



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE (UFRN)
CENTRO DE TECNOLOGIA (CT)
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA (CCET)**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES
FOTOCATALÍTICAS DO CuO E DO COMPÓSITO CuO/ZnO**

Vanessa Santos Fonseca

Abril de 2019
Natal – RN

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES
FOTOCATALÍTICAS DO CuO E DO COMPÓSITO CuO/ZnO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito parcial para a obtenção de título de Mestre em e Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Profº Drº Mauricio Roberto Bomio Delmonte

VANESSA SANTOS FONSECA

Abril de 2019
Natal – RN

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Fonseca, Vanessa Santos.

Síntese, caracterização e avaliação das propriedades fotocatalíticas do CuO e do compósito CuO/ZnO / Vanessa Santos Fonseca. - 2019.

71f.: il.

Dissertação (Mestrado)- Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Natal, 2019.

Orientador: Dr. Mauricio Roberto Bomio Delmonte.

1. Hidrotérmico - Dissertação. 2. CuO - Dissertação. 3. EDA - Dissertação. 4. ZnO - Dissertação. 5. Compósito - Dissertação. 6. Fotocatálise - Dissertação. I. Delmonte, Mauricio Roberto Bomio. II. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 621.1

VANESSA SANTOS FONSECA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES
FOTOCATALÍTICAS DO CuO E DO COMPÓSITO CuO/ZnO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito parcial para a obtenção de título de Mestre em e Ciência e Engenharia de Materiais.

Aprovação em: 12/04/2019

BANCA EXAMINADORA

Professor Doutor Maurício Roberto Bomio Delmonte
Departamento de Engenharia de Materiais – Universidade Federal do Rio Grande do
Norte

Professor Doutor Jose Heriberto Oliveira do Nascimento
Departamento de Engenharia Têxtil – Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Doutor Juan Alberto Chavez Ruiz
Instituto SENAI de Inovação em Energias Renováveis –ISI-ER

Dedico este trabalho às pessoas que sempre acreditaram em mim e me apoiaram,
minha família.

AGRADECIMENTOS

À Deus.

Ao meu orientador, Professor Doutor Maurício Roberto Bomio Delmonte, pela oportunidade de adquirir um maior conhecimento e por todo o apoio e empenho dedicado ao meu trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais por todo o suporte pessoal e estrutura laboratorial, permitindo o desenvolvimento do trabalho.

A CAPES pelo auxílio financeiro durante esses dois anos dedicados à pesquisa.

Aos alunos e colegas do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, em especial à Laurenia e Nivaldo, que estavam sempre disponíveis a ajudar, dar suporte e tirar dúvidas durante a pesquisa.

Aos técnicos dos laboratórios do Departamento de Engenharia de Materiais que me auxiliaram nos ensaios e análises necessárias para obter os resultados desejados.

A todo o corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Ao meu marido Leonardo, por se fazer sempre presente, me apoiar e ser paciente em todos os momentos.

À minha família, meu pai Haélcio, minha mãe Clébia e meu irmão Lucas, por todo o apoio e suporte ao longo da minha vida, fundamental na conquista dos meus objetivos.

RESUMO

Devido ao grande número de indústrias e a quantidade excessiva de poluentes que estas produzem, cada vez mais o meio ambiente e os seres humanos estão expostos a riscos. Um dos principais agentes na poluição das águas são os corantes, produzidos em sua maioria pelas indústrias têxteis. Por possuírem estruturas complexas, estes são difíceis de degradar, e os processos oxidativos avançados são uma alternativa eficiente na fotodegradação destes compostos orgânicos. Neste trabalho, nanopartículas de óxido de cobre II (CuO) foram sintetizadas via método hidrotérmico assistido por micro-ondas, com adição do surfactante etilenodiamina (EDA). Foram realizadas sínteses de CuO puro e com adição de 1, 2 e 3 ml de EDA, à 140 °C por 30 min. As nanopartículas foram caracterizadas por intermédio da difração de raios-x, microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo e espectroscopia UV-visível. Afim de verificar a propriedade fotocatalítica foram realizados ensaios de degradação do corante azul de metileno. Os resultados da difração de raios-x confirmaram a formação de CuO, e todas as amostras apresentaram atividade fotocatalítica. Além disso foi sintetizado neste trabalho nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) e então foi preparado um compósito CuO 3 EDA/ZnO via método hidrotérmico assistido por micro-ondas à 140 °C por 30 min a fim de obter resultados de fotocatalise mais satisfatórios que os obtidos para as amostras de CuO feitas anteriormente. Este material foi caracterizado via difração de raios-x, microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo e passou por ensaios de degradação do corante azul de metileno. Os resultados confirmaram a formação do compósito e este apresentou atividade fotocatalítica superior à das amostras de CuO.

