectro de EDS para amostra de cobre anodizada. (A) Filme eletrodepositado e calcinado. (B) Após a remoção do excesso de óxido formado ...	47
Figura 11 – Voltamograma cíclico da placa de cobre anodizada em tampão fosfato (0,2 mol L <sup>-1</sup> , pH 7,0), com velocidade de varredura de 50 mV s <sup>-1</sup> , faixa de potencial: -1,0 a 1,0 V vs. Ag/AgCl .....	48
Figura 12 – Voltamograma cíclico da placa de cobre anodizada em tampão fosfato (0,2 mol L <sup>-1</sup> , pH 7,0), com velocidade de varredura de 50 mV s <sup>-1</sup> , faixa de potencial: -1,0 a 2,0 V vs. Ag/AgCl .....	49
Figura 13 – Diagramas de Nyquist da placa de cobre anodizada no escuro (curva preta) e sob iluminação (curva vermelha), em potencial de circuito aberto, de 10 mV	



de amplitude, faixa de frequência de 100000 – 0,1 Hz, em solução tampão fosfato (0,2 mol L <sup>-1</sup> , pH 7,0) e área da placa exposta de 4 mm <sup>2</sup> .....	51
Figura 14 – Representação do circuito equivalente proposto para o tratamento dos dados experimentais .....	52
Figura 15 – Diagramas de Bode da placa de cobre anodizada no escuro e sob iluminação, em potencial de circuito aberto, 10 mV de amplitude, faixa de frequência de 100000–0,1 Hz, em solução tampão fosfato (0,2 mol L <sup>-1</sup> , pH 7,0) e área da placa exposta de 4 mm <sup>2</sup> .....	54
Figura 16 – Gráfico de Mott–Schottky, sem radiação, mostrando C <sup>-2</sup> em função do potencial aplicado para a placa anodizada em tampão fosfato (0,2 mol L <sup>-1</sup> , pH 7,0), frequência aplicada de 1000 Hz, 5 frequências por década e amplitude de 10 mV, área da placa exposta de 4 mm <sup>2</sup> . (A) janela de potencial de –1,0 V a 1,8 V e (B) janela de potencial de –0,4 V a 0,1 V .....	57
Figura 17 – Gráfico de Mott–Schottky, com radiação solar simulada, mostrando C <sup>-2</sup> em função do potencial aplicado para a placa anodizada em tampão fosfato (0,2 mol L <sup>-1</sup> , pH 7,0), frequência aplicada de 1000 Hz, 5 frequências por década e amplitude de 10 mV, área da placa exposta de 4 mm <sup>2</sup> , ampliado de –0,8 V a 0,8 V .....	58
Figura 18 – Gráfico de R <sup>-1</sup> em função do potencial aplicado para a placa anodizada em tampão fosfato (0,2 mol L <sup>-1</sup> , pH 7,0), frequência aplicada de 0,1 Hz, 5 frequências por década e amplitude de 10 mV, e área da placa exposta de 4 mm <sup>2</sup> , com janela de potencial de –1,0 V a 1,8 V vs. Ag/AgCl.....	60
Figura 19 – Espectro de reflectância da placa de cobre anodizada, de 300 a 900 nm .....	61
Figura 20 – Gráfico Tauc para o <i>band gap</i> óptico da placa de cobre anodizada .....	62
Figura 21 – Espectros de fotoluminescência obtidos em um comprimento de onda de excitação de 405 nm para a placa de cobre anodizada .....	64
Figura 22 – Curvas de j–V obtidos para a placa de cobre anodizada no escuro (curva preta) e sob iluminação (curva vermelha) em solução tampão fosfato (0,2 mol L <sup>-1</sup> , pH 7,0) com taxa de varredura de 10 mV s <sup>-1</sup> .....	65
Figura 23 – Mecanismo de geração de pares elétron–buraco da heterojunção Cu <sub>2</sub> O/CuO sob radiação luminosa visível.....	66
Figura 24 – Degradação do MB no escuro, com radiação solar simulada e com radiação UV, todos com adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1,5% (m/v) e sem auxílio eletroquímico....	68

Figura 25 – Degradação do MB com radiação solar simulada e adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1,5% (m/v), com e sem fotocatalisador .....	69
Figura 26 – Amostras do azul de metileno durante a fotocátalise nos tempos 0, 15, 30, 45 e 60 minutos, na configuração SSN .....	69
Figura 27 – Amostras do azul de metileno durante a fotocátalise nos tempos 0 e 60 minutos, na configuração SSN .....	70
Figura 28 – Teste de reusabilidade do fotocatalisador para degradação do MB, com radiação solar simulada e adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1,5% (m/v), 5 ciclos .....	71
Figura 29 – Teste de estabilidade do fotocatalisador para degradação do MB, com radiação solar simulada e adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1,5% (m/v), nos dias 0 e 60.....	72
Figura 30 – Otimização da concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> para a degradação do MB, com radiação solar simular, com a concentração original de 1,5% (m/v) e as concentrações de teste de 1,0% (m/v) e 0,75% (m/v), por 60 minutos na configuração SSN.....	72

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Grupos e poluentes emergentes e seus principais compostos .....	18
--	----

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação do potencial de redução de oxidantes comuns .....	24
Tabela 2 – Configurações dos experimentos de fotocatalise .....	37
Tabela 3 – Configurações dos experimentos de fotocatalise .....	38
Tabela 4 – Medições de diâmetro das nanoagulhas para cálculo da média .....	46
Tabela 5 – Composição percentual de Cobre e oxigênio obtido por EDS.....	46
Tabela 6 – Potenciais de oxidação e redução estimados para a placa de cobre anodizada, níveis de energia da banda de valência e banda de condução e <i>band gap</i> eletroquímico.....	50
Tabela 7 – Valores dos elementos ajustados utilizando o circuito equivalente apresentado para o cenário escuro.....	53
Tabela 8 – Valores dos elementos ajustados utilizando o circuito equivalente apresentado para o cenário iluminado .....	53
Tabela 9 – Valores obtidos para os tempos de recombinação.....	55
Tabela 10 – Valores obtidos pelo gráfico de $R^{-1}$ vs. E.....	60
Tabela 11 – Configurações dos experimentos de catálise .....	67
Tabela 12 – Comparativo entre outros trabalhos já publicados empregando óxido de cobre como fotocalisador na degradação de MB .....	74

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1D	Unidimensionais
Ag/AgCl	Prata/Cloreto de Prata
BC	Banda de Condução
BV	Banca de Valência
DBO	Demanda Biológica de Oxigênio
E <sub>BC</sub>	Energias da Banda de Condução
E <sub>BV</sub>	Energias da Banda de Valência
EC	Eletrocatalise
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
E <sub>g</sub>	<i>Band Gap</i>
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
EIE–RE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica Resolvida por Energia
E <sub>oxi</sub>	Potencial de Início do Pico de Oxidação
ER	Espectroscopia de Reflectância
E <sub>red</sub>	Potencial de Início do Pico de Redução
ETAs	Estações de Tratamento de Águas
LabNanO	Laboratório de Nanoestruturas Optoeletrônicas
MB	Azul de Metileno
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MOx	Óxidos Metálicos
NHE	Eletrodo padrão de hidrogênio ( <i>do inglês Normal Hydrogen Electrode</i> )
NPs	Nanopartículas
Pes	Poluentes Emergentes
POAs	Processos Oxidativos Avançados
Ppb	Partes Por Bilhão
Ppt	Partes Por Trihão
R <sub>ct</sub>	Resistência à Transferência de Carga
V <sub>fb</sub>	Potencial de Banda Plana

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>17</b>
2.1	OBJETIVO GERAL .....	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	17
<b>3</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>18</b>
3.1	POLUENTES EMERGENTES .....	18
<b>3.1.1</b>	<b>Azul de Metileno</b> .....	<b>20</b>
3.2	TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS.....	20
3.3	TRATAMENTO DE ÁGUA .....	22
3.4	TRATAMENTO DE ÁGUA COM RESÍDUOS RECALCITRANTES.....	23
<b>3.4.1</b>	<b>Fotocatálise</b> .....	<b>27</b>
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>32</b>
4.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO FOTOCATALISADOR.....	32
<b>4.1.1</b>	<b>Materiais e reagentes</b> .....	<b>32</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Experimentação</b> .....	<b>32</b>
<b>4.1.3</b>	<b>Caracterização</b> .....	<b>33</b>
4.1.3.1	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i> .....	33
4.1.3.2	<i>Espectroscopia de Energia Dispersiva</i> .....	33
4.1.3.3	<i>Voltametria Cíclica</i> .....	34
4.1.3.4	<i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica</i> .....	34
4.1.3.5	<i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica Resolvida por Energia</i> .....	34
4.1.3.6	<i>Espectroscopia de Reflectância</i> .....	35
4.1.3.7	<i>Espectroscopia de Fotoluminescência</i> .....	36
4.2	FOTOCATÁLISE.....	36
<b>4.2.1</b>	<b>Materiais e reagentes</b> .....	<b>36</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Experimentação</b> .....	<b>37</b>
<b>4.2.3</b>	<b>Caracterização</b> .....	<b>39</b>
4.2.3.1	<i>Espectroscopia UV-Vis</i> .....	39
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>40</b>
5.1	ELETROQUÍMICA DE ANODIZAÇÃO DE COBRE EM MEIO ALCALINO .....	40
5.2	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL .....	45
<b>5.2.1</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura</b> .....	<b>45</b>

<b>5.2.2</b>	<b>Espectroscopia de Energia Dispersiva .....</b>	<b>46</b>
5.3	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA .....	47
<b>5.3.1</b>	<b>Voltametria Cíclica .....</b>	<b>47</b>
<b>5.3.2</b>	<b>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica .....</b>	<b>50</b>
<b>5.3.3</b>	<b>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica Resolvida por Energia</b>	<b>55</b>
5.4	CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA.....	61
<b>5.4.1</b>	<b>Espectroscopia de Reflectância .....</b>	<b>61</b>
<b>5.4.2</b>	<b>Espectroscopia de Fotoluminescência.....</b>	<b>63</b>
5.5	AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DO ÓXIDO COMO FOTOCATALISADOR.....	64
<b>5.5.1</b>	<b>Medidas de fotocorrente .....</b>	<b>64</b>
<b>5.5.2</b>	<b>Mecanismo .....</b>	<b>65</b>
<b>5.5.3</b>	<b>Fotodegradação .....</b>	<b>66</b>
<i>5.5.3.1</i>	<i>Espectroscopia UV-Vis.....</i>	<i>67</i>
5.6	COMPARATIVO COM A LITERATURA.....	74
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>76</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>78</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso utilizado de diversas maneiras, das quais se incluem recreação, transporte, geração de energia, uso doméstico e diversas aplicações industriais, comerciais e agropecuárias. Além disso, a água também sustenta todas as formas de vida e tem impacto direto em nossa saúde, estilo de vida e bem-estar econômico (P.U. *et al.*, 2017).

Um dos maiores desafios do século XXI é o abastecimento de água potável para milhões de pessoas em todo o mundo (AMOR *et al.*, 2019). Nas décadas recentes vem-se identificando uma ampla gama de contaminantes em meios aquáticos, em sua maioria orgânicos e oriundos da atividade humana, tornando-se um problema de preocupação global (NIDHEESH *et al.*, 2022; ROUT *et al.*, 2021)

Dentre os poluentes gerados e descartados em meios aquosos, podem-se destacar os Poluentes Emergentes (por exemplo, disruptores endócrinos, aditivos industriais e produtos farmacêuticos em geral), usualmente formados por compostos recalcitrantes, sendo estes potenciais causadores de problemas à saúde e doenças a todos os animais, nos quais se incluem os humanos (ARMAN *et al.*, 2021).

Atualmente, dá-se muita atenção ao tratamento de efluentes agrícolas e industriais devido ao seu crescente potencial poluidor decorrente da rápida industrialização e múltiplas atividades humanas (AMOR *et al.*, 2019). Estes efluentes possuem, em muitas ocasiões, compostos orgânicos que são persistentes aos tratamentos químicos e/ou biológicos utilizados em processos de tratamento de água convencionais, persistindo assim no meio ambiente, e por isso são chamados de poluentes ou efluentes recalcitrantes (GUPTA; THAKUR, 2017; KRISHNAN *et al.*, 2017).

Para tratar de forma eficaz os efluentes recalcitrantes, o tratamento deve envolver a degradação total (mineralização) dos contaminantes orgânicos, tendo como produtos finais água, dióxido de carbono e os ânions inorgânicos oxidados de quaisquer hetero átomos presentes, ou as moléculas mais facilmente degradáveis, que podem ser removidas biologicamente. Para isso, diversos processos químicos vêm sendo estudados, dentre os quais, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) – que se baseiam na geração *in situ* de radicais de forte oxidação – são considerados técnicas promissoras com crescente aplicação industrial (AMOR *et al.*, 2019; ARMAN *et al.*, 2021; KRISHNAN *et al.*, 2017).



Considerando que a água consiste na maior parte de superfície terrestre, abrigando diversas formas de vida e que apenas uma pequena fração é potável, sendo ela o recurso mais importante à vida (P.U. *et al.*, 2017), motivou-se a presente pesquisa, na qual, partindo dos princípios dos POAs, focou-se no desenvolvimento de um fotocatalisador heterogêneo capaz de degradar compostos orgânicos recalcitrantes, que não utilize metais nobres, pesados e outros com custo e riscos elevados, além de evitar as já conhecidas desvantagens, como a recombinação elétron-buraco, mantendo bom desempenho e com viabilidade técnica. Portanto, escolheu-se como substrato o cobre, visando a fabricação de filme fino de CuO e Cu<sub>2</sub>O sobre sua superfície.

Dentre os diversos métodos de fabricação, como *spin coating*, deposição eletroquímica, revestimento por imersão, deposição física de vapor por feixe de elétrons, entre outros, optou-se pela anodização em função da sua reprodutibilidade e possibilidade de fabricação de nanomateriais unidimensionais (1D) como nanofios e nanoagulhas de elevada área superficial (ANANTHARAJ *et al.*, 2021; KHIAMI *et al.*, 2019).

Como composto recalcitrante para testes do fotocatalisador, foi escolhido o azul de metileno (MB), por ser, além de uma molécula alvo padrão de pesquisas para fotocatalise (XU; RANGIAH; ZHAO, 2014), um corante de extenso uso na indústria têxtil e apresentar elevada toxicidade, potencial risco de câncer e não ser biodegradável (KHAN *et al.*, 2022).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho teve como objetivo sintetizar um fotocatalisador heterogêneo não disperso, baseado nas técnicas de oxidação avançada existentes, a partir do cobre, ambientalmente adequado e com elevado potencial de aplicação para degradação do azul de metileno.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Sintetizar um fotocatalisador heterogêneo não disperso a partir de uma placa de cobre, através de técnica eletroquímica, visando:

- Obter o *band gap* do material dentro do espectro das radiações visíveis (de 1,65 eV à 3,10 eV, aproximadamente);
- Alcançar elevada concentração de portadores de carga;
- Conseguir baixa recombinação elétron–buraco;
- Degradar o MB através de fotocatalise;
- Obter a reusabilidade do fotocatalisador, avaliando a porcentagem de perda de desempenho após 5 ciclos;
- Obter a estabilidade do fotocatalisador, avaliando a porcentagem de perda de desempenho após 60 dias entre usos.

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 POLUENTES EMERGENTES

Os poluentes emergentes (PEs) são substâncias recalcitrantes bioacumuladoras, de origens naturais ou sintéticas, e que podem causar danos à saúde de animais, onde incluem-se os seres humanos. Os PEs também são chamados de contaminantes emergentes, micropoluentes, contaminantes de preocupação emergente ou compostos de traço orgânico, a depender do grupo de pesquisa. O Serviço Geológico dos Estados Unidos (tradução livre de *US Geological Survey*) caracterizou os PEs como qualquer composto de origem natural ou artificial ou qualquer microrganismo que não é comumente encontrado no meio, mas pode causar impactos ambientais e também efeitos na saúde humana. São exemplos de danos à saúde: redução da fertilidade, atrasos no desenvolvimento neurológico, síndrome do ovário policístico, aborto espontâneo e cânceres como os de próstata, testículo e mama (ARMAN *et al.*, 2021; ROUT *et al.*, 2021).

Estes poluentes só foram identificados como contaminantes significantes recentemente, mesmo quando se tratando de poluentes antigos, tornando-se uma preocupação mundial crescente, dada sua periculosidade. Os PEs são encontrados em águas de superfícies, lençóis freáticos, esgotos urbanos e até na água potável, além de também estarem presentes em alimentos e solos e possuem sua origem nas atividades domésticas, industriais, agrícolas e hospitalares. Alguns dos exemplos mais comuns de PEs são os produtos para cuidados pessoais, hormônios (sintéticos e naturais) e outros disruptores endócrinos, retardantes de chamas, aditivos industriais, farmacêuticos em geral, nanomateriais e pesticidas – apresentados em maiores detalhes no Quadro 1 (ARMAN *et al.*, 2021).

Quadro 1 – Grupos e poluentes emergentes e seus principais compostos

<b>Grupos</b>	<b>Exemplos</b>	<b>Principais Compostos</b>
Farmacêuticos	Antibióticos humanos e veterinários	Trimetoprim, eritromicina, amoxicilina, lincomicina, sulfametoxazol, cloranfenicol, ibuprofeno, diclofenaco, paracetamol, codeína, ácido acetilsalicílico, fenoprofeno, diazepam, carbamazepina, primidona, salbutamol, metoprolol, propanolol, timolol, atenolol,
	Analgésicos e antiinflamatórios	
	Drogas psiquiátricas	

	Reguladores de lipídeos	sotalol, bezafibrato, ácido clofíbrico, fenofibrato, etofibrato, genfibrozila, iopromida, iopamidol, diatrizoato
	Contrastes para raio-X	
Produtos para cuidados pessoais	Fragrâncias	Almíscares artificiais, ftalato, benzofenona, enzacamene, cânfora, benzamida
	Protetores solares	
	Repelentes para insetos	
Disruptores endócrinos químicos		4-octilfenol, colesterol, estrona, 17 $\beta$ -estradiol, 17 $\alpha$ -etinilestradiol, coprostanol, progesterona, estigmasterol, 4-nonilfenol, Bis (2-etilhexil) Ftalato, Bisfenol A
Hormônios e esteroides		Estradiol, estrona, estriol, dietilestilbestrol
Compostos perfluorados		Ácido perfluorooctanessulfônico, ácido perfluorooctanoico
Surfactantes		Etoxilatos de alquilfenol, 4-n-nonilfenol, 4-octilfenol, carboxilatos de alquilfenol
Corantes		Vermelho disperso 1, laranja disperso 1, Sudan 1, vermelho básico 9, violeta cristal, azul de metileno

Fonte: adaptado de (ARMAN *et al.*, 2021; LELLIS *et al.*, 2019)

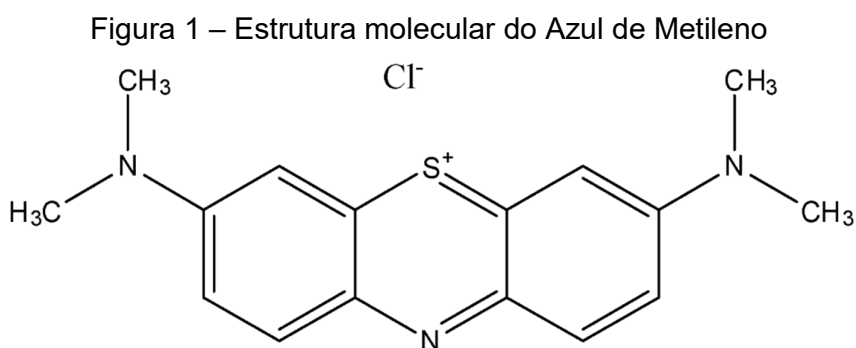
A maioria dos compostos recalcitrantes são originários de atividades humanas e são lançados, consciente ou inconscientemente, em ecossistemas aquáticos, causando a bioacumulação e consequentes efeitos indesejados. Estes contaminantes são comumente encontrados em concentrações traço, variando de partes por bilhão (ppb) até partes por trilhão (ppt) (ARMAN *et al.*, 2021; GUPTA; THAKUR, 2017; NIDHEESH *et al.*, 2022).

### 3.1.1 Azul de Metileno

O MB, com sua estrutura química ilustrada na Figura 1, é um corante sintético utilizado no tingimento de papéis, lã, seda e algodão, além de aplicações nas indústrias alimentícias, cosméticas e farmacêuticas (OLADOYE *et al.*, 2022).

O MB pode induzir várias doenças, como cianose, necrose tecidual, formação de corpos de Heinz, vômitos, icterícia, entre outros. Quanto às plantas, já se provou que ele causa a inibição do crescimento e redução de pigmento e teor de proteína das microalgas *Chlorella vulgaris* e *Spirulina platensis* (OLADOYE *et al.*, 2022).

Portanto, os efeitos negativos associados às águas residuais contendo o corante MB justificam a necessidade de remoção efetiva antes do despejo em meios aquáticos (OLADOYE *et al.*, 2022).



Fonte: adaptado de (OLADOYE *et al.*, 2022)

## 3.2 TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS

As estações de tratamento de água e esgoto são compostas por operações unitárias desenvolvidas e otimizadas para cumprirem uma determinada etapa de todo o processo, dependendo do tipo e concentração dos contaminantes presentes. A escolha das operações necessárias dá-se de acordo com a fonte de água a ser tratada e os objetivos desejados, geralmente respeitando as regulações e padrões legais e considerando as variações possíveis ao longo do tempo. Águas residuais usualmente são tratadas por uma combinação de operações físico-químicas e biológicas, entretanto, é possível tratar apenas com processos físico-químicos (DROSTE; GEHR, 2019; GUPTA; THAKUR, 2017).

Antes de iniciar o tratamento da água residual em si, faz-se necessário remover objetos de dimensões que possam danificar ou atrapalhar os equipamentos das etapas seguintes. Para tal, comumente utiliza-se uma grade de barras. Na sequência pode-se utilizar um triturador que diminuirá o tamanho do que eventualmente passar pela grade e também é possível utilizar de um decantador para remover a areia, visando conservar os equipamentos posteriores (VESLIND; SUSAN M. MORGAN; LAUREN G. HEINE, 2010).