Palavras chaves: Hidrotérmico, CuO, EDA, ZnO, Compósito, Fotocatálise.

ABSTRACT

Due to the large number of industries and the excessive amount of pollutants they produce, the environment and humans are increasingly exposed to risks. One of the main agents in water pollution are the dyes, produced mostly by textile industries. Because they have complex structures, they are difficult to degrade, and advanced oxidative processes are an efficient alternative in the photodegradation of these organic compounds. In this work, copper oxide (CuO) nanoparticles were synthesized by microwave assisted hydrothermal method, with the addition of ethylenediamine surfactant. Synthesis of pure CuO and addition of 1, 2 and 3 ml of EDA were performed at 140 ° C for 30 min. The nanoparticles were characterized by X-ray diffraction, field emission scanning electron microscopy and UV-Vis spectroscopy. In order to verify the photocatalytic property, degradation tests of the methylene blue dye were carried out. The results of the X-ray diffraction confirmed CuO formation, and all the samples showed photocatalytic activity. In addition, zinc oxide (ZnO) nanoparticles were synthesized in this work and a CuO 3 EDA / ZnO composite was prepared by microwave assisted hydrothermal method at 140 ° C for 30 min in order to obtain more satisfactory results of photocatalysis than those obtained for CuO samples previously done. This material was characterized by X-ray diffraction, field emission scanning electron microscopy and degradation tests of the methylene blue dye were performed. The results confirmed the formation of the composite and it showed superior photocatalytic activity than the CuO samples.

Keywords: Hydrothermal, CuO, EDA, ZnO, Composite, Photocatalysis.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	viii
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xiii
LISTA DE SIGLAS	xiv
1. INTRODUÇÃO	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1. Óxido de Cobre II (CuO)	20
2.2. Método de síntese hidrotérmico assistido por micro-ondas	21
2.3. Óxido de Zinco (ZnO)	22
2.4. Fotocatálise Heterogênea	24
2.5. Corantes	25
3. MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.1. Síntese do CuO via método hidrotérmico assistido por micro-ondas:.....	28
3.2. Rota de síntese ZnO e preparação de compósito CuO/ZnO:	30
3.3. Caracterização dos pós cerâmicos:	31
3.3.1. Difração de Raios-X (DRX):	32
3.3.2. Refinamento Rietveld:.....	32
3.3.3. Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG):	32
3.3.4. Espectroscopia na região do UV-Visível (UV-Vis):	33
3.3.5. Fotocatálise:.....	33
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1. Parte um: Fotocatalisador à base de CuO:	37
4.1.1. Difração de raios-x (DRX):	37
4.1.2. Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG):	41
4.1.3. Espectroscopia na região do UV-Visível (UV-Vis):	48

4.1.4. Fotocatálise:.....	50
4.2. Parte dois: Fotocatalisador à base de compósito CuO/ZnO:	54
4.2.1. Difração de Raios-x (DRX):.....	54
4.2.2. Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG):	55
4.2.3. Fotocatálise:.....	60
5. CONCLUSÕES.....	65
SUGESTÕES.....	66
REFERÊNCIAS.....	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura cristalina do CuO (II) (Tran and Nguyen 2014).	20
Figura 2: Desenho esquemático do reator micro-ondas.	22
Figura 3: Estrutura cristalina do ZnO (Properties 2010).	23
Figura 4: Esquema de fotocatalise heterogênea (Pandoli et al. 2015).	24
Figura 5: Estrutura química do azul de metileno (Dominguini et al. 2014).	26
Figura 6: Foto reator com 6 lâmpadas UVC utilizado na fotocatalise.	34
Figura 7: Difratoogramas de raios-x das amostras sintetizadas.	37
Figura 8: Gráficos obtidos através do Refinamento Rietveld para as amostras de (a) CuO puro, (b) CuO com 1 ml de EDA, (c) CuO com 2 ml de EDA e (d) CuO com 3 ml de EDA.	39
Figura 9: Imagens obtidas por MEV-FEG para a amostra de CuO puro (a) 20000x e (b) 40000x.	42
Figura 10: Imagens obtidas por MEV-FEG para amostra de CuO com 1 ml de EDA (a) 5000x e (b) 20000x.	43
Figura 11: Imagens obtidas por MEV-FEG para amostra de CuO com 2 ml de EDA (a) 5000x e (b) 10000x.	44
Figura 12: Imagens obtidas por MEV-FEG para a amostra de CuO com 3 ml de EDA (a) 5000x e (b) 10000x.	45
Figura 13: Ilustração esquemática do crescimento dos micro cristais de acordo com a quantidade do surfactante.	47
Figura 14: Histograma de distribuição das espessuras das lâminas das partículas de CuO (a) puro, (b) 1 EDA, (c) 2 EDA e (d) 3 EDA.	48
Figura 15: Gráfico de concentração de MB versus tempo de exposição para soluções com fotocatalisadores sem tratamento térmico.	51
Figura 16: Gráfico de concentração de MB versus tempo de exposição para soluções com fotocatalisadores que passaram por tratamento térmico.	51
Figura 17: Gráfico de concentração de MB versus tempo de exposição para soluções com adição de H ₂ O ₂	52
Figura 18: Difratoogramas de raios-x das amostras do ZnO obtido via método Pechini.	54
Figura 19: Difratoograma de raios-x do composto CuO 3 EDA/ZnO.	55

Figura 20: Imagens obtidas por MEV-FEG para amostras de (a) ZnO e (b) CuO 3 EDA com aumento de 40000 x e 5000 x, respectivamente.....	56
Figura 21: Imagens obtidas por MEV-FEG para a amostra do compósito CuO 3 EDA/ZnO (a) antes e (b) depois do tratamento térmico, ambas com aumento de 10000 x.	58
Figura 22: Imagem de MEV-FEG da área da amostra a qual foi realizado mapeamento.	59
Figura 23: Mapeamento realizado em uma amostra de área do compósito CuO 3 EDA/ZnO.....	59
Figura 24: Gráfico de concentração de MB versus tempo de exposição para soluções do compósito e seus componentes.	60
Figura 25: Gráfico de concentração de MB versus tempo de exposição para soluções do compósito e seus componentes após o tratamento térmico.	62
Figura 26: Comparativo dos resultados de degradação para os fotocatalisadores obtidos neste trabalho.	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes químicos utilizados e suas respectivas características. .	29
Tabela 2: Quantidade dos reagentes utilizados na síntese do CuO.....	29
Tabela 3: Reagentes utilizados na síntese do ZnO e suas especificações.....	30
Tabela 4: Reagentes utilizados na síntese do compósito.	31
Tabela 5: Produtos utilizados na preparação da solução para teste de fotocatalise.	34
Tabela 6: Intervalos de tempo de retirada das alíquotas para estudo da degradação do azul de metileno.	35
Tabela 7: Valores referentes ao tamanho de cristalito e micro deformação para as amostras de CuO sintetizadas neste trabalho.	39
Tabela 8: Parâmetros de rede de monocristais obtidos via refinamento Rietveld para as amostras de CuO sintetizadas neste trabalho.....	40
Tabela 9: Valores referentes ao volume da célula unitaria das amostras de CuO sintetizadas neste trabalho.....	40
Tabela 10: Valores de band gap obtidos a partir da extrapolação da região linear da curva de absorção na região UV de acordo com o método de TAUC.	49

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CuO – Óxido de Cobre

ZnO – Óxido de Zinco

EDA - Etilenodiamina

POAs – Processos Oxidativos Avançados

MB - Azul de metileno

DRX – Difração de Raios-x

MEV-FEG – Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo

EDS – Espectroscopia de raios X por energia de dispersão

UV-Vis – Espectroscopia na região do Ultravioleta Visível

Å - Angstrons

eV – Elétron-volt

Egap/Eg – Energia de GAP

LISTA DE SIGLAS

UFRN – Universidade Federal do Rio Grande do Norte

DEMat – Departamento de Engenharia de Materiais

PPGCEM – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de
Materiais

LSQM - Laboratório de Síntese Química de Materiais

Capítulo I ***INTRODUÇÃO***

1. INTRODUÇÃO

A poluição ambiental, do ar, da água e do solo, é uma das questões mais importantes do ponto de vista global, pois põe em risco a saúde dos organismos, incluindo os seres humanos. Um dos principais agentes na poluição da água são os corantes tóxicos e carcinogênicos amplamente utilizados na indústria têxtil (X. Liu et al. 2018).