Na sequência faz-se o tratamento primário, onde através da gravidade e de grandes tanques é removido o máximo possível de lodo através da decantação, que por sua vez costuma apresentar forte odor, organismos patogênicos e muita água, dificultando assim seu tratamento para correta disposição. O tratamento primário remove aproximadamente 60% dos sólidos presentes na água residual, além de 30% da demanda biológica de oxigênio (DBO) e 20% do fósforo (VESLIND; SUSAN M. MORGAN; LAUREN G. HEINE, 2010). Ainda nesta etapa é removido o óleo suspenso e outros materiais leves (GUPTA; THAKUR, 2017).

Dando continuidade ao processo, o tratamento secundário busca reduzir ao máximo a DBO, visando evitar a criação de condições inaceitáveis na água em que for posteriormente despejada. Quase todos tratamentos para redução da DBO são através de ação microbiana em tanques com aeração, possibilitando a degradação das frações orgânicas solúveis enquanto segrega os componentes menos solúveis em flocos (GUPTA; THAKUR, 2017; VESLIND; SUSAN M. MORGAN; LAUREN G. HEINE, 2010).

Os lodos retirados nos processos citados anteriormente precisam ser tratados e dispostos de maneira ambientalmente corretas, buscando remover os odores e a patogenicidade presentes. Para isso, faz-se a estabilização do lodo, podendo ser através da adição de cal, digestão aeróbica ou digestão anaeróbica. Na sequência, busca-se retirar o excesso de água do lodo. As técnicas comuns são a cama de areia, filtro de correia e centrífugas e após esta etapa, forma-se um bolo com alta concentração de sólidos (VESLIND; SUSAN M. MORGAN; LAUREN G. HEINE, 2010).

Em algumas situações em que o tratamento secundário se mostra ineficaz, não alcançando os parâmetros mínimos aceitáveis, adiciona-se o tratamento terciário, também chamado de tratamento avançado. O foco pode ser para a remoção de nutrientes como nitrogênio, através da nitrificação da amônia e posterior gaseificação

do nitrogênio, ou do fósforo através de métodos químicos e biológicos transformando as fontes indesejáveis de fósforo (ortofosfato, polifosfato e ligações orgânicas de fosfato) em substâncias inertes que precipitam. Ou ainda, o tratamento terciário pode visar a remoção de matéria orgânica, utilizando-se a adsorção por carvão ativado (VESLIND; SUSAN M. MORGAN; LAUREN G. HEINE, 2010).

Enquanto a maioria dos contaminantes de águas residuais são facilmente degradáveis pelos métodos convencionais de tratamento supracitados, há PEs recalcitrantes e, portanto, persistem na água. As baixas concentrações destes compostos orgânicos em grandes volumes de águas residuais tornam seu tratamento muito difícil pelos processos de tratamento convencionais, incluindo carvão ativado, precipitação química, resinas de troca iônica e filtração por membrana. Além disso, tais processos têm outras desvantagens, como alto custo de operação e manutenção, problemas de acúmulo e descarte de lodo concentrado, uso excessivo de produtos químicos e baixa sensibilidade em relação aos compostos alvo (GUPTA; THAKUR, 2017).

A remoção de alguns compostos recalcitrantes orgânicos também não é realizada pelos processos biológicos tradicionais, como lodos ativados e filtros biológicos que empregam microrganismos, pois esses compostos podem resultar na morte da população microbiana, reduzindo a eficiência ou interrompendo o processo de tratamento. Em vista disso, faz-se necessária a implementação de outras alternativas para os processos de tratamento, como os processos oxidativos avançados (POAs), como uma etapa de pré-tratamento ou pós-tratamento (BRACAMONTES-RUELAS *et al.*, 2022; GUPTA; THAKUR, 2017).

### 3.3 TRATAMENTO DE ÁGUA

As fontes d'água prontas para o consumo são exceção à regra, especialmente em regiões populosas ou de forte uso agrícola, necessitando de tratamento prévio. Usualmente a água captada possui uma turbidez significativa em função da presença de partículas coloidais e lodo. Essas possuem uma carga eletrostática natural que as impedem de colidirem e aglutinarem. Sendo assim, adiciona-se um floculante, como sulfato de alumínio, e um coagulante, usualmente um polímero e dessa forma as partículas passam a se atraírem e formam aglutinados maiores (VESLIND; SUSAN M. MORGAN; LAUREN G. HEINE, 2010). Com a formação das partículas maiores na

etapa anterior, a água em processo de tratamento passa para um tanque de decantação, visando separar da água os chamados flocos. O tanque é dimensionado de tal forma que a água esteja em total ou quase total repouso, possibilitando que os flocos decantem naturalmente através das forças gravitacionais e então forma-se então um lodo que é removido do tanque a cada poucas semanas (VESLIND; SUSAN M. MORGAN; LAUREN G. HEINE, 2010).

Após a decantação, a próxima etapa é o processo de filtração que visa capturar as partículas que escaparam na etapa anterior, constituindo-se de um tanque com areia onde a água é despejada por cima, escorrendo até chegar a um fundo falso, e seguindo sem carregar a areia para a próxima etapa. Ocasionalmente o filtro satura, necessitando assim de uma retrolavagem, onde faz-se a inserção d'água em fluxo contrário, fluidizando o meio e soltando as sujidades que são removidas pela água descartada (VESLIND; SUSAN M. MORGAN; LAUREN G. HEINE, 2010).

A última etapa visando a potabilidade da água é a desinfecção, que almeja destruir qualquer organismo patogênico que tenha permanecido na água após os processos anteriores. O processo de desinfecção pode ocorrer pela adição de gás cloro, hipoclorito de sódio ou hipoclorito de cálcio, que por sua vez oxida os materiais orgânicos, onde incluem-se os organismos patogênicos. A água então está cristalina e, teoricamente, livre de impurezas, tornando-se própria para o consumo humano (VESLIND; SUSAN M. MORGAN; LAUREN G. HEINE, 2010).

Porém, os tratamentos d'água convencionais, sejam para águas residuais ou para consumo, não são projetadas para a degradação de poluentes recalcitrantes, dado que elas são pensadas para removerem compostos biodegradáveis e decantáveis (NIDHEESH *et al.*, 2022).

Os POAs possuem a habilidade de transformar os contaminantes em moléculas intermediárias biodegradáveis, ou então, já executar a mineralização completa, tornando-se assim uma opção para complementar os tratamentos d'água (NIDHEESH *et al.*, 2022).

### 3.4 TRATAMENTO DE ÁGUA COM RESÍDUOS RECALCITRANTES

Ainda que os processos convencionais possam remover parte dos poluentes recalcitrantes, seja em tratamentos de efluentes ou de água para consumo, a eficiência é baixa, de modo que a concentração de fármacos encontrada na água



tratada em Estações de Tratamento de Água (ETAs), em diversas cidades do Brasil, são da mesma ordem de grandeza de antes do tratamento (LIMA, D. R. S. *et al.*, 2017).

Uma alternativa é a adição de um processo físico para remoção dos poluentes recalcitrantes, como a adsorção – que é a mais utilizada – e consiste em transferir o poluente de um meio líquido para um meio sólido. Entretanto, além dos altos custos associados a alguns materiais, há a preocupação com a regeneração e reutilização destes materiais, pois esse método não decompõe os resíduos, apenas os transferem do meio líquido para um meio sólido (WANG, J.; WANG, 2016).

Outra opção são os POAs, por serem métodos de tratamento químico que objetivam degradar a matéria orgânica recalcitrante baseados na utilização de fortes agentes oxidantes. Os POAs podem ser utilizados como pré-tratamento ou pós-tratamento em relação ao processo biológico, com base nas necessidades da estação de tratamento e na natureza dos poluentes a serem tratados. Um exemplo é a produção *in situ* de radicais hidroxilas altamente reativos ( $\bullet\text{OH}$ ) a partir de ozônio,  $\text{H}_2\text{O}_2$  (com raios ultravioleta ou processos Fenton) ou da água através de fotocatalise, e que reagem de forma não seletiva com a maioria dos compostos orgânicos. Em função da não seletividade, o radical hidroxila é capaz de degradar até os compostos mais recalcitrantes, pois ele é o segundo oxidante mais forte conhecido, com um potencial de redução de  $= 2,80 \text{ V vs. NHE}$ , ficando atrás somente do flúor (BRACAMONTES-RUELAS *et al.*, 2022; KRISHNAN *et al.*, 2017; MOREIRA *et al.*, 2017; WANG, J.; WANG, 2016). A Tabela 1 traz o potencial de redução de alguns compostos a título de comparação.

Tabela 1 – Comparação do potencial de redução de oxidantes comuns

Oxidante	Potencial de oxidação, E°(V)
Flúor ( $\text{F}_2$ )	2,87
Radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ )	2,80
Radical sulfato ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ )	2,60
Ozônio ( $\text{O}_3$ )	2,08
Peróxido de Hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )	1,78
Persulfato ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ )	2,12

Permanganato ( $\text{MnO}_4^-$ )	1,68
Dióxido de Cloro ( $\text{ClO}_2$ )	1,57
Cloro ( $\text{Cl}_2$ )	1,36

---

Fonte: adaptado de (AMOR *et al.*, 2019)

No caso da geração de radicais hidroxila, o  $\bullet\text{OH}$  remove um hidrogênio (H) do composto orgânico (R-H), formando um radical orgânico ( $\bullet\text{R}$ ), conforme a Equação (1). Esse novo radical passa por uma sequência de reações químicas decompondo-se e formando novos produtos e subprodutos (KRISHNAN *et al.*, 2017).



Dessa forma, os POAs podem destruir os poluentes recalcitrantes, formando intermediários biodegradáveis ou até a sua completa mineralização, gerando como produtos finais  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$  (KRISHNAN *et al.*, 2017). São diversos os POAs estudados para a degradação de poluentes orgânicos, tais como ozonização, Fenton e seus derivados, fotocatalise, eletrocatalise, fotoeletrocatalise, dentre outros (NIDHEESH *et al.*, 2022).

A ozonização geralmente é aplicada na etapa de pós-tratamento convencional e, apesar de poder atuar através da oxidação direta seletiva, usualmente o ozônio gera radicais hidroxila a partir da água – não tão eficiente – ou a partir de  $\text{H}_2\text{O}_2$  adicionado ao meio, aumentando a taxa de formação de  $\bullet\text{OH}$  e consequentemente acelerando a degradação dos compostos orgânicos presentes. Entretanto, para isso acontecer, o pH é um fator crucial, sendo necessário ajustá-lo para 8 ou mais, aumentando o custo do processo. Vale ressaltar também que caso haja brometo no meio, o ozônio pode reagir formando compostos tóxicos como bromato, além da ozonização por si só ser um processo muito custoso em função da elevada demanda de energia elétrica (BRACAMONTES-RUELAS *et al.*, 2022; KRISHNAN *et al.*, 2017; WANG, J.; WANG, 2016).

Um POA que gera muitos  $\bullet\text{OH}$  é o Fenton, que se baseia na decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para geração desses radicais, fazendo uso de íons ferro como catalisador, usualmente em suspensão, e sempre em meio ácido. Entretanto, há como contrapartidas os custos e riscos do manuseio do  $\text{H}_2\text{O}_2$  e dos ácidos utilizados para

diminuição do pH do meio, além da necessidade de neutralização posterior e recuperação do catalisador. Vale ressaltar que diversas outras reações ocorrem em paralelo, podendo consumir os radicais gerados antes que eles façam sua função desejada de degradar os compostos orgânicos recalcitrantes. Além disso, os íons ferro podem reagir com  $\bullet\text{OH}$  formando hidróxido férrico, precipitando e necessitando assim a reposição de catalisador (KRISHNAN *et al.*, 2017).

Da mesma maneira que o processo Fenton, há os tipo-Fenton, que objetivam contornar as desvantagens mencionadas, substituindo o catalisador ferro por outro material, como o cromo, cério, cobre, manganês, cobalto, rutênio e alumínio, porém, ainda assim apresentam desvantagens similares ou novas, como citotoxicidade e custos elevados. Os processos Fenton e tipo-Fenton ainda podem ser melhorados introduzindo irradiação UV e/ou a eletrogeração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , contornando a necessidade da adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , porém ainda mantendo o pH baixo e acrescentando os custos com energia elétrica (KRISHNAN *et al.*, 2017; MOREIRA *et al.*, 2017).

A eletrocatalise (EC), é uma reação química envolvendo a perda de um ou mais elétrons por um átomo ou uma molécula na superfície de um material catalisador (sobre ou o próprio ânodo) durante a passagem de corrente elétrica direta através da célula eletroquímica. A EC tem se mostrado eficaz, versátil e de fácil operação, visando degradar os poluentes recalcitrantes, porém a eficiência é fortemente dependente da natureza dos eletrodos e da concentração e tipo dos eletrólitos de suporte. Além disso, na presença de íons cloreto pode-se gerar subprodutos organoclorados, indesejados por serem tóxicos (MRAMBA *et al.*, 2020; SERNA-GALVIS; PORRAS; TORRES-PALMA, 2022).

O processo sonoquímico, também chamado de sonólise quando aplicado como um POA, fundamenta-se na propagação de ondas ultrassônicas em um meio líquido, que induz a cavitação acústica, sendo esta a origem dos processos sonoquímicos. Os fenômenos de cavitação envolvem a formação, crescimento e implosão violenta de microbolhas em um líquido e o colapso violento das microbolhas cria condições ideais para que as moléculas de água e oxigênio dissolvido sejam quebradas para produzir radicais. Esses sistemas têm vantagens como não adição de reagente ou catalisador para gerar radicais, formação limitada de subprodutos organoclorados e degradação seletiva de alguns contaminantes orgânicos em amostras aquosas (SERNA-GALVIS; PORRAS; TORRES-PALMA, 2022).

Por fim, outro POA de destaque é a fotocatalise, aplicada no desenvolvimento desta pesquisa, portanto, é abordada com maiores detalhes a seguir.

### 3.4.1 Fotocatálise

A fotocatalise baseia-se na capacidade redox dos fotocatalisadores, comumente semicondutores como ZnO e Ti<sub>2</sub>O, na presença de radiações eletromagnéticas para degradar os poluentes orgânicos até intermediários biodegradáveis ou sua completa mineralização. O processo fotocatalítico é definido pelas reações que ocorrem em função da absorção de fótons, não importando o espectro e sua origem – a

Figura 2 ilustra o espectro das radiações visíveis ao olho humano, e demonstrando que após seus extremos há as regiões do ultravioleta (comprimento de onda inferior a 400 nm) e do infravermelho (comprimento de onda superior a 750 nm). O *band gap* pode ser calculado através da Equação (2), onde  $E_g$  será o valor do *band gap* obtido, em elétron-volts (eV), 1240 é uma constante, associada à constante de Planck e a  $d$  da luz no vácuo, e  $\lambda$  é o comprimento de onda (MANSOOR *et al.*, 2017).

$$E_g = 1240/\lambda \quad (2)$$

Figura 2 – Diagrama do espectro eletromagnético visível



Fonte: (BERGUA, 2017)

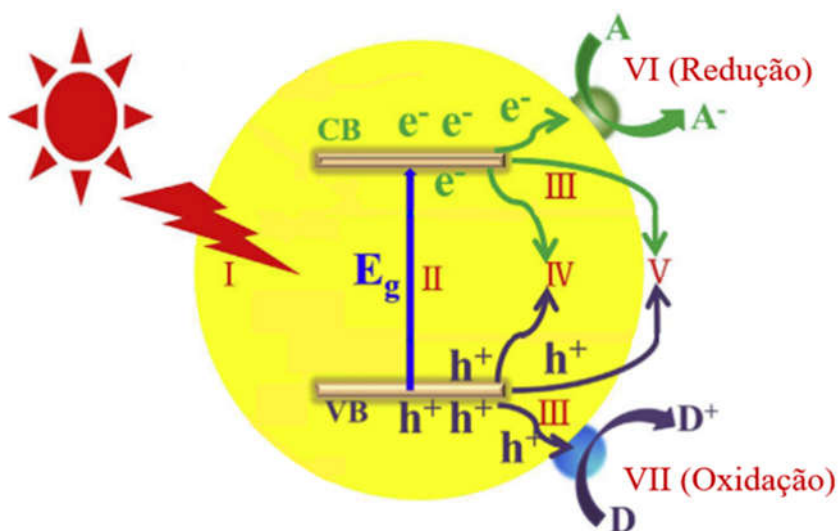
O processo de fotocatalise inicia pela absorção de raios luminosos (fótons) de valor igual ou superior ao *band gap* do fotocatalisador (nas equações que seguem, denominado “FC”), onde os fótons absorvidos irão promover elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), conforme demonstrado na Equação (3), gerando também um buraco (carga positiva,  $h^+$ ) na BV. A fotogeração dos pares elétron–buraco é o processo fundamental na fotocatalise, pois eles são os responsáveis diretos pela oxidação das moléculas adsorvidas na superfície do fotocatalisador e pela formação de radicais hidroxila a partir da água, conforme

Equação (4), e/ou íons de hidróxido, conforme Equação (5) (LUO *et al.*, 2019; MA *et al.*, 2021; RUEDA-MARQUEZ *et al.*, 2020; WU; PAN; CHEN, 2012).



A Figura 3 ilustra de forma resumida o processo de excitação eletrônica em um semiconductor ao ser incidido por radiação com energia superior ao seu *band gap*, tornando-o assim um fotocatalisador. Destacam-se as etapas (I) absorção dos fótons; (II) excitação eletrônica com geração de portadores de carga; (III) separação das cargas e migração para superfície; recombinação das cargas (IV) no interior e (V) na superfície; e reações de (VI) redução e (VII) oxidação (LI, X.; YU; JIANG, 2020).

Figura 3 – Ilustração da excitação eletrônica em um fotocatalisador, com as etapas: (I) absorção dos fótons; (II) excitação eletrônica com geração de portadores de carga; (III) separação das cargas e migração para superfície; recombinação das cargas (IV) no interior e (V) na superfície; e reações de (VI) redução e (VII) oxidação



Fonte: adaptado de (LI, X.; YU; JIANG, 2020)

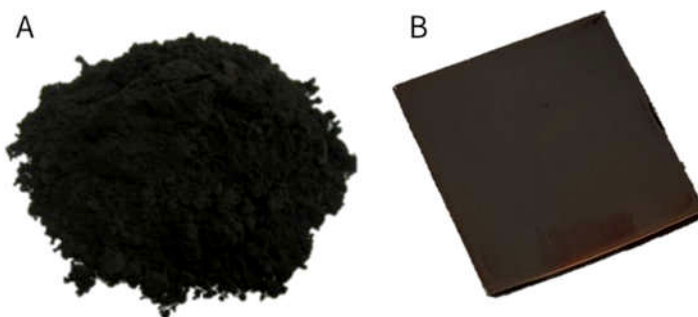
A rápida recombinação dos pares elétron–buraco no fotocatalisador é um fator decisivo na eficiência da fotocatalise, sendo este um dos mais importantes, difíceis e desafiadores problemas encontrados neste POA, portanto, apenas o baixo *band gap* (inferior a 2,2 eV, segundo JIN e colaboradores (2016)) não é o suficiente para assegurar que ocorram os processos de oxidação e redução na superfície do fotocatalisador. Não menos importante, a área específica, se for baixa, e a aglomeração de nanopartículas também são fatores limitantes no processo de fotocatalise por diminuírem a área total disponível e impedirem a transferência de massa dos reagentes (LI, X.; YU; JIANG, 2020). Para obter um bom desempenho na fotodegradação dos compostos orgânicos, é necessário haver, além do baixo *band gap*, visando a absorção de luz no espectro visível (solar), a facilidade na separação de cargas para evitar a recombinação elétron–buraco, e elevada área superficial do fotocatalisador (LI, X.; YU; JIANG, 2020; ZHENG, L. *et al.*, 2020).

Diversas estratégias são utilizadas para alcançar esses pré–requisitos, como a dopagem para diminuição do *band gap* e as heterojunções de dois semicondutores para facilitar a separação de cargas positivas e negativas. Ainda visando facilitar ou até mesmo viabilizar a separação de cargas, pode–se aplicar um potencial no fotocatalisador, que nesse caso atua também como um eletrodo, e portanto, denominado de fotocatalise eletroassistida ou eletrofotocatalise (ZHENG, L. *et al.*, 2020). Na eletrofotocatalise os elétrons foto–gerados são continuamente extraídos do ânodo irradiado através de um circuito elétrico externo, aumentando a taxa de transferência de carga dos portadores remanescentes e, assim, diminuindo sua recombinação com os buracos (ALULEMA-PULLUPAXI *et al.*, 2021; ZAREI; OJANI, 2017).

As reações fotocatalíticas heterogêneas têm muitas vantagens, como o uso da luz solar, taxa de reação rápida e condições de reação mais brandas quando comparadas com tecnologias de tratamento convencionais (como adsorção, separação por membrana, sedimentação química e bioprocessos). Assim, a aplicação de energia solar para eliminar poluentes ambientais é de grande importância do ponto de vista da conservação de energia e remediação ambiental. Conseqüentemente, até o momento, milhares de estudos foram relatados sobre o tratamento fotocatalítico de vários poluentes, e novos estudos estão sendo conduzidos cada vez mais a esse respeito (WANG, H. *et al.*, 2022).

A maioria dos estudos foca na utilização de fotocatalisadores em pó (Figura 4 (A)), suspensos no meio, tendo como vantagem a elevada área superficial, porém com a desvantagem da necessidade de recuperação do catalisador após o processo e, em muitos casos, parte se perde na formação de lodos decantados. Por outro lado, outros estudos focam no desenvolvimento de fotocatalisadores imobilizados (ou não dispersos), também chamados de filmes finos (Figura 4 (B)), visando eliminar a necessidade de recuperação do meio, porém diminuindo sua área superficial. E independente da escolha, na maioria dos casos há perda de desempenho do fotocatalisador em função de envenenamento do mesmo, desativando-o, e essa desativação pode ser reversível ou irreversível (LUO *et al.*, 2019; RUEDA-MARQUEZ *et al.*, 2020; WU; PAN; CHEN, 2012).