As indústrias têxteis produzem grandes quantidades de efluentes altamente coloridos. Estes corantes possuem estrutura complexa, de difícil degradação e resistentes a agentes oxidantes leves e moderados usando métodos de tratamento convencionais. Isso exige uso de outras tecnologias não biológicas e mais eficazes, baseados em processos como adsorção, técnicas eletroquímicas e processos de oxidação avançado (POAs) para degradar vários poluentes e seus produtos intermediários (Módenes et al. 2012).

Processos oxidativos avançados podem ser definidos como métodos nos quais os radicais hidroxila (OH^\cdot) são produzidos para atuar como o principal agente oxidante. O radical hidroxila é um poderoso agente oxidante, capaz de converter compostos orgânicos em compostos biodegradáveis, além de ter a capacidade de degradar compostos tóxicos, aumentando sua suscetibilidade a agentes biológicos. Podem ser gerados como resultado da combinação de agentes oxidantes fortes ou por radiação ultravioleta (UV) ou visível e ainda por catalisadores como íons metálicos e semicondutores. Os processos oxidativos avançados que utilizam catalisadores sólidos (como TiO_2 , ZnO) são denominados processos heterogêneos (Silva, Carneiro, and Roberto 2014).

Um grande número de estudos tem sido dedicado ao desenvolvimento de fotocatalisadores heterogêneos. A maioria desses materiais fotocatalíticos são catalisadores à base de óxidos semicondutores. Na superfície do catalisador, a radiação UV promove um elétron da banda de valência para a banda de condução, criando um par elétron/buraco. A energia necessária para excitar o elétron da banda de valência para a banda de condução é chamada de gap de banda (E_g). O par elétron/buraco está diretamente associado à geração de espécies oxidantes (OH^\cdot) que, por sua vez, são capazes de degradar muitos tipos de moléculas. (Lattuada et al. 2013)

Os óxidos de metais de transição (MOs) nanoestruturados tem recebido bastante destaque pois são fundamentais no desenvolvimento de novos materiais funcionais e inteligentes, tanto na área de pesquisa quanto em aplicações práticas.

O óxido cúprico (CuO) é um óxido de metal de transição do tipo p, muito utilizado e facilmente obtido comercialmente, possui uma energia de band gap estreita (~1,2 eV), favorecendo sua aplicação em vários campos. Em especial, os materiais de CuO têm excelente atividade fotocatalítica na degradação eficiente de corantes orgânicos em CO₂ e H₂O (X. Liu et al. 2018). Nanoestruturas de CuO, devido a suas elevadas áreas superficiais possuem propriedades físicas e químicas superiores as das estruturas micrométricas do mesmo material. (Zhang et al. 2014).

Com uma fase hexagonal em wurtzita, o ZnO com um band gap de 3,37 eV e uma grande energia de ligação, tem sido bastante utilizado para aplicações em absorção de UV, catálise, entre outros. ZnO também é um material verde, biológico, biocompatível e biodegradável o que garante aplicações médicas e em ciências ambientais (Mezni et al. 2012).

A síntese via método hidrotérmico é simples e direta e fornece condições de reação termodinâmica e cinética muito diferentes daquelas da condição atmosférica de temperatura ambiente. Além de permitir ajustar a morfologia e tamanho das microestruturas, o uso de surfactante garante sucesso na síntese controlada de nanocristais, materiais nanoporosos e nanotubos (Li, Dou, and Bao 2012). O método da síntese hidrotérmico assistido por micro-ondas tem muitas vantagens, como aquecimento rápido, alta taxa de rendimento e boa homogeneidade (CHEN et al., 2012).

Com o intuito de obter melhor desempenho no tratamento de efluentes utilizando os processos fotoquímicos e/ou eletroquímicos é importante que os materiais possuam uma estrutura nanométrica, resultando em um aumento da área de contato e garantindo uma superfície catalítica otimizada, o que se torna importante o desenvolvimento de óxidos nanoestruturados.