Figura 4 – Óxido de cobre em pó, para dispersão homogênea (A); óxido de cobre imobilizado, para utilização heterogênea



Fonte: compilação do autor<sup>1</sup> (2023)

Dentre os fotocatalisadores estudados, o conhecido há mais tempo é o  $\text{TiO}_2$ , em função de sua durabilidade, custo-benefício, baixa toxicidade, grande hidrofobicidade e excelente estabilidade química e fotoquímica. Entretanto, ele apresenta elevado *band gap* (3,2 eV) e rápida recombinação elétron-buraco (IKRAM *et al.*, 2021).

Nas últimas décadas, diversos outros óxidos metálicos ( $\text{MO}_x$ ), por exemplo,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{Cu}_2\text{O}$ , têm sido amplamente empregados como fotocatalisadores em fotocatalise ambiental, devido às suas propriedades. Em especial, os vários tipos de cristal de  $\text{MO}_x$  que podem ser obtidos através de diferentes

---

<sup>1</sup> Montagem a partir de imagem coletada no site da Reade via reade.com (A) e foto do autor (B; 2023).

métodos de preparação – que são convenientes para estratégias de modificação, como dopagem de elementos, construção de compósitos, controle de morfologia e fabricação de heterojunções – e as nanopartículas (NPs) de  $MO_x$  que geralmente possuem grandes áreas superficiais e muitos sítios ativos, acelerando assim a fotocatalise (WANG, H. *et al.*, 2022). Apesar dos benefícios de cada  $MO_x$ , todos apresentam seus pontos negativos. O ZnO, por exemplo, também possui elevado *band gap* (3,2~3,4 eV) e em meio aquoso sofre fotocorrosão, enquanto o  $WO_3$  apresenta rápida recombinação elétron–buraco (IKRAM *et al.*, 2021), dentre outros.

CuO e  $Cu_2O$  são dois óxidos metálicos considerados atrativos para o uso como fotocatalisadores em função do seu baixo custo de fabricação, elevada absorção óptica e *band gap* compatível com o espectro visível – entre 1,56 e 1,85 eV para o CuO e 2,10 e 2,60 eV para o  $Cu_2O$ . Entretanto, ambos apresentam elevada taxa de recombinação, portanto é de grande interesse o desenvolvimento de óxidos de cobre que resolvam esse problema (KHIAMI *et al.*, 2019; YISAU FASASI, 2018).



## 4 METODOLOGIA

Neste capítulo são descritos os materiais e métodos que foram utilizados no desenvolvimento da pesquisa realizada neste trabalho, separados por etapas da pesquisa. Salvo se indicado o contrário, todas as etapas experimentais e de caracterização ocorreram no Laboratório de Química Analítica e Físico–Química da Universidade Federal de Santa Catarina, *campus* Blumenau.

### 4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO FOTOCATALISADOR

#### 4.1.1 Materiais e reagentes

Para a anodização, os eletrodos de trabalho eram placas de cobre de 20 x 20 x 1 mm, o contra eletrodo era fio de cobre e o eletrodo de referência utilizado foi o prata/cloreto de prata (Ag/AgCl). A célula eletroquímica era composta por um béquer de 50 mL, sem compartimento divisório e sem tampa.

Os equipamentos utilizados foram um potenciostato Metrohm Autolab B.V. com o software Nova 2.1.3, uma cuba de ultrassom (Cristófoli Biossegurança) com frequência ultrassônica de 42 kHz, e uma estufa (marca 7lab) modelo SSA de 40 l, além de formas de alumínio para acondicionar as placas anodizadas.

Os reagentes utilizados foram solução de hidróxido de sódio 2 mol L<sup>-1</sup> preparada a partir de hidróxido de sódio P.A. fornecido pela LAFAN Química Fina Ltda., álcool etílico 95% P.A. (Anidrol), tampão fosfato (0,2 mol L<sup>-1</sup>, pH 7,0) feito a partir de fosfato de sódio monobásico anidro P.A. e fosfato de sódio dibásico anidro P.A., ambos fornecidos pela Sigma–Aldrich, e água deionizada produzida no próprio laboratório.

#### 4.1.2 Experimentação

O sistema foi composto por três eletrodos, onde os eletrodos de trabalho (placas de cobre de 20 x 20 x 1 mm) foram lixados com lixa d'água 400 e limpas por ultrassonificação em uma solução 50% (v/v) etanol em água por 5 minutos. Para efetuar o contato entre a placa de cobre submersa no eletrólito e a conexão do potenciostato, foi utilizada uma fita de cobre que permaneceu em contato com uma das faces da placa de cobre, fixada por fita adesiva isolante, que também serviu para

cobrir toda esta face da placa, expondo somente a outra face e limitando assim uma área de 4 cm<sup>2</sup> (2 cm × 2 cm).

A placa de cobre, o contra eletrodo e o eletrodo de referência foram colocados na célula de trabalho com 40 mL de solução 2 mol L<sup>-1</sup> de hidróxido de sódio. As anodizações ocorreram com a aplicação de -200 mV de potencial no eletrodo de trabalho, com duração de 5 minutos, e posterior lavagem com água deionizada. As placas anodizadas permaneceram secando em atmosfera ambiente, não controlada, e na sequência foram calcinadas em estufa a 200 °C durante 2 horas.

### **4.1.3 Caracterização**

#### *4.1.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura*

A morfologia foi avaliada utilizando-se da microscopia eletrônica de varredura (MEV). O equipamento utilizado foi o modelo VEGA3 da fabricante TESCAN, presente no Laboratório de Caracterização Microestrutural, do *campus* Trindade da Universidade Federal de Santa Catarina. O MEV foi realizado com tensão de 25 kV e registadas imagens com ampliações de 1000, 5000 e 10000 vezes. Previamente, as amostras foram fixadas no porta amostra com fita dupla face. Por serem amostras condutoras, não foi necessário o recobrimento com ouro e para realizar a medição das estruturas obtidas foi utilizado o software ImageJ.

#### *4.1.3.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva*

A composição química das amostras pode ser avaliada utilizando-se uma microsonda de energia dispersiva de raios X (EDS, fabricante OXFORD) acoplada ao MEV. A aquisição de imagens foi realizada com o detector de elétrons retroespalhados (BSE) e parâmetros de brilho e contraste escolhidos de forma a destacar os aglomerados em relação ao substrato. As imagens foram obtidas com aumento de 1000 vezes (campo de visão de 277x277 µm) e resolução de 1024x1024 pixels (0,270 µm/pixel). Por serem amostras condutoras, não foi necessário o recobrimento com ouro.

#### 4.1.3.3 *Voltametria Cíclica*

Os eletrodos de trabalho foram os fotocatalisadores preparados anteriormente, o contra eletrodo utilizado foi de platina, o eletrodo de referência Ag/AgCl e, por fim, o potenciostato utilizado foi um Metrohm Autolab B.V. com o software Nova 2.1.3.

Todas as medidas de voltametria cíclica foram realizadas à temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) em uma solução de tampão fosfato (0,2 mol L<sup>-1</sup>, pH 7,0) em uma solução desaerada com purga de gás argônio. A taxa de varredura foi de 50 mV s<sup>-1</sup>, com janelas de -1,0 V à 1,0 V e de -1,0 V à 2,0 V, iniciando em 1,0 V e com passo de -0,00244 V.

#### 4.1.3.4 *Espectroscopia de Impedância Eletroquímica*

Para a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), o potenciostato utilizado foi um Metrohm Autolab B.V. modelo PGSTAT204 com módulo analisador de resposta de frequência (FRA32M), e o software utilizado foi o Nova 2.1.3. Todas as medidas de impedância foram à temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) em uma solução de tampão fosfato (0,2 mol L<sup>-1</sup>, pH 7,0) em uma solução desaerada com purga de gás argônio.

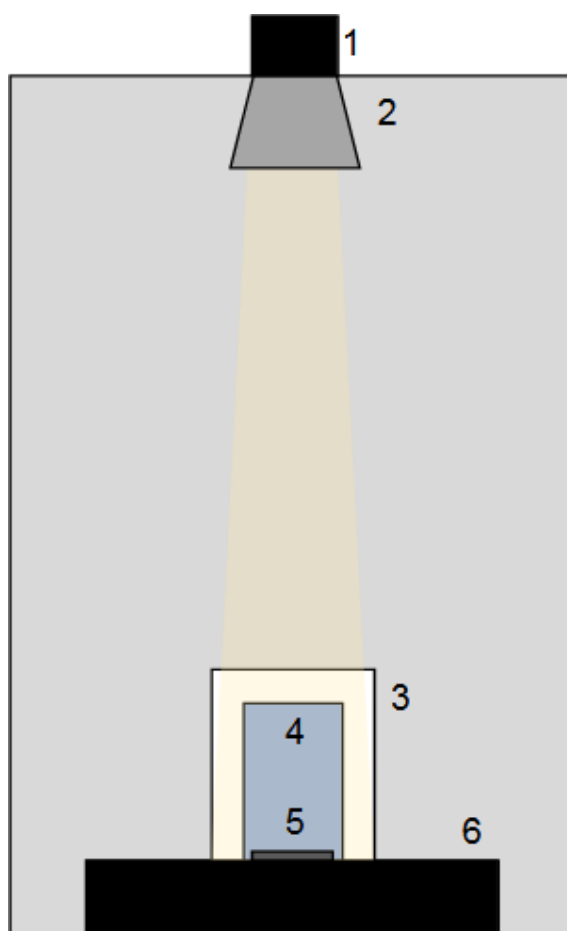
#### 4.1.3.5 *Espectroscopia de Impedância Eletroquímica Resolvida por Energia*

A espectroscopia de impedância eletroquímica resolvida por energia (EIE-RE) foi realizada no mesmo equipamento que a EIE: um potenciostato Metrohm Autolab B.V. modelo PGSTAT204 com módulo analisador de resposta de frequência (FRA32M), e o software Nova 2.1.3. As medidas de impedância foram realizadas à temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) em uma solução de tampão fosfato (0,2 mol L<sup>-1</sup>, pH 7,0) em uma solução desaerada com purga de gás argônio, frequências aplicadas de 0,1 Hz e 1000 Hz, 5 frequências por década e amplitude de 10 mV. As medições ocorreram sob a ausência total de luz (escuro) e com a radiação do simulador solar.

A simulação solar nesta pesquisa, não só para esta medida, mas para todas as experimentações realizadas, deu-se por um simulador de baixo custo de fabricação própria. Resumidamente, o simulador solar foi confeccionado a partir de

uma lâmpada xenon veicular de 35 W de potência e temperatura de cor de 8000 K, que foi acoplada em um farol de milha veicular, funcionando como um espelho parabólico, o qual foi retirada a proteção frontal, a fim de evitar qualquer filtro ou difusão de espectro, além de maior incidência dos raios em um mesmo sentido (INNOCENTE; BONIATTI, 2020). O simulador fabricado, apresentado na Figura 5, constitui-se de: (1) reator e ignitor; (2) farol de milha veicular; (3) trocador de calor; (4) béquer; (5) fotocatalisador; (6) agitador magnético. A radiação de simulação solar foi projetada de cima para baixo e a lâmpada foi alimentada por uma fonte 12 V.

Figura 5 – Simulador de luz solar de fabricação própria



Fonte: Autor (2023)

#### 4.1.3.6 Espectroscopia de Reflectância

Para a realização da espectroscopia de reflectância (ER) foram adaptados dois equipamentos: o espectrofotômetro UV-VIS marca Shimadzu, modelo UV-1800, para emissão dos raios de comprimento de onda de 300 a 900 nm, e para a recepção,

um espectrômetro da marca Thorlabs com 2 nm, que pode receber sinais de emissão da amostra na faixa de 200 a 1000 nm, e assim gerar gráficos de intensidade de emissão em unidades arbitrárias por comprimento de onda. Os espectros de emissão foram obtidos à temperatura ambiente, utilizando-se de um porta amostra que fixava a amostra em ângulo de 45° em relação ao espectrofotômetro e à fibra óptica de coleta do espectrômetro, formando um ângulo de 90° entre emissão e recepção. As medidas foram realizadas no Laboratório de Nanoestruturas Optoeletrônicas (LabNanO) da Universidade Federal de Santa Catarina, *campus* Blumenau.

#### 4.1.3.7 Espectroscopia de Fotoluminescência

Os espectros de fotoluminescência (PL) fornecem uma ideia sobre o estado do defeito nos filmes crescidos pela anodização da placa de cobre. Para esta técnica, foi utilizado um laser com comprimento de onda de 405 nm para a foto-excitação e um espectrômetro da marca Thorlabs com 2 nm, que pode receber sinais de emissão da amostra na faixa de 200 a 1000 nm. Esta caracterização ocorreu no LabNanO da Universidade Federal de Santa Catarina, *campus* Blumenau.

## 4.2 FOTOCATÁLISE

### 4.2.1 Materiais e reagentes

O MB, da marca Needs, foi adquirido em farmácia e a água utilizada foi deionizada no próprio laboratório. As fotocatálises ocorreram em um béquer de 50 mL que foi disposto em um trocador de calor, o qual foi conectado a um banho termostático.

Para as fotocatálises com radiação eletromagnética no espectro do UV, utilizou-se uma câmara escura DIST GRC-03 com lâmpada UV 365 nm. Esta mesma câmara serviu para os experimentos na escuridão (sem radiação), a fim de verificar uma eventual adsorção do MB pelo catalisador. Para as fotocatálises com radiação no espectro visível foi utilizado o mesmo simulador solar citado em 4.1.3.5. Também foram realizadas variações destes experimentos com assistência eletroquímica, para verificar se as degradações do MB seriam aceleradas. Para isso, foi utilizado o potenciostato Metrohm Autolab B.V. modelo PGSTAT204 e o software Nova 2.1.3 em

um sistema de 3 eletrodos, onde o fotocatalisador era o eletrodo de trabalho, o contra eletrodo era de platina e o eletrodo de referência utilizado foi de Ag/AgCl.

#### 4.2.2 Experimentação

O MB foi escolhido como padrão para os experimentos à uma concentração de 10 mg L<sup>-1</sup> em água deionizada. Para cada fotocátalise, 20 mL desta solução eram transferidos para o béquer de 50 mL que era colocado dentro do trocador de calor. O banho termostático era regulado para 25 °C e antes de iniciar o experimento, com duração de 60 minutos, fazia-se a leitura da absorbância inicial.

Conforme já citado em 4.2.1, os experimentos ocorreram sem incidência de radiação, com incidência de radiação UV 365 nm e com incidência de radiação solar simulada, assistidos ou não eletroquimicamente e com e sem adição de 3 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10% (m/v) – nesta configuração, com apenas 17 mL de água deionizada na formulação da solução 10 mg L<sup>-1</sup> de MB para garantir a concentração inicial correta. Sendo assim, executaram-se os seguintes experimentos, conforme Tabela 2.

Tabela 2 – Configurações dos experimentos de fotocátalise<sup>2</sup>

Experimento	Radiação	Adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Assistida eletroquimicamente
ENN	Escuro	Não	Não
ENS	Escuro	Não	Sim
ESN	Escuro	Sim	Não
ESS	Escuro	Sim	Sim
SNN	Solar	Não	Não
SNS	Solar	Não	Sim
SSN	Solar	Sim	Não
SSS	Solar	Sim	Sim
UNN	UV	Não	Não
UNS	UV	Não	Sim

<sup>2</sup> A nomenclatura dos experimentos dá-se seguinte maneira: cada letra da sigla representa a primeira letra do que está escrito nas colunas 2, 3 e 4. Por exemplo, UNS, por exemplo, é UV, Não (sem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e Sim (assistido eletroquimicamente).

USN	UV	Sim	Não
USS	UV	Sim	Sim

Fonte: Autor (2023)

Também foram realizados três experimentos sem fotocatalisador, para verificar a degradação do MB na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na ausência de radiação e sob as radiações UV e solar simulada, conforme Tabela 3.

Tabela 3 – Configurações dos experimentos de fotocátalise<sup>3</sup>

<b>Experimento</b>	<b>Radiação</b>	<b>Adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>Assistida eletroquimicamente</b>
Sem-ESN	Escuro	Sim	Não
Sem-SSN	Solar	Sim	Não
Sem-USN	UV	Sim	Não

Fonte: Autor (2023)

A utilização de 3 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10% foi escolhida conforme a literatura indica como valor otimizado de 1,5% (m/v) de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na solução (YANG *et al.*, 2014), porém também foi proposto uma nova otimização desse quantitativo para 1,0% (m/v) e 0,75% (m/v), visando melhorar os parâmetros operacionais e consequente segurança em uma eventual aplicação em maior escala.

Pensando na viabilidade do processo, foi testada a reutilização do fotocatalisador proposto em cinco degradações seguidas, e também foi verificada sua estabilidade, onde fez-se uma primeira utilização com um fotocatalisador, o qual foi posteriormente armazenado por 60 dias e então realizada uma segunda fotocátalise.

<sup>3</sup> A nomenclatura dos experimentos dá-se da mesma maneira que da Tabela 2, apenas acrescentando o termo "SEM" antes, para designar que foram experimentos realizados sem a placa de cobre com óxido (fotocatalisador).

### **4.2.3 Caracterização**

#### *4.2.3.1 Espectroscopia UV-Vis*

Durante as fotocátalises, a concentração de MB foi verificada de forma indireta através da absorbância obtida em 665 nm. Estas medições foram realizadas no espectrofotômetro UV-VIS marca Shimadzu, modelo UV-1800, onde eram retiradas (e posteriormente devolvidas) alíquotas de 3 mL em uma cubeta de quartzo nos tempos 15, 30, 45 e 60 minutos, para comparação com a amostra inicial (0 minutos), e assim acompanhar a degradação do MB.



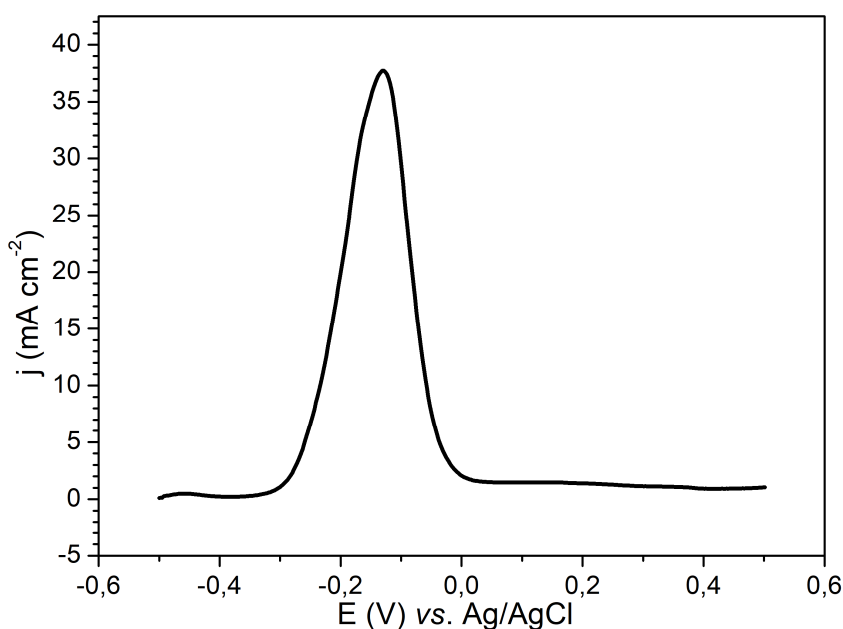
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ELETROQUÍMICA DE ANODIZAÇÃO DE COBRE EM MEIO ALCALINO

Métodos eletroquímicos fornecem uma rota vantajosa para a formação de óxidos metálicos, pois permitem a obtenção de óxidos em temperaturas abaixo de 100 °C. Além disso, é possível a formação direta de filmes sobre um substrato condutor, favorecendo a integração do material dentro de dispositivos. Os óxidos metálicos podem ser formados eletroquimicamente por processos anódicos, isto é, oxidação direta (BRANDT *et al.*, 2017).

Para determinar a faixa de tensão aplicada para anodização de cobre, um estudo preliminar de voltametria linear foi realizado com uma placa de cobre em solução de NaOH 2 mol L<sup>-1</sup> (Figura 6).

Figura 6 – Voltametria Linear da placa de cobre (eletrodo de trabalho), com contra eletrodo de platina, em solução NaOH (2 mol L<sup>-1</sup>), faixa de potencial: -0,5 a 0,5 V vs. Ag/AgCl



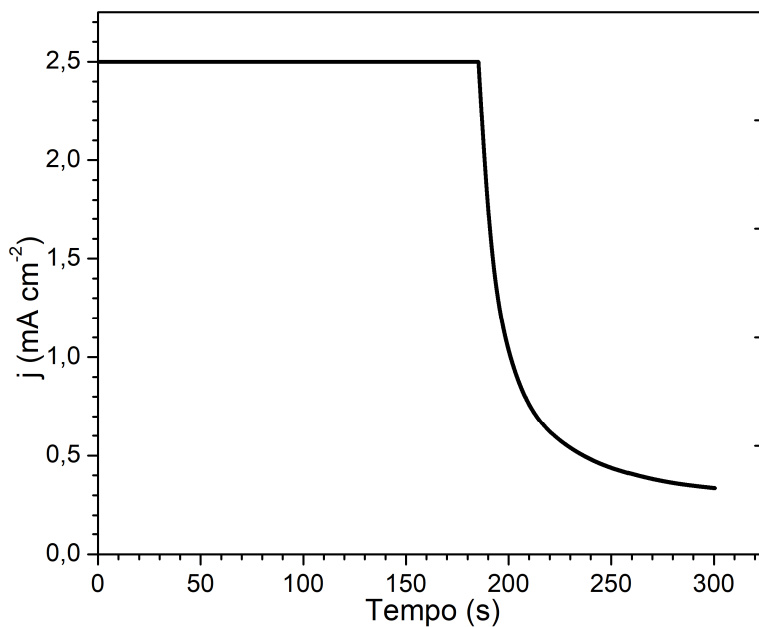
Fonte: Autor (2023)

O voltamograma da Figura 6 mostra que até -300 mV vs. Ag/AgCl, as densidades de corrente registradas são baixas, não excedendo 1 mA cm<sup>-2</sup>, portanto, nessa faixa de potencial a migração de íons controla o processo, resultando na uniformidade das nanoestruturas crescidas (STĘPNIOWSKI *et al.* 2020). A partir de -

300 mV vs. Ag/AgCl, observa-se um rápido aumento da densidade de corrente com a tensão, que pode ser atribuída à cinética mista do crescimento do óxido anódico. No potencial de  $-131$  mV vs. Ag/AgCl, observa-se o pico de corrente ( $37,7 \text{ mA cm}^{-2}$ ), com a corrente decrescendo conseqüentemente e voltando a estabilizar-se próximo de  $1,5 \text{ mA cm}^{-2}$  em 100 mV vs. Ag/AgCl, sugerindo que esta faixa de tensão fornece um mecanismo de anodização no qual a difusão de íons é fundamental, podendo-se concluir que esta faixa é um regime adequado para a anodização do cobre (STĘPNIOWSKI *et al.*, 2020).