Este trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização do óxido de cobre II (CuO), para aplicação como fotocatalisador heterogêneo com absorção na faixa do UV e do visível atuando na degradação do corante azul de metileno (MB) 10⁻⁵ mol/L. Os materiais foram caracterizados via microscopia eletrônica de

varredura por emissão de campo (MEV-FEG), espectroscopia na região do UV-Visível (UV-Vis) e difração de raios-X (DRX). Após os resultados verificou-se a necessidade de um material mais eficiente, o qual dispensasse a adição de um oxidante para acelerar a reação de fotocatalise. Para suprir essa necessidade foi preparado um compósito CuO 3 EDA/ZnO a fim de alcançar um melhor desempenho na fotocatalise.

Os seguintes objetivos específicos foram contemplados:

- Sintetizar pós cerâmicos nanométricos de óxido de cobre II (CuO) puro e com a adição de etilenodiamina (EDA) via método hidrotérmico assistido por micro-ondas;
- Estudar os efeitos da adição de EDA:
 - Na estrutura cristalina;
 - Na morfologia das partículas;
 - Na propriedade fotocatalítica do pó cerâmico, degradando o corante azul de metileno (10^{-5} mol/L);
- Realizar tratamento térmico nestas amostras de CuO, e analisar o efeito deste na atividade fotocatalítica;
- Sintetizar ZnO via método Pechini;
- Preparar material compósito CuO 3 EDA/ZnO;
- Estudar a propriedade fotocatalítica deste compósito;

Capítulo II
REVISÃO
BIBLIOGRÁFICA

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Óxido de Cobre II (CuO)

Dentre os materiais, os óxidos metálicos possuem destaque pois desempenham um papel muito importante em muitas áreas da química, física e ciência de materiais. Estes óxidos estão presentes em diversas aplicações tecnológicas, como por exemplo, na fabricação de circuitos microeletrônicos, sensores, dispositivos piezoelétricos, células a combustível, revestimentos para a passivação de superfícies contra corrosão e catalisadores (Fernández-garcia and Rodriguez, 2007).

Os semicondutores de óxido de metais tipo p vêm se destacando devido às suas propriedades únicas e aplicações potenciais. Entre eles, o óxido de cobre II (CuO) e os seus compósitos com estruturas particulares, são muito conhecidos pelas aplicações em catálise, detecção de gás, células a combustível, agentes antibacterianos e anticancerígenos (D. Wang et al. 2016).

Segundo Tran e Nguyen, 2014, os cristais de CuO possuem estrutura cristalina monoclinica, com quatro unidades de fórmula por célula unitária. O número de coordenação do átomo de cobre é 4, o que significa que ele está ligado a um território de oxigênio puro em uma configuração planar aproximadamente quadrada no plano (110). Os parâmetros de rede do óxido de cobre são $a = 4.6837 \text{ \AA}$, $b = 3.4226 \text{ \AA}$, $c = 5.1288 \text{ \AA}$, $\beta = 99.54^\circ$, e $\alpha = \gamma = 90^\circ$. A figura 1 apresenta a estrutura do CuO (II):

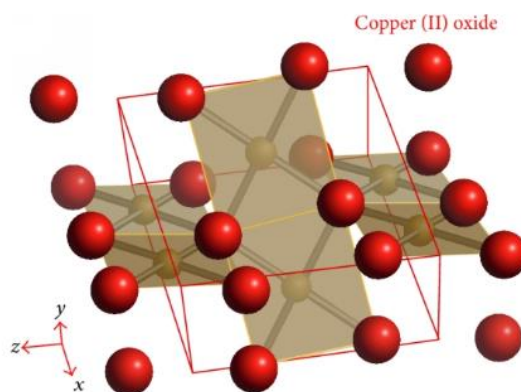


Figura 1: Estrutura cristalina do CuO (II) (Tran and Nguyen 2014).

O óxido de cobre (CuO) têm se destacado nas áreas tecnológicas e científicas, devido ao seu grande potencial para aplicações industriais. É muito eficiente como catalisador heterogêneo para a conversão de hidrocarbonetos em dióxido de carbono e água, e possui uma energia de gap estreita (1,2 eV) que favorece seu uso em aplicações fototérmicas (Moura et al. 2010).

Óxidos metálicos em escala nanométrica com tamanho e morfologia controlados são de maior interesse tecnológico e científico pois suas propriedades não são as mesmas dos átomos individuais devido a sua grande área superficial (Ipeksaç, Kaya, and Kaya 2014)

As nanopartículas de CuO com diferentes morfologias normalmente apresentam propriedades superiores comparados aos materiais comerciais. Após estudos sobre a influência da forma de CuO na eficiência foto-degradante do azul de metileno (MB), Yang e colaboradores concluíram que as nanopartículas com maior área superficial possuem maior eficiência fotocatalítica (Yang and He 2011).