Baseando-se no trabalho de Stępniewski e colaboradores (2019), optou-se pelo potencial de  $-200$  mV vs. Ag/AgCl para a anodização do cobre neste trabalho, durante 5 minutos. A Figura 7 mostra a curva da corrente gerada ao longo do tempo de anodização das placas de cobre. É possível notar um platô de corrente máxima de  $2,5 \text{ mA cm}^{-2}$  durante aproximadamente 185 s, quando há uma queda acelerada até aproximadamente  $0,3 \text{ mA cm}^{-2}$  ao fim do processo. A provável explicação para essa diminuição da corrente seja o alargamento dos nanofios gerados, diminuindo a área superficial e conseqüentemente o fluxo de carga (STĘPNIOWSKI *et al.*, 2019).

Figura 7 – Anodização do cobre (eletrodo de trabalho), com contra eletrodo de platina, à  $-200$  mV vs. Ag/AgCl em solução NaOH ( $2 \text{ mol L}^{-1}$ ) por 300 segundos



Fonte: Autor (2023)

O mecanismo de anodização do cobre ocorre de acordo com o mecanismo de adsorção–nucleação, permitindo a presença de dois estados de oxidação do cobre (STEPNIEWSKI *et al.*, 2020). Inicialmente o cobre oxida de Cu(0) para Cu(II) (6), e então ocorre a adsorção de ânions na superfície e formação de Cu(OH)<sub>2</sub> e CuO, servindo como camada barreira conforme mostrado pelas Equações (7) e (8) (MARGARET *et al.*, 2021).



Também é possível haver a oxidação direta para Cu<sub>2</sub>O que, em uma segunda etapa, pode oxidar para CuO, conforme Equações (9) e (10) (SHU *et al.*, 2017) e Equações (11) e (12) (STEPNIEWSKI *et al.*, 2020).



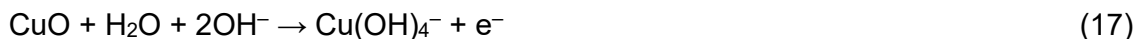
Simultaneamente, o CuOH ou Cu<sub>2</sub>O recém–crescido pode sofrer reação secundária com os ânions OH<sup>-</sup> presentes no eletrólito e formar ânions de coordenação solúveis em água (Equações (13) e 14) (STEPNIEWSKI *et al.*, 2020).



Essas reações secundárias permitem formar pequenas rachaduras e vazios na camada de barreira permitindo uma transferência de carga eficiente entre o eletrólito e o ânodo, e como o óxido formado  $\text{Cu}_2\text{O}$  é um semicondutor este pode também ser facilmente oxidado a  $\text{CuO}$  (15) (STĘPNIOWSKI *et al.*, 2020).



Um aspecto interessante a ser observado para o crescimento de óxido de cobre por anodização é como o pH do banho influencia o processo (WANG, L., 2006). Em um eletrólito alcalino, tem-se uma concentração alta de íons  $\text{OH}^-$  e uma menor concentração de íons  $\text{Cu}^{2+}$  que são gerados pela anodização da placa com a aplicação do potencial, dessa forma o crescimento do filme de óxido de cobre com vacâncias de cobre pode ser favorecido (CARDOSO, 2021). Contudo, nessa condição,  $\text{Cu}(\text{OH})_4^-$  com cobre no estado de oxidação  $\text{Cu}^{3+}$  pode ser formado a partir de espécies  $\text{Cu}^{2+}$  (Equações (16) e 17) (STĘPNIOWSKI *et al.*, 2020).



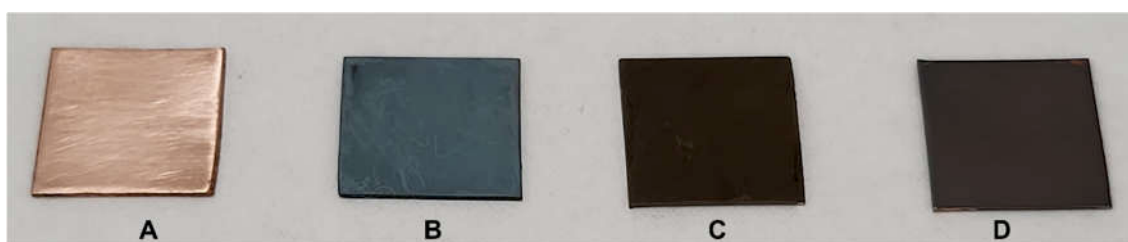
Esse processo favorece o crescimento do filme de óxido de cobre com vacâncias de oxigênio. Para o processo de crescimento por anodização também podemos considerar a oxidação do íon  $\text{OH}^-$  próximo a superfície do eletrodo (Equação (18) (KHAN *et al.*, 2022).



Por consequência, resultaria em uma diminuição pontual do pH na superfície da placa, e, portanto, a solução pode atingir valores abaixo de 7,0, na presença de uma maior concentração de íons cobre (oxidação da placa) com uma concentração muito baixa de  $\text{OH}^-$ , que também favorece o crescimento do filme de óxido de cobre com vacâncias de oxigênio (GIZINSKI *et al.*, 2021; XIONG *et al.*, 2011)

Dessa forma, a anodização realizada neste trabalho não resultou na obtenção direta de óxidos de cobre (I) e (II), mas em um intermediário de cor azul, característico de hidróxido de cobre ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) (ZHANG *et al.*, 2015), o qual foi calcinado para obtenção dos óxidos desejados. A Figura 8 mostra: (A) uma placa limpa de cobre, (B) uma placa recém anodizada em meio alcalino, (C) uma placa anodizada e posteriormente calcinada à 200 °C por 2 horas e (D) uma placa após a calcinação com remoção do óxido mais externo. A placa remoção do óxido formado mais externo à placa (C), resultando na placa (D), foi realizado através de uma limpeza manual utilizando-se de papel higiênico, sem padronização, apenas a fim de verificar uma eventual variação de cor ao longo da formação do óxido.

Figura 8 – Imagem das placas de cobre: (A) uma placa limpa de cobre, (B) uma placa recém anodizada em meio alcalino, (C) uma placa anodizada e posteriormente calcinada à 200 °C por 2 horas e (D) uma placa após a calcinação com limpeza da camada mais externa de óxido formado



Fonte: Autor (2023)

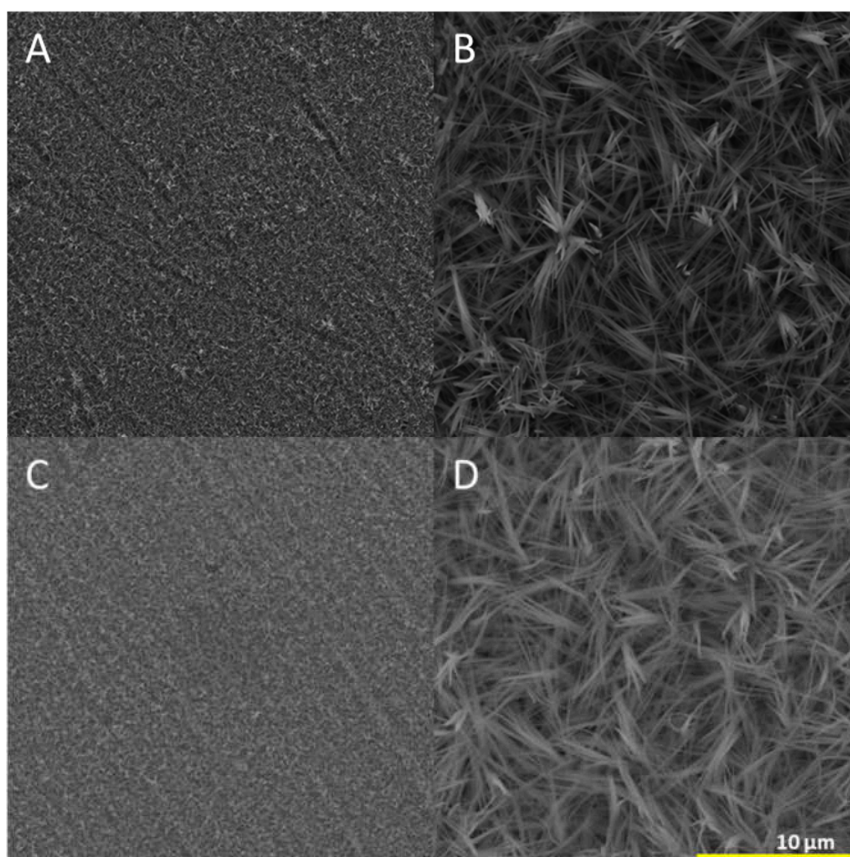
Como é possível observar, a placa B apresenta uma camada azul uniforme característica da formação de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , já a placa C mostra uma distribuição uniforme de uma camada preta possivelmente indica a presença de  $\text{CuO}$  e a placa D apresenta uma camada de cor avermelhada indicando a possível presença do  $\text{Cu}_2\text{O}$ , além do  $\text{CuO}$  (AKTER *et al.*, 2021; JEONG *et al.*, 2022). As caracterizações e fotocatalises desta pesquisa foram realizadas utilizando-se da placa C.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL

### 5.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia dos filmes de hidróxido de cobre e óxido de cobre foram obtidas por MEV. A Figura 9 mostra as imagens de MEV com ampliação de 1000 e 10000 vezes dos filmes obtidos, logo após a anodização e também após a calcinação.

Figura 9 – Imagens de MEV do (A) filme anodizado ampliado 1000 vezes; (B) filme anodizado ampliado 10000 vezes; (C) filme anodizado e calcinado ampliado 1000 vezes; e (D) filme anodizado e calcinado ampliado 10000 vezes



Fonte: Autor (2023)

Inicialmente percebe-se nas imagens da Figura 9 A e C uma superfície uniforme, e conforme pode ser observado, ao ampliar a imagem do filme anodizado (Figura 9 B), há a predominância de uma estrutura em forma de nanoagulhas com diâmetro médio aproximado de  $16,2 \pm 5,1$  nm. Após a calcinação não há variação morfológica perceptível (Figura 9 D), mantendo-se assim a ordem de grandeza do diâmetro médio das nanoagulhas, que foi semelhante ao resultado obtido por

Setpniowski e Misiolek (2018). O diâmetro médio das nanoagulhas foi obtido manualmente através do software ImageJ, e os valores obtidos estão na Tabela 4.

Tabela 4 – Medições de diâmetro das nanoagulhas para cálculo da média

Medição	Diâmetro (nm)	Medição	Diâmetro (nm)
1	21,884	7	17,544
2	21,109	8	14,109
3	7,710	9	7,909
4	19,259	10	14,527
5	16,619	11	15,102
6	22,461		

Fonte: Autor (2023)

## 5.2.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva

A composição dos filmes foi investigada por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) para definir a predominância das fases  $\text{Cu}_2\text{O}$  e  $\text{CuO}$  nos filmes obtidos. Considerando a estequiometria de formação dos óxidos de cobre espera-se que a relação de  $\text{Cu}/\text{O}$  em  $\text{CuO}$  e  $\text{Cu}_2\text{O}$  deve ser 1 e 2, respectivamente. Os resultados do percentual de átomos de  $\text{Cu}$  e  $\text{O}$  para cada amostra estão dispostos na Tabela 5.

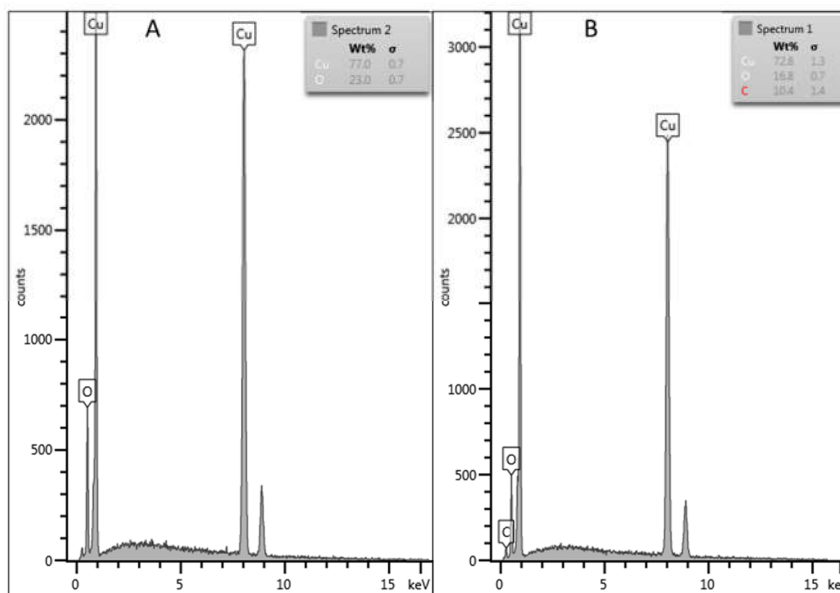
Tabela 5 – Composição percentual de Cobre e oxigênio obtido por EDS

Amostra	Teor cobre (%)	Teor oxigênio (%)	Relação $\text{Cu}/\text{O}$
Sem remoção do excesso de óxido	77,00	23,00	3,35:1
Com remoção do excesso de óxido	81,25	18,75	4,33:1

Fonte: Autor (2023)

Para o EDS obtido nas placas sem e com a remoção do excesso de óxido (Figura 10 A e B, respectivamente) é possível perceber que, através da relação  $\text{Cu}/\text{O}$ , há predominância do cobre (77,00% e 81,25%, respectivamente), porém pode-se presumir a presença de uma combinação de  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$  no filme fino formado.

Figura 10 – Espectro de EDS para amostra de cobre anodizada. (A) Filme eletrodepositado e calcinado. (B) Após a remoção do excesso de óxido formado



Fonte: Autor (2023)

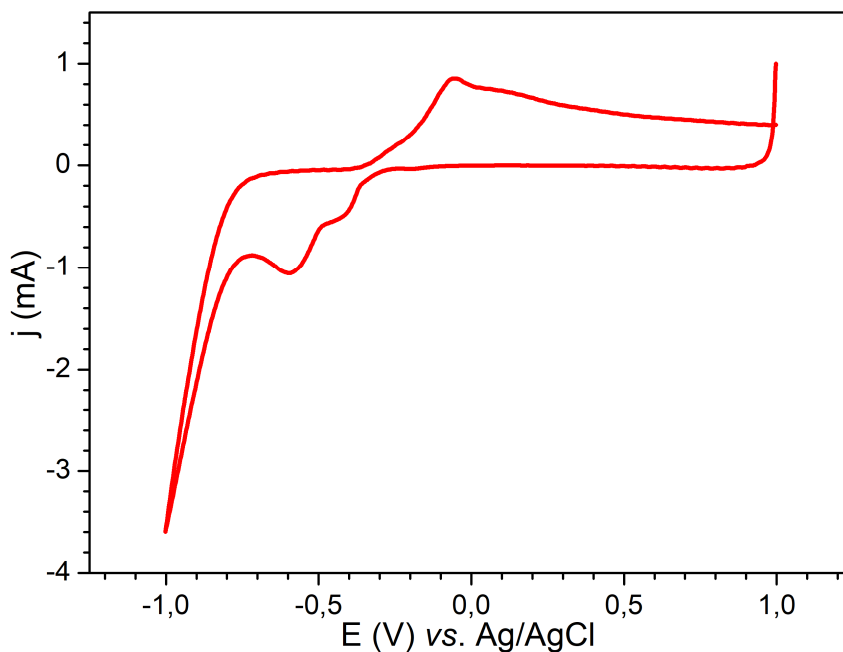
## 5.3 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

### 5.3.1 Voltametria Cíclica

O comportamento eletroquímico das placas anodizadas foi avaliado empregando a voltametria cíclica. A Figura 11 mostra o voltamograma cíclico para placa anodizada e calcinada em tampão fosfato ( $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 7,0).



Figura 11 – Voltamograma cíclico da placa de cobre anodizada em tampão fosfato ( $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 7,0), com velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , faixa de potencial:  $-1,0$  a  $1,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$

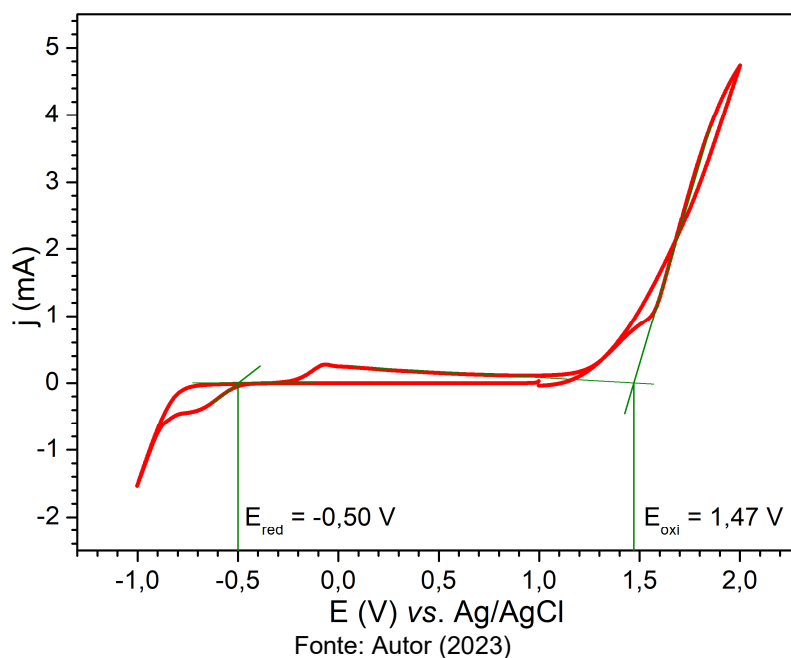


Fonte: Autor (2023)

Primeiramente avaliou-se a região mais ativa do material ( $0,5$  a  $-1,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ), onde na varredura negativa pode-se observar dois picos de redução, um sutil  $-0,41 \text{ V}$  e um mais acentuado  $-0,59 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ , que podem resultar da redução de  $\text{Cu(II)}$  para  $\text{Cu(I)}$ , e  $\text{Cu(I)}$  para  $\text{Cu(0)}$ , respectivamente (BELLO *et al.*, 2014; KARA *et al.*, 2020; WANG, J.; WANG, 2016). Esse comportamento sugere, inicialmente, a formação de uma camada de  $\text{Cu/Cu}_2\text{O/CuO}$  na superfície do eletrodo (WANG, J.; WANG, 2016). Na varredura positiva reversa, um pico anódico de maior destaque apareceu próximo a  $-0,06 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  com um segundo pico sutil e alargado em  $0,14 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ , que pode ser atribuído à oxidação de  $\text{Cu(I)}$  ou  $\text{Cu(0)}$  ou  $\text{Cu(II)}$  (BELLO *et al.*, 2014; WANG, J.; WANG, 2016). Analisando o voltamograma como um todo, uma hipótese a ser considerada é que a placa anodizada e calcinada apresenta uma composição majoritária de  $\text{CuO}$ , que pode ser reduzida para  $\text{Cu}_2\text{O}$  em  $-0,59 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  e reoxidada em  $-0,06 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ , formando novamente  $\text{CuO}$ .

Para obtenção de mais informações eletrônicas a faixa de potencial de varredura foi ampliada para  $-1,0$  a  $2,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ . A partir da Figura 12 é possível observar o aparecimento de um processo que inicia em  $1,29 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ , que pode ser atribuído ao par redox  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$  (KHAN *et al.*, 2022).

Figura 12 – Voltamograma cíclico da placa de cobre anodizada em tampão fosfato ( $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 7,0), com velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , faixa de potencial:  $-1,0$  a  $2,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$



As energias da banda de valência ( $E_{BV}$ ) e banda de condução ( $E_{BC}$ ) e a diferença de energia entre os níveis, *band gap* ( $E_g$ ), foram obtidos pelo ensaio de voltametria, a partir dos processos de oxidação e redução observados (BAYAT; SAIEVAR-IRANIZAD, 2018). Os picos de redução e oxidação relacionados às injeções de elétrons e buracos na banda de condução e valência, respectivamente, foram usados para determinar os níveis de energias e, por consequência, o  $E_g$  do material sintetizado (BAYAT; SAIEVAR-IRANIZAD, 2017, 2018). As energias referentes a  $E_{BV}$ ,  $E_{BC}$  e  $E_g$  do filme formado sobre a placa anodizada podem ser obtidas empregando as equações (19), (20) e (21) (CARDONA *et al.*, 2011; SHAMMI; KIANFAR; MOMENI, 2020).

$$E_{BV} = - [(E_{oxi} \text{ vs. NHE}) + 4,4] \text{ eV} \quad (19)$$

$$E_{BC} = - [(E_{red} \text{ vs. NHE}) + 4,4] \text{ eV} \quad (20)$$

$$E_g = E_{BV} - E_{BC} \quad (21)$$

Onde  $E_{oxi}$  e  $E_{red}$  são respectivamente os potenciais de início dos picos de oxidação e redução, corrigidos para escala NHE usando o ferricianeto de potássio como padrão interno (0,24 V vs. Ag/AgCl).