2.2. Método de síntese hidrotérmico assistido por micro-ondas

A síntese via método hidrotérmico assistido por micro-ondas permite aumentar a velocidade da reação em até duas vezes, e possibilita a formação de materiais com diferentes morfologias em micro ou nanoescala, com aquecimento rápido, menor temperatura, tempo de síntese e custos com energia elétrica reduzidos (Moura et al. 2010).

O uso da energia de micro-ondas traz benefícios como redução no tempo de processamento e economia de energia, possibilitando que os processos a base de aquecimento por micro-ondas tenham aplicações industriais. Ao utilizar energia de micro-ondas em processos ativados termicamente garante a possibilidade de especificidade de absorção da energia de micro-ondas e o aquecimento volumétrico de materiais, diferente dos métodos de aquecimento convencionais. A energia das micro-ondas é transformada em calor dentro do material, resultando em redução no tempo de reação e, conseqüentemente, economia de energia (Menezes, Souto, and Kiminami 2007).

A figura 2 apresenta uma representação esquemática do método de síntese hidrotérmico assistido por micro-ondas utilizado neste trabalho:

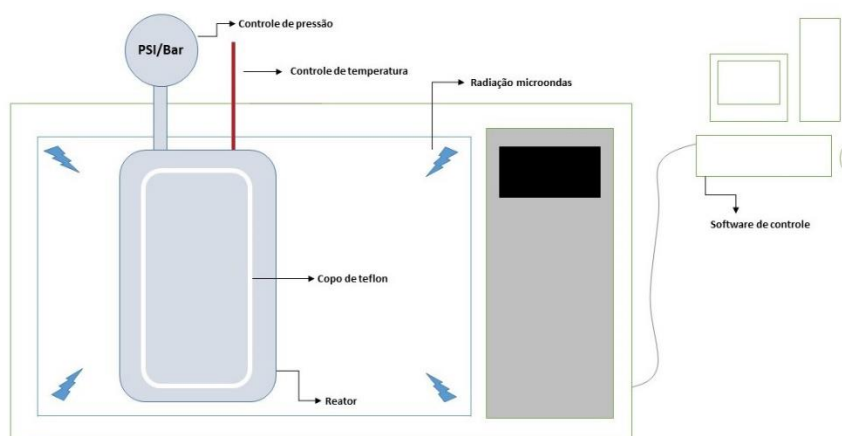


Figura 2: Desenho esquemático do reator micro-ondas.

2.3. Óxido de Zinco (ZnO)

O óxido de zinco (ZnO) apresenta estrutura wurtzita e é um semicondutor de banda larga bastante estudado devido às suas propriedades intrínsecas, porém com uso industrial limitado. O ZnO pode exibir nanoestruturas diferenciadas, que não são comuns em outros óxidos, devido às características polares de suas superfícies (Fernández-garcia and Rodriguez 2007).

Dentre várias nanoestruturas de semicondutores de óxidos metálicos, o ZnO é um dos poucos que apresenta efeito de confinamento quântico, está presente na fase hexagonal em wurtzita, possui E_{gap} de 3,37 eV e uma energia de excitação à temperatura ambiente de 60 meV. Vem sendo muito aplicado em áreas como absorção de UV, células solares, catálise, optoeletrônica, sensores, displays de emissão de campo, diodos emissores de luz e dispositivos de armazenamento de hidrogênio. Além disso, o ZnO ainda é um material verde, biocompatível e biodegradável (Mezni et al. 2012).

A fase wurtzita do ZnO, consiste em uma estrutura hexagonal na qual cada átomo de zinco está no centro de um tetraedro, distorcido, coordenado a quatro outros átomos de oxigênio, como apresentado na figura 3. A célula unitária da wurtzita possui dois parâmetros de rede externos: o plano basal (a) e

o plano uniaxial (c) e um parâmetro interno “ u ”, que descreve as posições do cátion e do ânion em relação ao eixo z . A constante interna u e o volume, V , podem ser expressos em função dos parâmetros externos a e c da seguinte maneira (Properties 2010):

$$u = \frac{1}{4} + \frac{c^2}{3 \cdot a^2}, \text{ e } V = \left(\frac{3^{1/2}}{2}\right) \cdot a^2 \cdot c \quad (\text{Equação 1})$$