Os valores de potenciais obtidos para cada material, as energias calculadas com auxílio das Equações (19), (20) e (21), e os valores de  $E_g$  estão sumarizados na Tabela 6.

Tabela 6 – Potenciais de oxidação e redução estimados para a placa de cobre anodizada, níveis de energia da banda de valência e banda de condução e *band gap* eletroquímico

Parâmetros	Valores medidos
$E_{oxi}$ (V) vs. Ag/AgCl	1,47
$E_{red}$ (V) vs. Ag/AgCl	0,50
$E_{oxi}$ (V) vs. NHE	1,59
$E_{red}$ (V) vs. NHE	-0,38
$E_{BV}$ (eV)	-5,99
$E_{BC}$ (eV)	-4,02
$E_g$ (eV)	1,97

Fonte: Autor (2023)

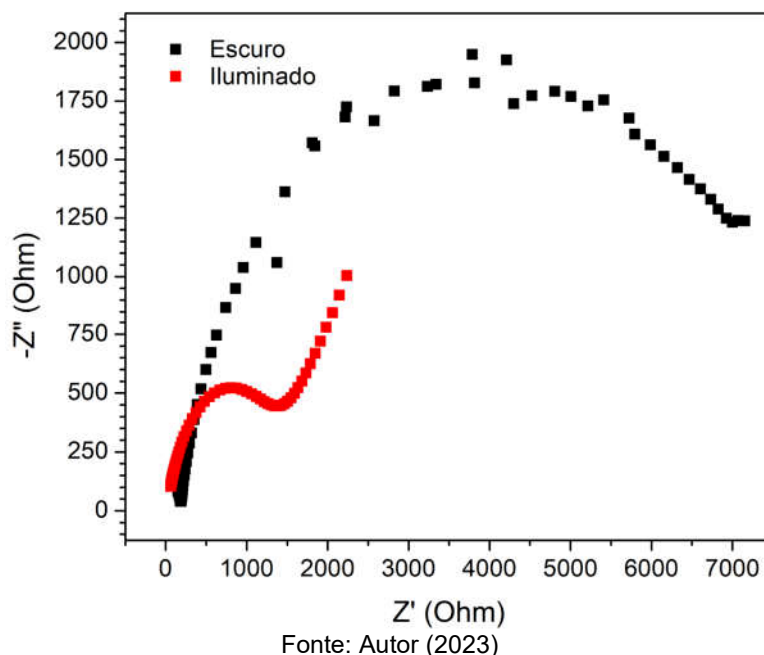
O *band gap* obtido de 1,97 eV encontra-se entre os valores usualmente obtidos para CuO (entre 1,56 e 1,85 eV) e Cu<sub>2</sub>O (entre 2,10 e 2,60 eV), sugerindo a existência de ambos os óxidos (YISAU FASASI, 2018). Esses resultados serão posteriormente comparados aos valores obtidos pelas técnicas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica Resolvida por Energia, Espectroscopia de Reflectância e Espectroscopia por Fotoluminescência.

### 5.3.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A EIE é uma excelente técnica que auxilia na investigação das características eletroquímicas da interface eletrodo/eletrólito, como por exemplo a cinética da transferência de carga interfacial das amostras preparadas (KHIAMI *et al.*, 2019). Para isso emprega-se a representação gráfica de Nyquist, que é construída pela combinação da parte real e imaginária da espectroscopia de impedância (Figura 13). O principal objetivo com os experimentos EIE foi verificar a fotoatividade das

superfícies de cobre anodizadas a partir da inspeção dos valores de capacitância e resistência à transferência de carga eletrônica da amostra no escuro e iluminada (BELLO *et al.*, 2014).

Figura 13 – Diagramas de Nyquist da placa de cobre anodizada no escuro (curva preta) e sob iluminação (curva vermelha), em potencial de circuito aberto, de 10 mV de amplitude, faixa de frequência de 100000 – 0,1 Hz, em solução tampão fosfato ( $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 7,0) e área da placa exposta de  $4 \text{ mm}^2$

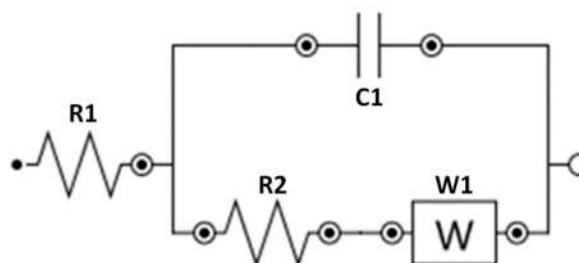


O gráfico de Nyquist normalmente consiste em um semicírculo parcial que surge conforme a frequência é variada e assim, a resistência à transferência de carga ( $R_{ct}$ ) devido ao processo redox faradaico na interface eletrodo/eletrólito pode ser obtido, medindo-se o comprimento do semicírculo ao longo do eixo real em frequências mais elevadas. Essa resistência está associada a duas resistências: a do eletrólito e a do material anodizado, que tem origem na continuidade não uniforme no processo de transferência de carga na interface devido às diferenças de condutividade entre os materiais. Já os processos difusionais são observados em baixas frequências, e estão representados no gráfico de Nyquist pela cauda observada nos espectros após a formação do semicírculo. Os processos capacitivos podem ser observados a partir de uma linha perpendicular ao eixo real, medindo-se o comprimento do semicírculo ao longo do eixo imaginário em frequências mais elevadas. No entanto, conforme observado, há desvios do comportamento ideal que

podem ser atribuídos às propriedades de pseudocapacitância do óxido formado (BELLO *et al.*, 2014). Além disso, a literatura propõe algumas explicações para esse comportamento não ideal, tais como o aumento da rugosidade, heterogeneidade do filme de óxido dielétrico, efeitos de transporte de massa e efeitos geométricos que levam a uma distribuição não uniforme da corrente na superfície do eletrodo (LIMA, H. M. L. F. De, 2019).

Figura 14 apresenta o circuito equivalente empregado para o tratamento dos dados de EIE, que são apresentados nas Tabelas 7 e 8 e apresentam uma boa concordância entre as previsões do circuito equivalente e os dados experimentais obtidos. Neste circuito equivalente, R1 representa a resistência da solução (eletrólito), R2 representa a resistência à transferência de carga, C1 representa a capacitância e W1 representa o ajuste matemático que descreve o comportamento difusional de uma célula.

Figura 14 – Representação do circuito equivalente proposto para o tratamento dos dados experimentais



Fonte: Autor (2023)

Conforme observado na Figura 13 e nas Tabelas 7 e 8, houve clara diminuição do  $R_{ct}$  e é possível observar uma alteração no perfil do espectro que está associado a alteração na transferência de carga, taxa de recombinação e atividade fotocatalítica (KHIAMI *et al.*, 2019; NIVEDITHA; JABEENFATIMA; SINDHU, 2016).

Tabela 7 – Valores dos elementos ajustados utilizando o circuito equivalente apresentado para o cenário escuro

Elemento	Parâmetro	Valor	Erro estimado (%)
R1 (solução)	R	194,88 $\Omega$	5,46
R2 (transferência de carga)	R	3351,20 $\Omega$	7,41
C1	C	$9,06 \times 10^{-7}$ F	7,36
W1	Y0	$2,27 \times 10^{-4} \Omega^{-1} s^{(1/2)}$	15,15
	$\chi^2$	3,90	

Fonte: Autor (2023)

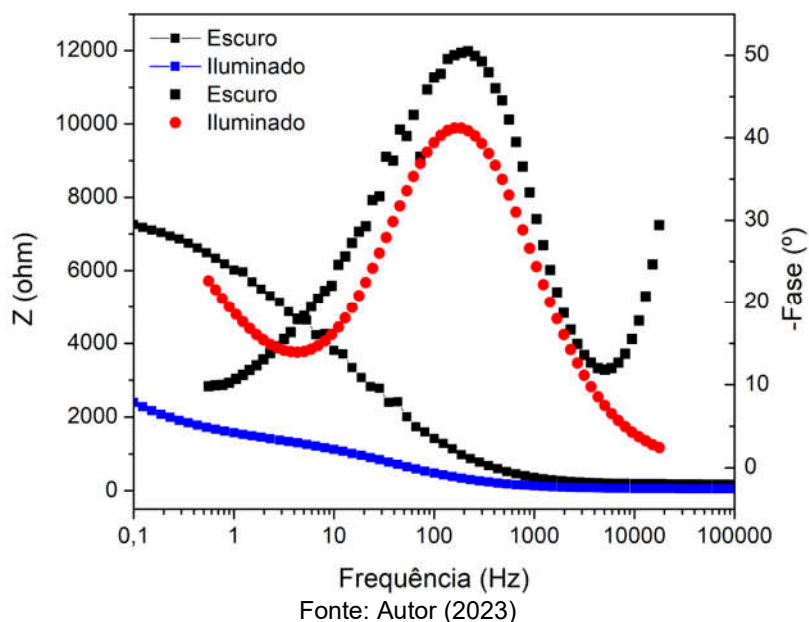
Tabela 8 – Valores dos elementos ajustados utilizando o circuito equivalente apresentado para o cenário iluminado

Elemento	Parâmetro	Valor	Erro estimado (%)
R1 (solução)	R	109,14 $\Omega$	3,76
R2 (transferência de carga)	R	878,87 $\Omega$	5,50
C1	C	$1,96 \times 10^{-6}$ F	6,33
W1	Y0	$5,98 \times 10^{-4} \Omega^{-1} s^{(1/2)}$	8,93
	$\chi^2$	1,98	

Fonte: Autor (2023)

A Figura 15 apresenta os diagramas de Bode de ângulo de fase e módulo de impedância da placa anodizada no escuro e iluminada. O diagrama de Bode está diretamente correlacionado com o diagrama de Nyquist, mostrando maiores valores de impedância em frequências menores para o cenário escuro em relação ao cenário iluminado. Os diagramas de fase são caracterizados por um pico em torno de 284,80 e 187,38 Hz de frequência com ângulos de fase que se aproximam de  $-50,01^\circ$  e  $-41,17^\circ$  para a amostra no escuro e iluminada, respectivamente. Teoricamente, o capacitor se comporta como ideal quando  $\theta \approx -90^\circ$ , contudo, os ângulos de fase da placa anodizada são ligeiramente inferiores como esperado para semicondutores (SHOUTE *et al.*, 2021).

Figura 15 – Diagramas de Bode da placa de cobre anodizada no escuro e sob iluminação, em potencial de circuito aberto, 10 mV de amplitude, faixa de frequência de 100000–0,1 Hz, em solução tampão fosfato (0,2 mol L<sup>-1</sup>, pH 7,0) e área da placa exposta de 4 mm<sup>2</sup>



O tempo de recombinação ( $\tau$ ) dos portadores de carga, também chamado de tempo de vida, é um parâmetro essencial para avaliar a eficiência fotocatalítica de um material, e pode ser definido como o tempo antes que o portador de carga seja aniquilado pelo mecanismo de transferência de carga. O tempo de recombinação pode ser acessível como o produto da resistência de transferência de carga medida ( $R_{ct}$ ) e da capacitância química ( $C_{\mu}$ ) (Equação (22)), resultando no tempo de recombinação influenciado pelo constante aprisionamento e desaprisionamento dos elétrons em armadilhas – chamado de tempo de vida aparente ( $\tau_n$ ) (LANGMAR *et al.*, 2016).

$$\tau_n = R_{ct} * C_{\mu} \quad (22)$$

Outra maneira de obter-se o tempo de recombinação é através da constante de tempo característica ( $\tau_0$ ), onde  $\omega$  é a frequência angular (1 s<sup>-1</sup>) (Equação (23)), que por sua vez pode ser calculada através da Equação (24), com  $f$  igual à frequência (Hz) correspondente ao pico de Bode. Ressalta-se que através deste método o tempo obtido é do elétron livre, conforme ele se transfere através da BC, portanto, será menor que  $\tau_n$  (LANGMAR *et al.*, 2016).

$$\tau_0 = 1/\omega \quad (23)$$

$$\omega = 2\pi f \quad (24)$$

Todos esses parâmetros são acessados a partir da EIE (SCHAUER; NÁDAŽDY; GMUCOVÁ, 2018), possibilitando os cálculos acima mencionados. Para  $\tau_n$ , o valor de  $R_{ct}$  foi de 878,87  $\Omega$  e o valor de  $C_\mu$  foi de  $1,96 \times 10^{-6}$  F, resultando em um tempo de recombinação de 1,73 ms. Para  $\tau_0$ , a frequência utilizada foi de 187,38 Hz, obtendo-se um tempo de recombinação de 0,85 ms, que está na mesma ordem de grandeza que outros tempos de recombinação obtidos para amostras contendo filmes de óxido de cobre, como encontrou JUNG e colaboradores (2019), com valores entre 2,9 e 13,4 ms para  $Cu_2O$ . Os resultados estão sumarizados na Tabela 9.

Tabela 9 – Valores obtidos para os tempos de recombinação

Parâmetros	Valor (ms)
$\tau_n$	1,73
$\tau_0$	0,85

Fonte: Autor (2023)

### 5.3.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica Resolvida por Energia

A avaliação da estrutura de bandas para as placas anodizadas foram obtidas por EIE-RE e usadas para construir o gráfico de Mott-Schottky (Figura 16). A partir da equação de Mott-Schottky – Equação

(25) para um semicondutor do tipo n e Equação

(26) para um semicondutor do tipo p – consegue-se definir o nível de dopagem do semicondutor, e é possível estimar a densidade efetiva dos portadores de carga – também chamada de densidade de doadores ou receptores de carga – e o potencial de banda plana.

$$\frac{1}{C} = \left( \frac{2}{\epsilon * \epsilon_0 * A^2 * e * N_A} \right) \left( -V + V_{fb} - \frac{k * T}{e} \right) \quad (25)$$

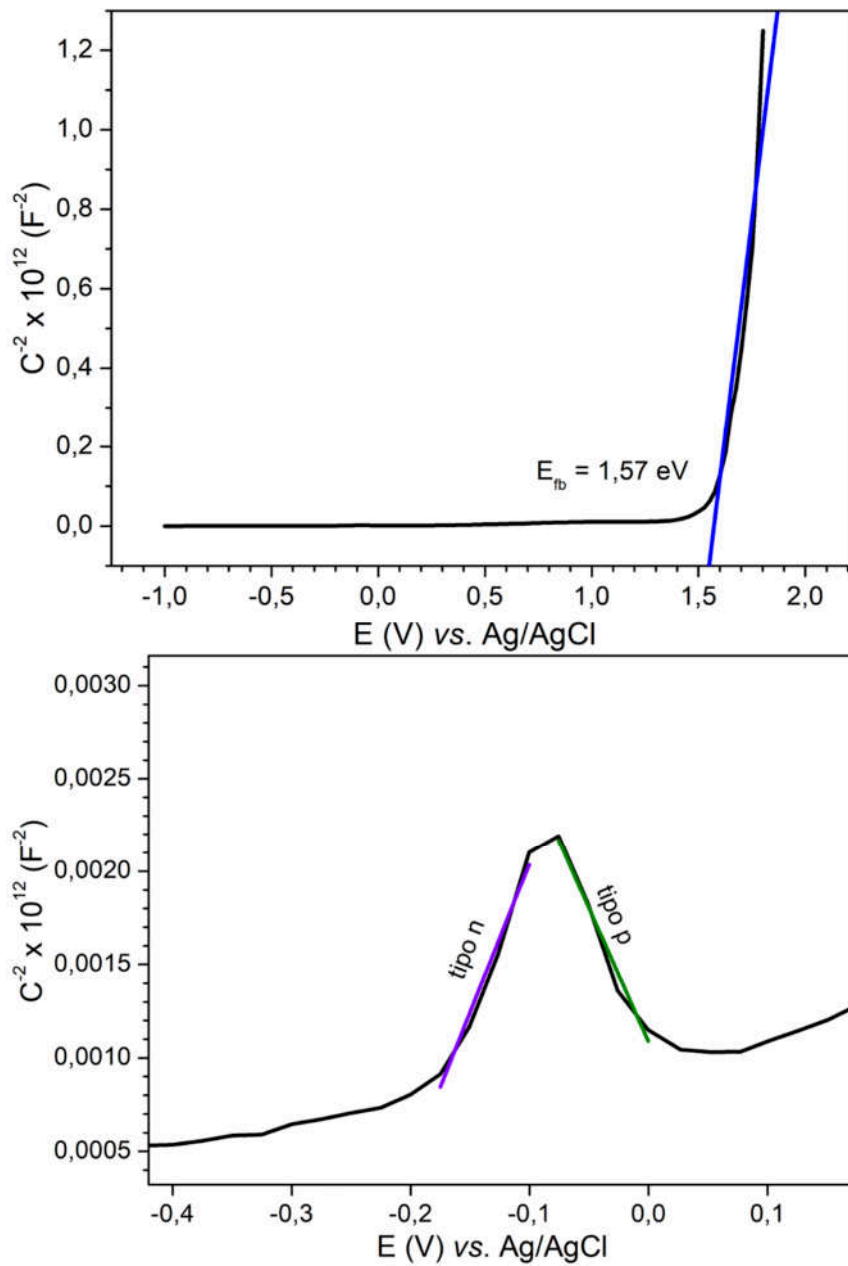


$$\frac{1}{C} = \left( \frac{2}{\varepsilon * \varepsilon_0 * A^2 * e * N_D} \right) \left( -V + V_{fb} - \frac{k * T}{e} \right) \quad (26)$$

Onde C (F) é a capacitância interfacial (isto é, capacitância da camada de depleção do semiconductor),  $\varepsilon$  é a constante dielétrica da camada de óxido (considerada 7,8 para óxido de cobre, conforme Živković e colaboradores (2020),  $\varepsilon_0$  é a permissividade do espaço livre ( $8,85 \times 10^{-12}$  F m<sup>-1</sup>), A é a área do eletrodo (m<sup>2</sup>), e é a carga eletrônica ( $1,6 \times 10^{-19}$  C),  $N_A$  é a densidade (cm<sup>-3</sup>) de receptores de elétron (quando for um semiconductor do tipo p) ou  $N_D$  é a densidade (cm<sup>-3</sup>) de doadores de elétron no óxido (quando for um semiconductor do tipo n), V é o potencial aplicado,  $V_{fb}$  é o potencial de banda plana, k é a constante de Boltzmann ( $1,38 \times 10^{-23}$  J K<sup>-1</sup>) e T é a temperatura ambiente absoluta (298 K). Sendo assim, plotou-se o gráfico de Mott-Schottky conforme a Figura 16 (A), para a obtenção do  $V_{fb}$  e densidade efetiva dos portadores de carga, e conforme Figura 16 (B) e Figura 17, para a determinação do tipo do condutor.

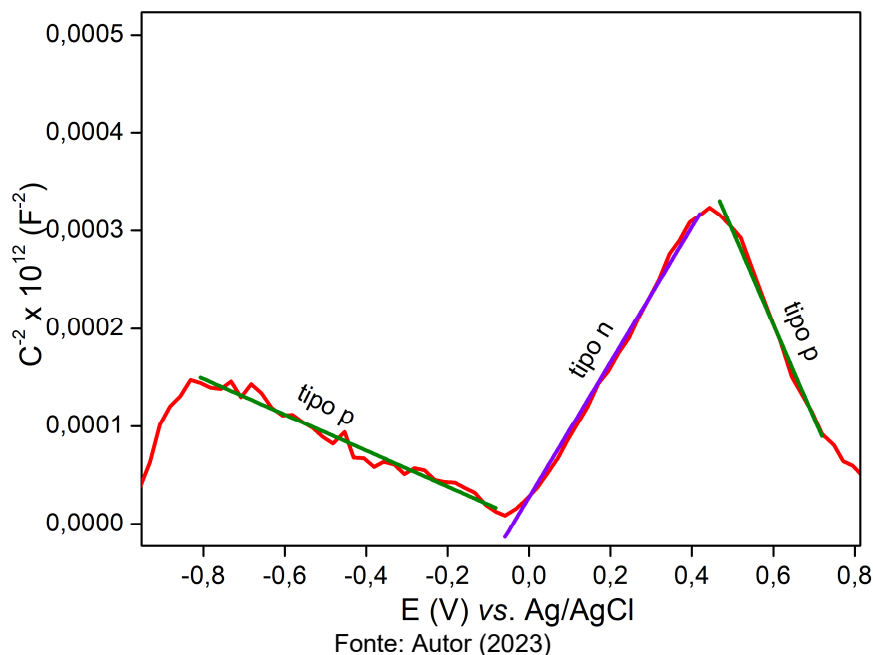
A determinação do potencial de banda plana ( $V_{fb}$ ), ou seja, o potencial necessário para trazer a borda a sua posição inicial, possibilita estimar características importantes como as posições das bandas de condução e valência do semiconductor (PEREIRA, 2018). O gráfico apresentado na Figura 16 (A) mostra uma relação linear de  $1/C^2$  com o potencial aplicado na interface, dessa forma admite-se que toda carga presente na zona de depleção é oriunda de portadores ionizados. A extrapolação linear da curva para o eixo de energia fornece o  $V_{fb}$ , aqui de 1,57 V, que é um valor consideravelmente maior do que a literatura costuma apresentar, como obteve Yin e colaboradores (2022) 0,46 V para Cu<sub>2</sub>O, 0,89 V para CuO e 1,04 V para CuO/Cu<sub>2</sub>O. Esse aumento do valor da banda plana pode indicar melhora na transferência de elétrons e conseqüentemente uma diminuição na recombinação dos pares elétron-buraco (SAHOO; ZOELLNER; MAGGARD, 2015; SHAHRESTANI, 2013; YIN *et al.*, 2022).

Figura 16 – Gráfico de Mott–Schottky, sem radiação, mostrando  $C^{-2}$  em função do potencial aplicado para a placa anodizada em tampão fosfato ( $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 7,0), frequência aplicada de 1000 Hz, 5 frequências por década e amplitude de 10 mV, área da placa exposta de  $4 \text{ mm}^2$ . (A) janela de potencial de  $-1,0 \text{ V}$  a  $1,8 \text{ V}$  e (B) janela de potencial de  $-0,4 \text{ V}$  a  $0,1 \text{ V}$



Fonte: Autor (2023)

Figura 17 – Gráfico de Mott–Schottky, com radiação solar simulada, mostrando  $C^{-2}$  em função do potencial aplicado para a placa anodizada em tampão fosfato ( $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 7,0), frequência aplicada de 1000 Hz, 5 frequências por década e amplitude de 10 mV, área da placa exposta de  $4 \text{ mm}^2$ , ampliado de  $-0,8 \text{ V}$  a  $0,8 \text{ V}$



Outra característica importante levantada no estudo do potencial de banda plana é a concentração de portadores do semiconductor. Quando  $N_D \gg N_A$  a inclinação no gráfico Mott–Schottky é positiva e o semiconductor é classificado do tipo n, já quando  $N_A \gg N_D$  a inclinação será negativa e o semiconductor é do tipo p. Para a placa anodizadas observamos uma curva ascendente iniciando próximo a  $1,40 \text{ V}$ , o que sugere que o semiconductor obtido é majoritariamente do tipo n. Porém, as ampliações ilustradas na Figura 16 (B) e Figura 17 demonstram inclinações negativas, configurando o caráter misto tipo n e tipo p do semiconductor fabricado.

A natureza do semiconductor está intimamente ligada à concentração de íons  $\text{OH}^-$  no banho de deposição, ou seja, está associado ao pH (CARDOSO, 2021). O crescimento de filmes anodizados de óxido de cobre em meio alcalino favorece o semiconductor com condutividade do tipo p, em razão das vacâncias de cobre em sua estrutura cristalina, enquanto a deposição em banho em meio ácido favorece o crescimento do óxido com vacâncias de oxigênio, conferindo condutividade do tipo n ao semiconductor (CARDOSO, 2021; FARHAD *et al.*, 2020; KHAN *et al.*, 2022). Entretanto, em alguns casos pode-se obter  $\text{Cu}_2\text{O}$  do tipo n em meio alcalino, como por exemplo, obteve Ursu e colaboradores (2018) ao fabricar  $\text{Cu}_2\text{O}$  tipo n através de

um método hidrotermal simples com KOH 10 mol L<sup>-1</sup>, no qual o autor teoriza que uma possibilidade para tal feito é a dopagem ocorrida por átomos de hidrogênio em função da alta concentração de OH<sup>-</sup>.

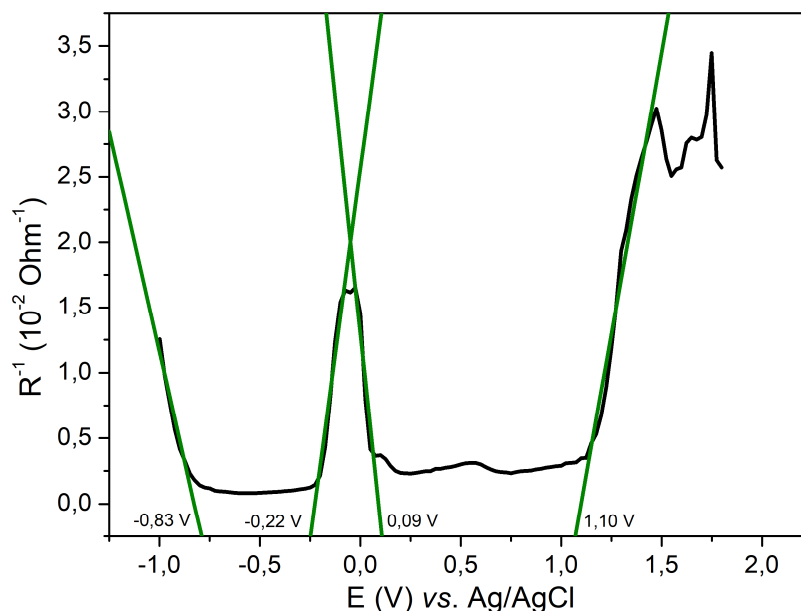
Para o processo de crescimento por anodização desta pesquisa, que ocorreu em meio alcalino e, ao que as caracterizações eletroquímicas indicam, obteve-se o Cu<sub>2</sub>O/CuO do tipo n, podemos considerar que a oxidação do íon OH<sup>-</sup> próximo à superfície do eletrodo pode resultar em uma diminuição pontual do pH na superfície da placa, e, portanto, uma solução que pode atingir valores abaixo de 7,0 e assim uma alta concentração de íons cobre. Dessa forma, a proporção estequiométrica de átomos de cobre e oxigênio no óxido pode variar, justificando que filmes de óxido de cobre tipo n com vacâncias de oxigênio não estequiométricas podem ser produzidos (XIONG *et al.*, 2011).

Quando um semicondutor (como o óxido de cobre) entra em contato com uma solução eletrolítica as bordas das bandas semicondutoras sofrem uma deflexão em virtude do equilíbrio do nível de Fermi dos materiais. A deflexão sofrida pelas bordas das bandas envolve a movimentação de portadores de carga (PEREIRA, 2018). A partir da inclinação da curva do gráfico de Mott–Schottky da Figura 16 (A) foi possível concluir que a placa anodizada possui uma condutividade majoritariamente do tipo n com alta concentração de doadores ( $N_D \sim 8,63 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) que está associada a um maior número de sítios disponíveis na superfície da placa, favorecendo o desempenho da célula fotoeletroquímica (CARDOSO, 2021; FARHAD *et al.*, 2020). A densidade de portadores de carga obtida na ordem de  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  é superior à usualmente encontrada na literatura, comumente entre  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  e  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , o que sugere que o método utilizado neste trabalho aumentou a densidade de vacâncias em relação às demais reportadas (CABALLERO-BRIONES *et al.*, 2009).

Através da EIE–RE também é possível obter o *band gap* do material, ao analisar o inverso da resistência ( $R^{-1}$ ), que é proporcional à Densidade de Estados, em função do potencial aplicado (E). Para isso, plotou-se o gráfico ilustrado na Figura 18, onde é possível observar as  $E_{\text{red}}$  e  $E_{\text{oxi}}$  e assim calcular as  $E_{\text{BV}}$ ,  $E_{\text{BC}}$  e  $E_{\text{g}}$  através das equações (19), (20) e (21) (CARDONA *et al.*, 2011; SHAMMI; KIANFAR; MOMENI, 2020). Obteve-se assim um *band gap* de 1,93 eV, muito próximo ao obtido por Voltametria Cíclica, de 1,97 eV. Destaca-se também a região compreendida entre -0,22 e 0,09 V vs. Ag/AgCl que possivelmente representa uma região de estados de defeitos, que funcionam como armadilhas de portadores de carga. Considerando que

essa região acumula elétrons e que o semiconductor é do tipo n, essa característica não é benéfica para o fotocatalisador proposto (ZHENG, X. *et al.*, 2021). Os resultados obtidos pela EIE–RE estão resumidos na Tabela 10.

Figura 18 – Gráfico de  $R^{-1}$  em função do potencial aplicado para a placa anodizada em tampão fosfato ( $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 7,0), frequência aplicada de 0,1 Hz, 5 frequências por década e amplitude de 10 mV, e área da placa exposta de  $4 \text{ mm}^2$ , com janela de potencial de  $-1,0 \text{ V}$  a  $1,8 \text{ V vs. Ag/AgCl}$



Fonte: Autor (2023)

Tabela 10 – Valores obtidos pelo gráfico de  $R^{-1}$  vs.  $E$

Parâmetros	Valores
$E_{\text{oxi}}$ (V) vs. Ag/AgCl	1,10
$E_{\text{red}}$ (V) vs. Ag/AgCl	-0,83
$E_{\text{oxi}}$ (V) vs. NHE	1,22
$E_{\text{red}}$ (V) vs. NHE	-0,71
$E_{\text{BV}}$ (eV)	-5,62
$E_{\text{BC}}$ (eV)	-3,69
$E_{\text{g}}$ (eV)	1,93

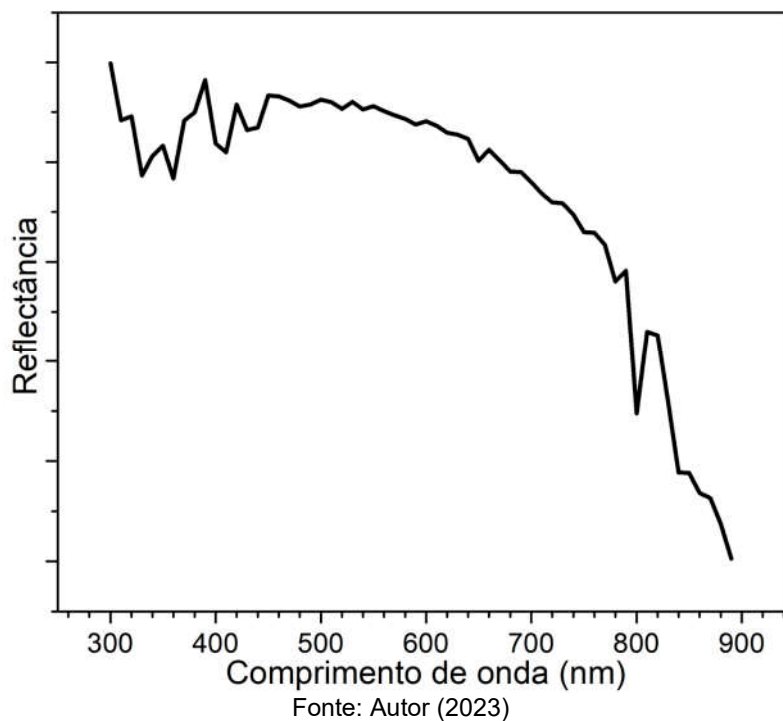
Fonte: Autor (2023)

## 5.4 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA

### 5.4.1 Espectroscopia de Reflectância

A utilização da reflexão óptica, obtida pela técnica de Espectroscopia de Reflectância (Figura 19), permite determinar os parâmetros e as propriedades ópticas das camadas de óxido crescidas sobre a placa de cobre.

Figura 19 – Espectro de reflectância da placa de cobre anodizada, de 300 a 900 nm



O coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) está relacionado com a reflexão difusa ( $R$ ), conforme mostrado pela Equação (27).

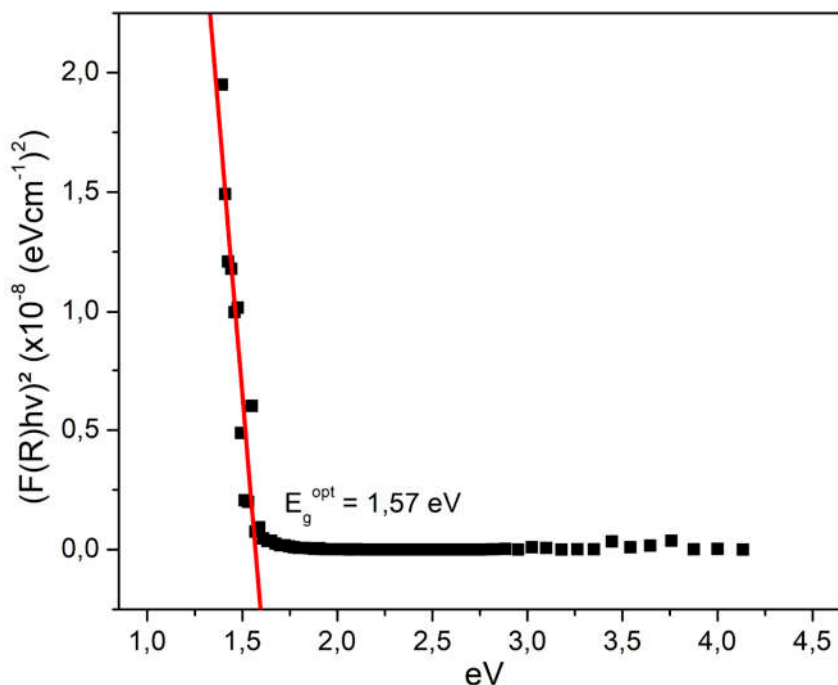
$$F(R) = (1-R)^2/(2*R) \quad (27)$$

Temos que  $F(R) = f(\alpha h\nu)$ , onde ( $R$ ) é o valor absoluto da refletância e  $F(R)$  é equivalente ao coeficiente de absorção  $\alpha$  (BOUACHMA *et al.*, 2022). O *gap* óptico está ligado ao coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) pela relação Tauc de acordo com a Equação (28).

$$(\alpha h\nu)^n = A*(h*\nu - E_{opt}) \quad (28)$$

Onde  $A$  é a constante de proporcionalidade,  $h$  é a constante de Planck ( $4,135 \times 10^{-15}$  eV s),  $\nu$  é a frequência do fóton,  $E_{\text{opt}}$  é a energia do *gap* óptico e o valor de ' $n$ ' varia, dependendo se a transição é direta ou indireta. Para o *band gap* direto para o óxido de cobre foi considerado  $n = 2$ , por ser um *band gap* do tipo direto. A Figura 20 mostra o gráfico de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $(h\nu)$ , onde a extrapolação até  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  permite a obtenção do valor de  $E_{\text{opt}}$  (BOUACHMA *et al.*, 2022).

Figura 20 – Gráfico Tauc para o *band gap* óptico da placa de cobre anodizada



Fonte: Autor (2023)

Obteve-se assim o valor de  $E_{\text{opt}}$  igual a 1,57 eV, o que caracteriza um *gap* óptico esperado para filmes de CuO e coerente com o valor de *band gap* de 1,97 eV obtido pela voltametria cíclica, pois o *gap* óptico corresponde apenas à energia de transição eletrônica mais baixa acessível pela absorção de um único fóton, enquanto para o *band gap* é considerado também a energia de ligação do éxciton (BREDAS, 2014).

O valor de 1,97 eV para *band gap* óptico também é coerente com os valores medidos por Yin e colaboradores (2022), que obtiveram 1,45 eV para CuO, 1,81 eV para CuO/Cu<sub>2</sub>O e 2,35 eV para Cu<sub>2</sub>O, e com os valores obtidos por Bouachma e colaboradores (2022), de 1,55 eV para CuO e 2,34 eV para Cu<sub>2</sub>O, levantando assim

a hipótese de que o fotocatalisador proposto seja majoritariamente CuO, podendo ter também em sua composição Cu<sub>2</sub>O.

Embora fosse esperado também encontrar um *gap* óptico e um *band gap* característico para a fase Cu<sub>2</sub>O (entre 2,10 e 2,60 eV), essa informação não foi observada nas medidas realizadas. Contudo, muitos dos métodos de crescimento de óxido cuproso resultam em um crescimento combinado de Cu<sub>2</sub>O e CuO e a proporção relativa desses dois óxidos no filme pode afetar as características do *band gap*. Portanto, provavelmente existe uma pequena quantidade de Cu<sub>2</sub>O nos filmes obtidos e isso pode ter contribuído para os valores de *band gap* observados (YISAU FASASI, 2018). Além disso, pode-se considerar que o menor *gap* óptico sugere vacâncias de oxigênio que introduzem estados de defeito levando a um *gap* óptico efetivo menor em comparação com o Cu<sub>2</sub>O estequiométrico (FARHAD *et al.*, 2020).

#### 5.4.2 Espectroscopia de Fotoluminescência

Os espectros de Fotoluminescência (PL) fornecem uma ideia sobre o estado do defeito nos filmes crescidos pela anodização da placa de cobre. Os espectros de PL foram obtidos usando um comprimento de onda de excitação de 405 nm para investigar a recombinação foto gerada de portadores de carga (LIU *et al.*, 2022). A Figura 21 mostra um pico no espectro de PL correspondente à emissão de borda de banda, vacância de íons de oxigênio e vacância de íons de cobre, em 613 nm, região vermelha próxima à verde – também chamada de amarela ou laranja por alguns autores (NIVEDITHA; JABEENFATIMA; SINDHU, 2016; TRAN; NGUYEN, 2014).

Apesar do CuO costumeiramente ser um semicondutor do tipo p, com vacâncias de cobre, estas não causam diferenças nas estruturas eletrônicas do CuO. Por outro lado, vacâncias de oxigênio provavelmente são as responsáveis pelas emissões obtidas. Como as emissões verdes em CuO costumam ser atribuídas às vacâncias de oxigênio e as emissões vermelhas estão relacionadas ao íon metálico intersticial no óxido, pode-se concluir que o comprimento de onda obtido (613 nm) consiste em defeitos presentes no óxido da placa (TRAN; NGUYEN, 2014).

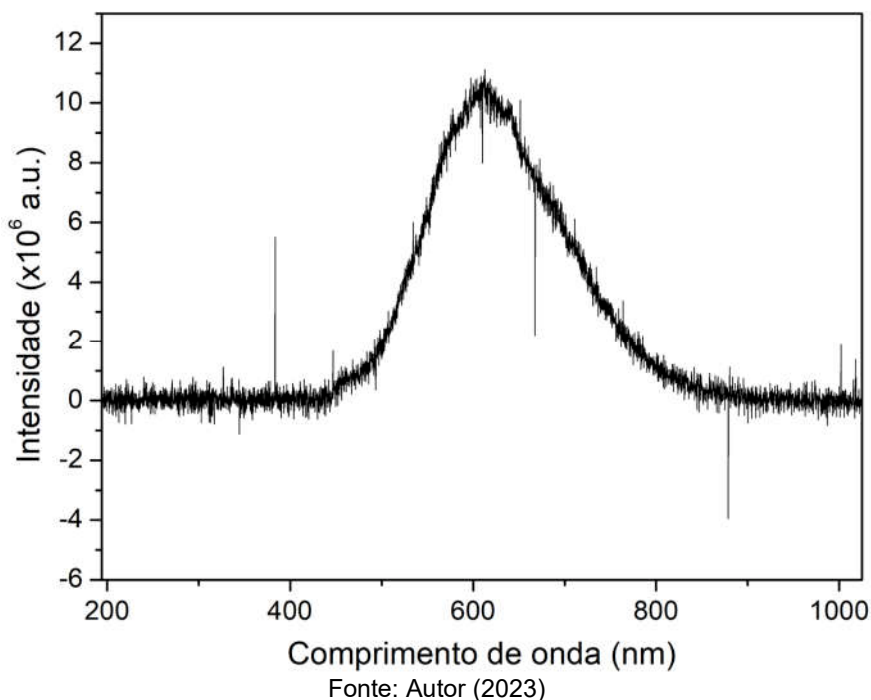
Utilizando a Equação (29), onde  $h$  é a constante de Planck ( $4,135 \times 10^{-15}$  eV s),  $c$  é a velocidade da luz no vácuo ( $3 \times 10^8$  m s<sup>-1</sup>) e  $\lambda$  é o comprimento de onda obtido na PL (613 nm), é possível obter o *band gap* que, para este caso, foi de 2,02 eV. Novamente obteve-se um *band gap* intermediário entre os valores apresentados



na literatura para CuO e Cu<sub>2</sub>O (de 1,56 a 1,85 eV e de 2,10 a 2,60 eV, respectivamente), coerente com os resultados anteriores neste trabalho, de 1,97 eV obtido por voltametria cíclica, 1,93 eV por EIE-RE e 1,57 eV obtido por espectroscopia de reflectância (YISAU FASASI, 2018).

$$E_g = h \cdot \nu = h \cdot (c/\lambda) \quad (29)$$

Figura 21 – Espectros de fotoluminescência obtidos em um comprimento de onda de excitação de 405 nm para a placa de cobre anodizada



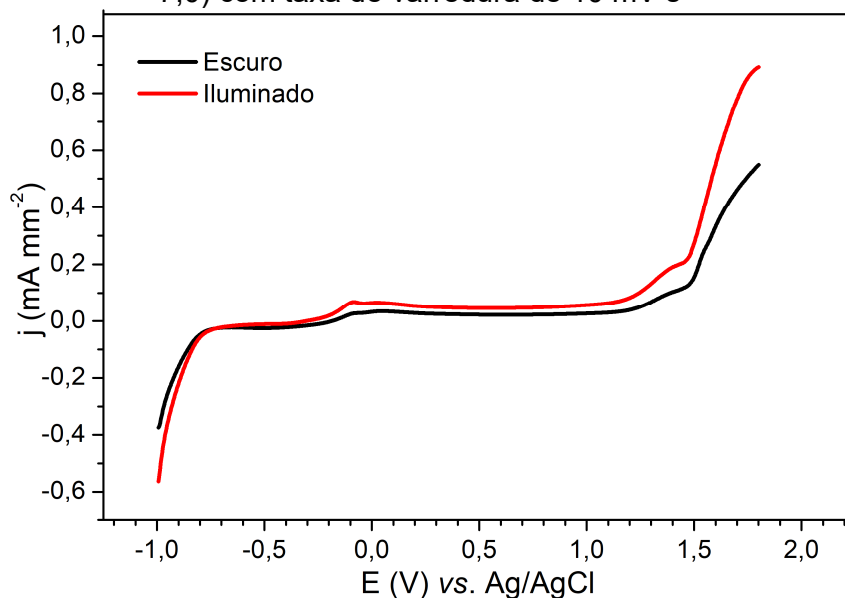
## 5.5 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DO ÓXIDO COMO FOTOCATALISADOR

### 5.5.1 Medidas de fotocorrente

A fotoatividade do filme crescido pela anodização da placa de cobre foi avaliada pelas medidas de fotocorrente para as amostras no escuro e sob iluminação, analisando-se a existência de resposta em potenciais catódicos (semicondutor tipo p) ou anódicos (semicondutor tipo n). A Figura 22 mostra a curva corrente-tensão (no escuro, curva preta e sob iluminação, curva vermelha). Os filmes fabricados mostram ser sensíveis à iluminação, pois quando iluminada, a corrente sob polarização catódica aumenta significativamente em comparação com a corrente no escuro, mostrando contribuição de um semicondutor do tipo p. Além disso, considerando a

possibilidade de obtenção de uma mistura de óxidos de cobre, também foi observado um aumento da corrente sob polarização anódica quando a placa é iluminada em comparação com a corrente no escuro, mostrando que a amostra também apresenta um material semiconductor do tipo n, conforme já discutido anteriormente (SHAHRESTANI, 2013).

Figura 22 – Curvas de  $j$ - $V$  obtidos para a placa de cobre anodizada no escuro (curva preta) e sob iluminação (curva vermelha) em solução tampão fosfato ( $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 7,0) com taxa de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$



Fonte: Autor (2023)

### 5.5.2 Mecanismo

Considerando a presença do filme de óxido de cobre sobre a placa (que é um semiconductor) em contato com uma solução, uma camada de depleção é formada na superfície do eletrodo. Como existem poucos portadores livres disponíveis, a corrente no escuro é muito pequena. Quando o sistema é iluminado, pares elétron–buraco são gerados (Equação (30)) e separados na região de carga espacial, o que gera uma fotocorrente, cuja magnitude depende da natureza do fotoprocesso (LIMKRAILASSIRI, 2013; SHAHRESTANI, 2013; WANG, L., 2006).

Após a geração dos pares elétron–buraco, os elétrons reagem com o  $\text{O}_2$  presente no meio, formando  $\cdot\text{O}_2^-$  (Equação (31)), que por sua vez pode reagir com outro elétron e íons  $\text{H}^+$  e gerar assim  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Equação (32)). O  $\text{H}_2\text{O}_2$ , caso receba um

elétron, dissocia-se em  $\text{OH}^-$  e  $\cdot\text{OH}$  (Equação (33)). Todos estes íons e radicais atuam na degradação dos compostos orgânicos presentes, conforme (Equação (34)) (KHIAVI *et al.*, 2019). Este mecanismo também está ilustrado na Figura 23.

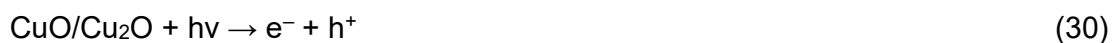
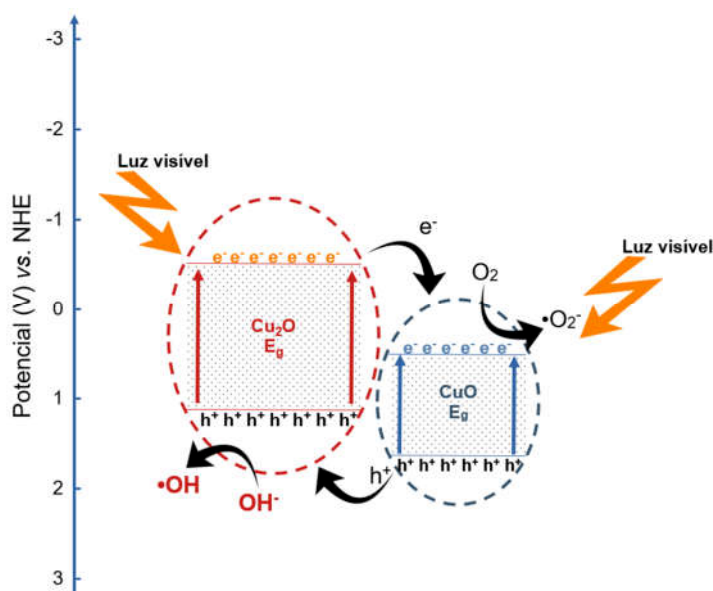


Figura 23 – Mecanismo de geração de pares elétron–buraco da heterojunção  $\text{Cu}_2\text{O/CuO}$  sob radiação luminosa visível



Fonte: Adaptado de (TANG *et al.*, 2019)

### 5.5.3 Fotodegradação

Para validar a obtenção de um semicondutor que se comporte como um fotocatalisador, buscou-se degradar o MB em diversas configurações, variando os

parâmetros de exposição à radiação (nenhuma, solar simulada e ultravioleta), adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (com e sem) e utilização de assistência eletroquímica (com e sem).

### 5.5.3.1 Espectroscopia UV–Vis

Para determinar o percentual de degradação para cada configuração ao longo do tempo, alíquotas foram retiradas – e posteriormente devolvidas – a cada 15 minutos, para medição de absorbância por espectroscopia UV–Vis e, a partir da diminuição do pico do MB (665 nm), determinar o quanto foi degradado. O percentual médio obtido de MB degradado a cada 15 minutos (acumulado) é exposto para cada configuração na Tabela 11.

Tabela 11 – Configurações dos experimentos de catálise

Exp.	Radiação	Adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Assist. Eletroquímica	15 min	30 min	45 min	60 min
ENN	Escuro	Não	Não	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
ENS	Escuro	Não	Sim	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
ESN	Escuro	Sim	Não	3,81%	8,40%	17,15%	27,37%
ESS	Escuro	Sim	Sim	7,87%	13,90%	21,74%	30,21%
SNN	Solar	Não	Não	0,81%	1,44%	2,74%	3,70%
SNS	Solar	Não	Sim	4,73%	7,57%	9,40%	10,61%
SSN	Solar	Sim	Não	58,46%	85,74%	95,31%	98,10%
SSS	Solar	Sim	Sim	42,03%	66,62%	81,80%	90,67%
UNN	UV	Não	Não	0,00%	0,00%	1,02%	1,69%
UNS	UV	Não	Sim	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
USN	UV	Sim	Não	42,66%	69,99%	86,54%	94,10%
USS	UV	Sim	Sim	20,00%	35,14%	47,76%	60,14%
Sem–ES	Escuro	Sim	Não	2,24%	3,46%	4,43%	5,17%
Sem–SS	Solar	Sim	Não	30,67%	51,07%	66,23%	76,78%
Sem–US	UV	Sim	Não	17,64%	32,07%	45,24%	56,55%

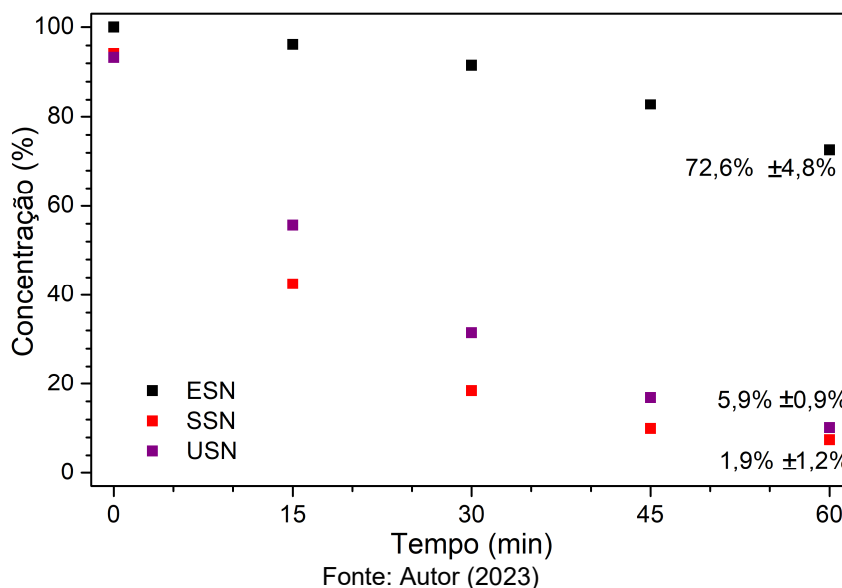
Fonte: Autor (2023)

Como era esperado, a configuração ENN não apresentou degradação do MB, por se tratar de um ambiente escuro, sem adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e não utilizar de auxílio

eletroquímico, entretanto, as configurações SNN e UNN apresentaram baixa ou nenhuma degradação, contrariando as expectativas desta pesquisa. Buscando uma melhora nesses resultados, fez-se uso do auxílio eletroquímico (configurações ENS, SNS e UNS), mas somente na configuração com luz solar simulada houve leve progressão, alcançando-se 10,61% de degradação após 60 minutos.

Sendo assim, foram realizadas fotocatalises com a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1,5 % (m/v)), conforme Yang e colaboradores (2014), e assim obteve-se bons resultados: 94,10% para o experimento com radiação UV e 98,10% para o experimento com a radiação solar simulada. Sem radiação, o percentual ficou apenas em 27,37%, expondo a possibilidade de que o fotocatalisador proposto esteja agindo, promovendo elétrons da banda de valência para a banda de condução e gerando assim radicais a partir do  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A Figura 24 ilustra a degradação do MB ao longo do tempo nas configurações ESN, SSN e USN.

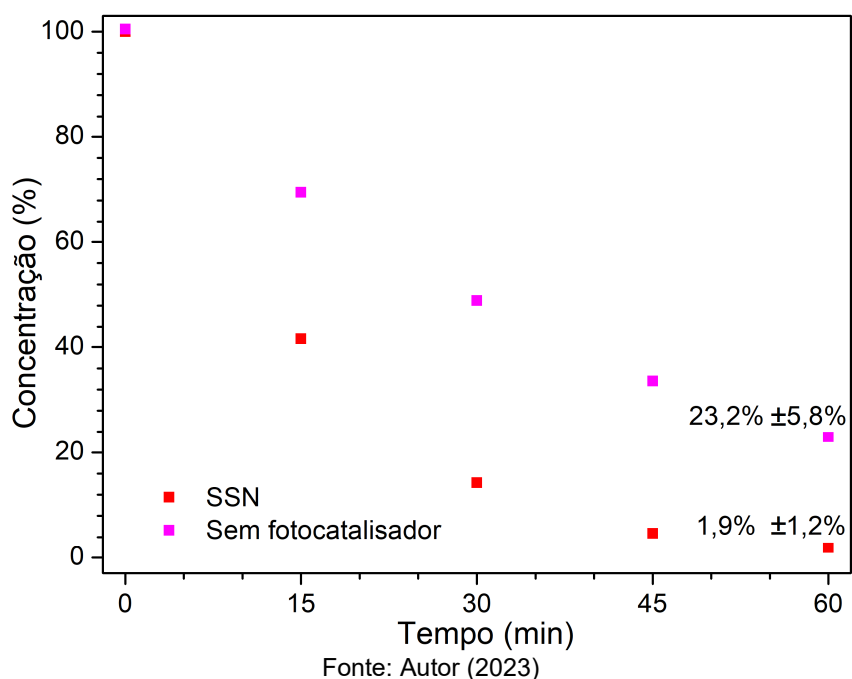
Figura 24 – Degradação do MB no escuro, com radiação solar simulada e com radiação UV, todos com adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  1,5% (m/v) e sem auxílio eletroquímico



Para garantir que essa geração de radicais seja em função da atuação das radiações sobre o catalisador e não pela geração de radicais a partir da decomposição direta do  $\text{H}_2\text{O}_2$  pelas radiações incididas, foram realizados também experimentos sem fotocatalisadores, somente com a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e emissão de radiação. São eles Sem-ES, Sem-SS e Sem-US, onde foram realizados no escuro, sob radiação solar simulada e sob radiação ultravioleta, respectivamente. Nessas configurações obteve-

se a degradação do MB, mas em percentual inferior, portanto é seguro afirmar que o fotocatalisador proposto atua de forma a acelerar a geração de radicais que atuam na degradação do composto de interesse. A Figura 25 ilustra a diferença para os cenários com e sem fotocatalisador, adicionando-se  $\text{H}_2\text{O}_2$ , expondo os ganhos obtidos ao utilizar o fotocatalisador proposto.

Figura 25 – Degradação do MB com radiação solar simulada e adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  1,5% (m/v), com e sem fotocatalisador



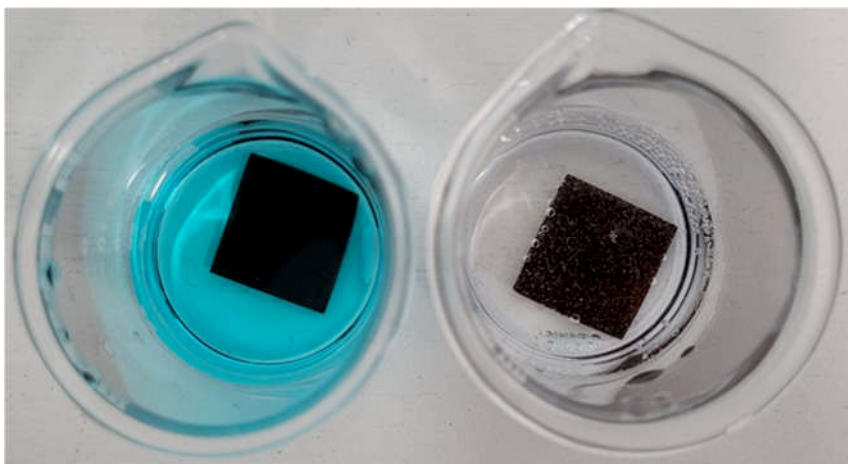
As Figuras 25 e 26 demonstram a diminuição da intensidade da cor característica do azul de metileno, indo de encontro com os percentuais alcançados de degradação mensurados através da espectroscopia UV-Vis.

Figura 26 – Amostras do azul de metileno durante a fotocatalise nos tempos 0, 15, 30, 45 e 60 minutos, na configuração SSN



Fonte: Autor (2023)

Figura 27 – Amostras do azul de metileno durante a fotocatalise nos tempos 0 e 60 minutos, na configuração SSN

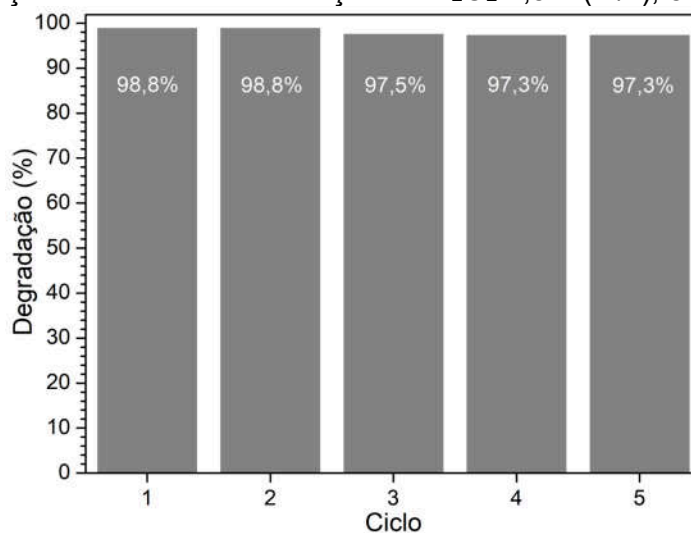


Fonte: Autor (2023)

Por fim, foram realizados experimentos que, além dos cenários escuro, radiação solar simulada e UV, foram utilizadas a adição de  $H_2O_2$  o auxílio eletroquímico concomitantemente, onde obteve-se uma piora nos percentuais degradados de MB, contrariando novamente as expectativas. Uma hipótese plausível é que o potencial aplicado esteja acelerando a degradação do  $H_2O_2$  sem gerar radicais, prejudicando o processo de degradação do MB.

Sendo a configuração SSN (solar simulada, com adição de  $H_2O_2$  e sem auxílio eletroquímico) a de melhor resultado, esta foi escolhida para a continuidade da pesquisa, onde foram testadas sua reutilização e estabilidade. Para o teste de reutilização, um mesmo fotocatalisador foi utilizado cinco vezes seguidas, e o resultado foi conforme o esperado, com a primeira degradação alcançando 98,8% e a quinta, 97,3%, conforme ilustra a Figura 28, sendo assim um resultado melhor que o reportado por Khiavi e colaboradores (2019), onde o autor obteve 5% de redução de degradação. Vale ressaltar que entre cada fotocatalise não houve qualquer novo preparo do fotocatalisador, como dessorção, ocorrendo apenas a limpeza com água deionizada.

Figura 28 – Teste de reusabilidade do fotocatalisador para degradação do MB, com radiação solar simulada e adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1,5% (m/v), 5 ciclos

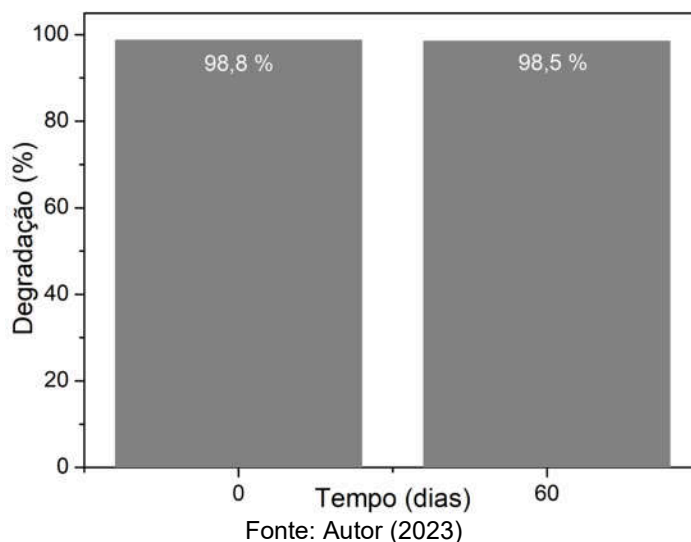


Fonte: Autor (2023)

Para o teste de estabilidade, foi realizada uma degradação com um fotocatalisador (Figura 29), que alcançou 98,8% de degradação, o qual foi armazenado por 60 dias e então fez-se uma segunda fotocatalise que alcançou 98,5% de degradação, mostrando-se assim estável. Da mesma forma que o teste de reusabilidade, para o teste de estabilidade também não houve etapa de preparação intermediária entre as duas fotodegradações.

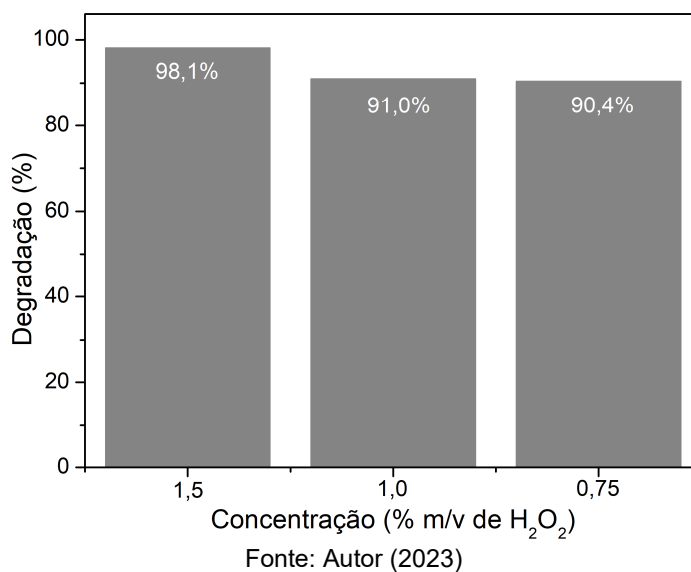


Figura 29 – Teste de estabilidade do fotocatalisador para degradação do MB, com radiação solar simulada e adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1,5% (m/v), nos dias 0 e 60



Apesar da quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizada ser a comumente sugerida na literatura (LI, M. *et al.*, 2019; YANG *et al.*, 2014), buscou-se também otimizar o volume utilizado. Para isso, propôs-se realizar novos experimentos na configuração SSN, diminuindo a concentração de 1,5% (m/v) para 1,0% (m/v) e 0,75% (m/v), entretanto nestas propostas já foi possível perceber a diminuição do desempenho fotocatalítico, conforme ilustra a Figura 30.

Figura 30 – Otimização da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para a degradação do MB, com radiação solar similar, com a concentração original de 1,5% (m/v) e as concentrações de teste de 1,0% (m/v) e 0,75% (m/v), por 60 minutos na configuração SSN



Entretanto, analisando-se que ao diminuir a concentração de  $H_2O_2$  pela metade, a degradação cai apenas de 98,1% para 90,4% - uma queda de aproximadamente 7,8% de desempenho – pode-se concluir que a escolha da concentração ideal de  $H_2O_2$ , em um cenário de aplicação, se dará pelas condições existentes na estação de tratamento, como capacidade e demanda da mesma.

## 5.6 COMPARATIVO COM A LITERATURA

Através do comparativo exposto na Tabela 12 é possível observar que a presente pesquisa obteve o *band gap* óptico inferior aos demais informados e um percentual de degradação do MB elevado, além de excelente reusabilidade. Destaca-se que somente a pesquisa de Singh, Manna e Soni (2020) obteve degradação similar com o fotocatalisador imobilizado, tendo degradado 91% do MB em 90 minutos e sem a adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Tabela 12 – Comparativo entre outros trabalhos já publicados empregando óxido de cobre como fotocatalisador na degradação de MB

#	Fotocatalisador	Método de fabricação	Estrutura obtida	Band gap óptico	Degradação	Reusabilidade (perda de desempenho)	Ref.
01	CuO/Cu <sub>2</sub> O/Cu	Anodização	Nano agulhas	1,57	98,1% em 60 min., imobilizado, sob espectro solar e com adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,5% após 5 ciclos	Este trabalho
02	Cu <sub>2</sub> O	Rota química	Nano cubos	2,00 à 2,05	<60% em 60 min., imobilizado, sob espectro solar e sem adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Não informado	(KUMAR <i>et al.</i> , 2016)
03	Cu <sub>2</sub> O/CuO	Pulverização catódica	Não informado	Não informado	+/- 62,5% em 60 min., suspenso, sob espectro solar, sem adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<5% após 5 ciclos	(KHIAMI <i>et al.</i> , 2019)
04	CuO	Pulverização catódica	Não informado	Não informado	+/- 52,5%, em 60 min., imobilizado, sob	<3% após 5 ciclos	(KATAL <i>et al.</i> , 2020)

05	CuO	Decomposição térmica	Não informado	Não informado	espectro solar, sem adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 99%, em 150 min., suspenso, sob espectro UV, com adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Não informado	(MANSOUR; EL BAKRY; ABDEL-GHANI, 2016)
06	CuO	Deposição eletroquímica	Nano cubos	2,36 à 2,85	91% em 90 min., imobilizado, sob espectro solar, sem adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<3% após 3 ciclos	(SINGH; MANNA; SONI, 2020)
07	Cu <sub>2</sub> O/Cu	Laser	Núcleo-casca	Não informado	90% em 40 min., suspenso, sob espectro UV, com adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Admite perda de eficiência, mas sem informar quanto	(LI, S. <i>et al.</i> , 2018)

---

Fonte: Autor (2023)

## 6 CONCLUSÃO

Os resultados alcançados neste estudo foram satisfatórios, pois foram ao encontro dos objetivos propostos e esperados deste trabalho, onde destacam-se os dados experimentais obtidos nas caracterizações do fotocatalisador proposto.

O *band gap* foi obtido por quatro métodos diferentes, com valores próximos e coerentes entre si, de 1,97 eV por Voltametria Cíclica, 1,93 por EIE-RE, 1,57 eV por Espectroscopia de Reflectância e 2,02 eV por fotoluminescência. Aliado à análise do voltamograma obtido, é possível conjecturar a possibilidade da presença mista de CuO e Cu<sub>2</sub>O.

As medidas de elevada concentração de portadores de carga e elevado tempo para recombinação elétron-buraco foram condizentes entre si, sugerindo baixa recombinação e um semiconductor do tipo n, este, menos usual para os óxidos de cobre (I) e (II). A hipótese do caráter misto foi reforçada pela leitura de fotocorrente, que apresentou respostas em potenciais anódicos e catódicos. As imagens obtidas através do MEV mostraram a formação de nanoagulhas, conforme o esperado, com diâmetro médio aproximado de 16,2±5,1 nm.

No âmbito de sua aplicação, não foi possível obter uma degradação fotocatalítica do MB no espectro visível minimamente satisfatória sem a adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Adicionando-o, os resultados foram excelentes, superando alguns trabalhos da literatura recente. Uma possibilidade para a baixa eficiência sem a adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é a baixa área superficial do fotocatalisador, onde sugere-se que, para melhora do desempenho, aumente-se a área fazendo-se uso de telas e/ou estudando formas de aumentar a área dos óxidos em escala nanométrica, sendo esta uma sugestão para trabalhos futuros. Outra possibilidade é a região de estados de defeitos estar sequestrando os elétrons, impedindo uma eficiente atuação fotocatalítica. Por fim, o fotocatalisador mostrou-se reutilizável após 5 ciclos e também estável após 60 dias entre uma utilização e outra.

Conclui-se assim que os CuO e Cu<sub>2</sub>O são promissores candidatos à fotocatalise de compostos orgânicos recalcitrantes, podendo ser – aliado à outras técnicas – uma solução plausível aos problemas hoje enfrentados em relação à poluição aquática. Como perspectivas para futuras pesquisas, sugere-se o estudo do mecanismo de geração e identificação de radicais, aumento da eficiência através do aumento da área superficial do cobre a ser anodizado e verificação da total

mineralização do Azul de Metileno. Os estudos ainda poderão ser complementados por ensaios de MEV da seção transversal e Difração de Raio-X para caracterização da composição do material obtido.

## REFERÊNCIAS

AKTER, Jeasmin *et al.* Kinetically controlled selective synthesis of Cu<sub>2</sub>O and CuO nanoparticles toward enhanced degradation of methylene blue using ultraviolet and sun light. **Materials Science in Semiconductor Processing**, [s. l.], v. 123, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105570>

ALULEMA-PULLUPAXI, Paulina *et al.* Fundamentals and applications of photoelectrocatalysis as an efficient process to remove pollutants from water: A review. **Chemosphere**, [s. l.], v. 281, n. December 2020, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130821>

AMOR, Carlos *et al.* Application of advanced oxidation processes for the treatment of recalcitrant agro-industrial wastewater: A review. **Water (Switzerland)**, [s. l.], v. 11, n. 2, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/w11020205>

ANANTHARAJ, Sengeni *et al.* Pushing the Limits of Rapid Anodic Growth of CuO/Cu(OH)<sub>2</sub>Nanoneedles on Cu for the Methanol Oxidation Reaction: Anodization pH Is the Game Changer. **ACS Applied Energy Materials**, [s. l.], v. 4, n. 1, p. 899–912, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c02822>

ARMAN, Nor Zaiha *et al.* A review on emerging pollutants in the water environment: Existences, health effects and treatment processes. **Water (Switzerland)**, [s. l.], v. 13, n. 22, p. 1–31, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/w13223258>

BAYAT, A.; SAIEVAR-IRANIZAD, E. Synthesis of green-photoluminescent single layer graphene quantum dots: Determination of HOMO and LUMO energy states. **Journal of Luminescence**, [s. l.], v. 192, n. June, p. 180–183, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.06.055>

BAYAT, A.; SAIEVAR-IRANIZAD, E. Vertically aligned rutile TiO<sub>2</sub> nanorods sensitized with sulfur and nitrogen co-doped graphene quantum dots for water splitting: An energy level study. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 755, p. 192–198, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.008>

BELLO, a. *et al.* Surfactant Assisted Synthesis of Copper Oxide (CuO) Leaf-like Nanostructures for Electrochemical Applications. **American Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 4, n. 2, p. 64–73, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.5923/j.materials.20140402.03>

BERGUA, Antonio. Das menschliche Auge in Zahlen. **Das menschliche Auge in Zahlen**, [s. l.], p. 173–175, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-3-662-47284-2>

BOUACHMA, Soraya *et al.* Synthesis of P*S*i-n/CuO-p/Cu<sub>2</sub>O-n heterostructure for CO<sub>2</sub> gas sensing at room temperature. **Applied Physics A: Materials Science and**

**Processing**, [s. l.], v. 128, n. 1, p. 1–13, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00339-021-05167-4>

BRACAMONTES-RUELAS, Alexis Rubén *et al.* Emerging Pollutants in Wastewater, Advanced Oxidation Processes as an Alternative Treatment and Perspectives. **Processes**, [s. l.], v. 10, n. 5, p. 1–23, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/pr10051041>

BRANDT, I. S. *et al.* Electrodeposition of Cu<sub>2</sub>O: growth, properties, and applications. **Journal of Solid State Electrochemistry**, [s. l.], v. 21, n. 7, p. 1999–2020, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3660-x>

BREDAS, Jean Luc. Mind the gap! **Materials Horizons**, [s. l.], v. 1, n. 1, p. 17–19, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c3mh00098b>

CABALLERO-BRIONES, Felipe *et al.* Direct observation of the valence band edge by in situ ECSTM-ECTS in p-type Cu<sub>2</sub>O layers prepared by copper anodization. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 113, n. 3, p. 1028–1036, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp805915a>

CARDONA, Claudia M. *et al.* Electrochemical considerations for determining absolute frontier orbital energy levels of conjugated polymers for solar cell applications. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 23, n. 20, p. 2367–2371, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adma.201004554>

CARDOSO, Elenilse Rodrigues. **ANÁLISE POR INJEÇÃO EM BATELADA DE GLICOSE ASSISTIDA FOTOELETROQUIMICAMENTE EXPLORANDO UMA PLATAFORMA À BASE DE Cu<sub>2</sub>O**. 85 f. 2021. - Universidade Federal do Maranhão, [s. l.], 2021.

DROSTE, Ronald L.; GEHR, Ronald L. Theory and Practice of Water and Wastewater Treatment. *In*: THEORY AND PRACTICE OF WATER AND WASTEWATER TREATMENT. 2nd. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2019. p. 992. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/9780691188072-017>

FARHAD, Syed Farid Uddin *et al.* Pulsed laser deposition of single phase n- and p-type Cu<sub>2</sub>O thin films with low resistivity. **Materials and Design**, [s. l.], v. 193, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108848>

GIZINSKI, Damian *et al.* Formation of Cu<sub>x</sub>O nanowires by anodizing in sodium bicarbonate solution. **Crystals**, [s. l.], v. 11, n. 6, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/cryst11060624>

GUPTA, Asmita; THAKUR, Indu Shekhar. Treatment of Organic Recalcitrant Contaminants in Wastewater. **Biological Wastewater Treatment and Resource Recovery**, [s. l.], p. 3–16, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.5772/66346>



IKRAM, Muhammad *et al.* A review of photocatalytic characterization, and environmental cleaning, of metal oxide nanostructured materials. **Sustainable Materials and Technologies**, [s. l.], v. 30, n. August, p. e00343, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2021.e00343>

INNOCENTE, Paulo Roberto; BONIATTI, Vinicius. Construção de um simulador solar. **Brazilian Journal of Development**, [s. l.], v. 6, n. 2, p. 7217–7227, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.34117/bjdv6n2-138>

JEONG, Dasol *et al.* Characterization of Cu<sub>2</sub>O/CuO heterostructure photocathode by tailoring CuO thickness for photoelectrochemical water splitting. **RSC Advances**, [s. l.], v. 12, n. 5, p. 2632–2640, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/d1ra08863g>

JIN, Haiwei *et al.* Review of wide band-gap semiconductors technology. **MATEC Web of Conferences**, [s. l.], v. 40, p. 1–5, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1051/mateconf/20164001006>

JUNG, Kichang *et al.* Cu<sub>2</sub>O Photocathode with Faster Charge Transfer by Fully Reacted Cu Seed Layer to Enhance Performance of Hydrogen Evolution in Solar Water Splitting Applications. **ChemCatChem**, [s. l.], v. 11, n. 17, p. 4377–4382, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cctc.201900526>

KARA, Rania *et al.* Electrochemical growth and characterization of Cu<sub>2</sub>O:Na/ZnO heterojunctions for solar cells applications. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 817, p. 152748, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152748>

KATAL, Reza *et al.* Nanocrystal-engineered thin CuO film photocatalyst for visible-light-driven photocatalytic degradation of organic pollutant in aqueous solution. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 340, n. July 2018, p. 236–244, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.12.019>

KHAN, Idrees *et al.* Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. **Water (Switzerland)**, [s. l.], v. 14, n. 2, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/w14020242>

KHIAVI, Negar Dasineh *et al.* Visible light driven heterojunction photocatalyst of Cu<sub>2</sub>O/Cu<sub>2</sub>O thin films for photocatalytic degradation of organic pollutants. **Nanomaterials**, [s. l.], v. 9, n. 7, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/nano9071011>

KRISHNAN, S. *et al.* Comparison of various advanced oxidation processes used in remediation of industrial wastewater laden with recalcitrant pollutants. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, [s. l.], v. 206, n. 1, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/206/1/012089>

KUMAR, Santosh *et al.* Facile synthesis of hierarchical Cu<sub>2</sub>O nanocubes as visible light photocatalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 189, p. 226–232,

2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.02.038>

LANGMAR, Oliver *et al.* Optimizing CuO p-type dye-sensitized solar cells by using a comprehensive electrochemical impedance spectroscopic study. **Nanoscale**, [s. l.], v. 8, n. 41, p. 17963–17975, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c6nr05507a>

LELLIS, Bruno *et al.* Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. **Biotechnology Research and Innovation**, [s. l.], v. 3, n. 2, p. 275–290, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biori.2019.09.001>

LI, Man *et al.* Ultrafine Cu<sub>2</sub>O/CuO nanosheet arrays integrated with NPC/BMG composite rod for photocatalytic degradation. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 483, n. March, p. 285–293, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.313>

LI, Shengling *et al.* Fast photocatalytic degradation of dyes using low-power laser-fabricated Cu<sub>2</sub>O-Cu nanocomposites. **RSC Advances**, [s. l.], v. 8, n. 36, p. 20277–20286, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c8ra03117g>

LI, Xin; YU, Jiaguo; JIANG, Chuanjia. **Principle and surface science of photocatalysis**. [S. l.: s. n.], 2020. ISSN 15734285.v. 31 Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102890-2.00001-4>

LIMA, Diego Roberto Sousa *et al.* Fármacos e desreguladores endócrinos em águas Brasileiras: Ocorrência e técnicas de remoção. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [s. l.], v. 22, n. 6, p. 1043–1054, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s1413-41522017165207>

LIMA, Hillane Mirelle Lopes Ferreira de. **AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO, CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MECÂNICA DOS AÇOS INOXIDÁVEIS FUNDIDOS ASTM A 890 GRAU 1B E 3A**. 161 f. 2019. - Universidade Federal do Ceará, [s. l.], 2019.

LIMKRAILASSIRI, Kevin. **Copper Oxide by Thermal Oxidation for Electrochemical Cells and Gas Sensors**. 85 f. 2013. - University of California, [s. l.], 2013.

LIU, Yangqiao *et al.* Synergistic oxygen vacancy-rich CuO/visible light activation of peroxymonosulfate for degradation of rhodamine B: Fast catalyst synthesis and degradation mechanism. **RSC Advances**, [s. l.], v. 12, n. 5, p. 2928–2937, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/d1ra08177b>

LUO, Lijun *et al.* Effective visible-light-driven photocatalytic degradation of 17A-ethynylestradiol by crosslinked CdS nano-rod/TiO<sub>2</sub> (B) nano-belt composite. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 130, p. 77–85, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.08.001>

MA, Dengsheng *et al.* Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment. **Chemosphere**, [s. l.], v. 275, p. 130104, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130104>

MANSOOR, M. A. *et al.* Iron-manganese-titanium (1:1:2) oxide composite thin films for improved photocurrent efficiency. **New Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 41, n. 15, p. 7322–7330, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c7nj00513j>

MANSOUR, Ahmed M.; EL BAKRY, Eslam M.; ABDEL-GHANI, Nour T. Photocatalytic degradation of methylene blue with copper(II) oxide synthesized by thermal decomposition of Flubendazole complexes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [s. l.], v. 327, p. 21–24, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.04.022>

MARGARET, S. Mary *et al.* A Comparative Study of Nanostructures of CuO/Cu<sub>2</sub>O Fabricated via Potentiostatic and Galvanostatic Anodization. **Journal of Nanomaterials**, [s. l.], v. 2021, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2021/5533845>

MOREIRA, Francisca C. *et al.* Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 202, p. 217–261, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.037>

MRAMBA, Anita S. *et al.* A Review on Electrochemical Degradation and Biopolymer Adsorption Treatments for Toxic Compounds in Pharmaceutical Effluents. **Electroanalysis**, [s. l.], v. 32, n. 12, p. 2615–2634, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/elan.202060454>

NIDHEESH, Puthiya Veetil *et al.* A review of integrated advanced oxidation processes and biological processes for organic pollutant removal. **Chemical Engineering Communications**, [s. l.], v. 209, n. 3, p. 390–432, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00986445.2020.1864626>

NIVEDITHA, C.V.; JABEENFATIMA, M.J.; SINDHU, S. Electrochemical synthesis of p-type copper oxides. **Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics**, [s. l.], v. 7, n. 4, p. 747–751, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2016-7-4-747-751>

OLADOYE, Peter Olusakin *et al.* **Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater**. [S. l.]: Elsevier B.V., 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100678>

P.U., Igwe *et al.* A Review of Environmental Effects of Surface Water Pollution. **International Journal of Advanced Engineering Research and Science**, [s. l.], v. 4, n. 12, p. 128–137, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.22161/ijaers.4.12.21>

PEREIRA, Jadiel dos Santos. **Preparo e caracterização de filmes finos de óxidos de cobre para aplicações em sistemas fotovoltaicos**. 191 f. 2018. - Universidade Federal da Bahia, [s. l.], 2018.

ROUT, Prangya R. *et al.* Treatment technologies for emerging contaminants in wastewater treatment plants: A review. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 753, p. 141990, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141990>

RUEDA-MARQUEZ, Juan José *et al.* A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 258, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120694>

SAHOO, Prangya P.; ZOELLNER, Brandon; MAGGARD, Paul A. Optical, electronic, and photoelectrochemical properties of the p-type Cu<sub>3-x</sub>VO<sub>4</sub> semiconductor. **Journal of Materials Chemistry A**, [s. l.], v. 3, n. 8, p. 4501–4509, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c4ta04876h>

SCHAUER, Franz; NÁDAŽDY, V.; GMUCOVÁ, K. Electrochemical impedance spectroscopy for study of electronic structure in disordered organic semiconductors—Possibilities and limitations. **Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 123, n. 16, p. 161590, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.5008830>

SERNA-GALVIS, Efraím A.; PORRAS, Jazmín; TORRES-PALMA, Ricardo A. A critical review on the sonochemical degradation of organic pollutants in urine, seawater, and mineral water. **Ultrasonics Sonochemistry**, [s. l.], v. 82, n. November 2021, p. 105861, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105861>

SHAHRESTANI, Seyed Mohammad. Electrodeposition Of Cuprous Oxide For Thin Film Solar Cell Applications. [s. l.], p. 142, 2013.

SHAMMI, Z. Moradi; KIANFAR, A. H.; MOMENI, M. M. Hydrothermal synthesis and characterization of CuO–CoO/TiO<sub>2</sub> for photocatalytic degradation of methylene blue under visible light and catalytic reduction of P-nitrophenol. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, [s. l.], v. 31, n. 17, p. 14810–14822, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04044-9>

SHOUTE, Lian C.T. *et al.* Effect of morphology on the photoelectrochemical performance of nanostructured Cu<sub>2</sub>O photocathodes. **Nanotechnology**, [s. l.], v. 32, n. 37, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aba2a3>

SHU, Xia *et al.* The anodization synthesis of copper oxide nanosheet arrays and their photoelectrochemical properties. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 412, p. 505–516, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.267>

SINGH, Jaspal; MANNA, Ashis K.; SONI, R. K. Sunlight driven photocatalysis and non-enzymatic glucose sensing performance of cubic structured CuO thin films. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 530, n. July, p. 147258, 2020. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147258>

STĘPNIOWSKI, Wojciech J. *et al.* Investigation of oxide nanowires growth on copper via passivation in NaOH aqueous solution. **Surfaces and Interfaces**, [s. l.], v. 14, n. September 2018, p. 15–18, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2018.10.008>

STĘPNIOWSKI, Wojciech J. *et al.* Nanorods grown by copper anodizing in sodium carbonate. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 857, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113628>

STEPNIOWSKI, Wojciech J.; MISIOLEK, Wojciech Z. Review of fabrication methods, physical properties, and applications of nanostructured copper oxides formed via electrochemical oxidation. **Nanomaterials**, [s. l.], v. 8, n. 6, p. 1–19, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/nano8060379>

TANG, Qingjie *et al.* A Novel In Situ Synthesis of Cu/Cu<sub>2</sub>O/CuO/Sulfonated Polystyrene Heterojunction Photocatalyst with Enhanced Photodegradation Activity. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, [s. l.], v. 29, n. 2, p. 340–345, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10904-018-1004-7>

TRAN, Thi Ha; NGUYEN, Viet Tuyen. Copper Oxide Nanomaterials Prepared by Solution Methods, Some Properties, and Potential Applications: A Brief Review. **International Scholarly Research Notices**, [s. l.], v. 2014, p. 1–14, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2014/856592>

URSU, Daniel; MICLAU, Nicolae; MICLAU, Marinela. n-Type Conductivity of Cu<sub>2</sub>O Thin Film Prepared in Basic Aqueous Solution Under Hydrothermal Conditions. **Electronic Materials Letters**, [s. l.], v. 14, n. 4, p. 405–412, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13391-018-0047-9>

VESLIND, P. Aarne; SUSAN M. MORGAN; LAUREN G. HEINE. **Introduction to Environmental Engineering**. 3rd. ed. Stamford: Cengage Learning, 2010.

WANG, Huijie *et al.* A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies. **Chinese Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 43, n. 2, p. 178–214, 2022. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(21\)63910-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)63910-4)

WANG, Jianlong; WANG, Shizong. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 182, p. 620–640, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.049>

WANG, Longcheng. Preparation and Characterization of Properties of electrodeposited copper oxide films. **Dissertation**, [s. l.], n. December, 2006.

WU, Ting Nien; PAN, Ting Chung; CHEN, Lung Chuan. Electrophotocatalysis of aqueous methyl tert-butyl ether on a titanium dioxide coated electrode. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 86, p. 170–176, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.02.075>

XIONG, Liangbin *et al.* P-Type and n-type Cu<sub>2</sub>O semiconductor thin films: Controllable preparation by simple solvothermal method and photoelectrochemical properties. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 56, n. 6, p. 2735–2739, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.12.054>

XU, Chen; RANGAIAH, G. P.; ZHAO, X. S. Photocatalytic degradation of methylene blue by titanium dioxide: Experimental and modeling study. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 53, n. 38, p. 14641–14649, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie502367x>

YANG, Chengtao *et al.* Enhanced photocatalytic degradation of rhodamine B by Cu<sub>2</sub>O coated silicon nanowire arrays in presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Journal of Materials Science and Technology**, [s. l.], v. 30, n. 11, p. 1124–1129, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2014.03.023>

YIN, Tai-Hsin *et al.* Electrodeposition of Copper Oxides as Cost-Effective Heterojunction Photoelectrode Materials for Solar Water Splitting. **Coatings**, [s. l.], v. 12, n. 12, p. 1839, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/coatings12121839>

YISAU FASASI, Adeniyi. Effect of Precursor Solvents on the Optical Properties of Copper Oxide Thin Films Deposited Using Spray Pyrolysis for Optoelectronic Applications. **American Journal of Materials Synthesis and Processing**, [s. l.], v. 3, n. 2, p. 12, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.11648/j.ajmsp.20180302.12>

ZAREI, Ebrahim; OJANI, Reza. Fundamentals and some applications of photoelectrocatalysis and effective factors on its efficiency: a review. **Journal of Solid State Electrochemistry**, [s. l.], v. 21, n. 2, p. 305–336, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10008-016-3385-2>

ZHANG, Zhen *et al.* Electrochemically prepared cuprous oxide film for photo-catalytic oxygen evolution from water oxidation under visible light. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, [s. l.], v. 132, p. 275–281, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.09.010>

ZHENG, Lingxia *et al.* Photo/Electrochemical Applications of Metal Sulfide/TiO<sub>2</sub> Heterostructures. **Advanced Energy Materials**, [s. l.], v. 10, n. 1, p. 1–32, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/aenm.201902355>

ZHENG, Xiaoran *et al.* Decoupling the Impacts of Engineering Defects and Band Gap Alignment Mechanism on the Catalytic Performance of Holey 2D CeO<sub>2</sub>-x-Based Heterojunctions. **Advanced Functional Materials**, [s. l.], v. 31, n. 38, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adfm.202103171>

ŽIVKOVIĆ, Aleksandar *et al.* Electronic Excitations in Copper Oxides: Time-Dependent Density Functional Theory Calculations with a Self-Consistent Hybrid Kernel. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 124, n. 45, p. 24995–25003, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c08270>