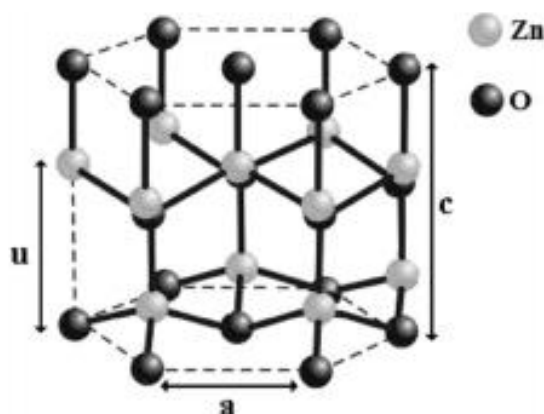


Figura 3: Estrutura cristalina do ZnO (Properties 2010).

O ZnO encontra-se na lista de fotocatalisadores que vem sendo investigados com intuito de substituir o TiO_2 , nesta lista também estão o semicondutor grafeno, as perovskitas, entre outros. Eles vêm sendo desenvolvidos para divisão fotocatalítica e tratamento da água. O fotocatalisador de ZnO ganhou interesse por ser barato e por ter um mecanismo de fotodegradação semelhante ao TiO_2 (Byrne, Subramanian, and Pillai 2018).

Além disso, compósitos de dois diferentes fotocatalisadores também vem ganhando interesse, com o principal objetivo de formar heterojunções entre os fotocatalisadores. Essas heterojunções funcionam com o primeiro fotocatalisador adsorvendo energia e transferindo para o segundo fotocatalisador, fazendo com que a separação de carga aumente e com isso provoque um impacto significativo na taxa de degradação (Byrne, Subramanian, and Pillai 2018).

2.4. Fotocatálise Heterogênea

Atualmente, os processos oxidativos avançados (POAs) têm sido bastante aplicados no tratamento de efluentes contaminados, dentre estes processos o que mais têm se destacado é a fotocatalise que é utilizada para tratamento de águas contaminadas por compostos orgânicos (Mourão et al. 2009). Os processos oxidativos avançados tem como base a formação de agentes oxidantes, ou seja os radicais OH^\cdot e O_2^\cdot , e são divididos em fotocatalise homogênea e heterogênea (Pandoli et al. 2015), representados na figura 4:

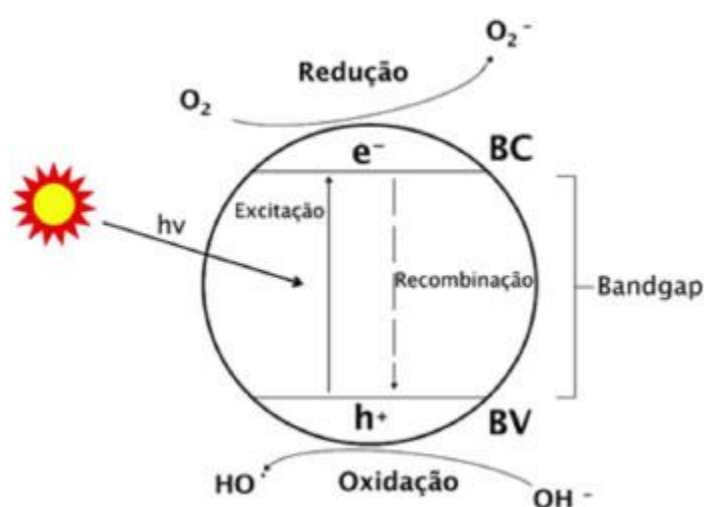


Figura 4: Esquema de fotocatalise heterogênea (Pandoli et al. 2015).

Os POAs atuam como uma barreira contra micro poluentes orgânicos de forma eficaz, baseando-se nas reações de redução induzidas por radiação UV, luz artificial ou solar (Lattuada et al. 2013).

Processos oxidativos avançados são definidos como métodos nos quais os radicais hidroxila são produzidos para atuar como principal agente oxidante, sendo capazes de mineralizar compostos orgânicos e degradar compostos tóxicos. Estes radicais podem ser gerados através de radiação ultravioleta ou visível, íons metálicos e semicondutores como catalisadores, ou ainda a partir da combinação de agentes oxidantes fortes como peróxido de hidrogênio (Silva, Carneiro, and Roberto 2014).

Uma das formas de se obter o radical hidroxila, o qual é responsável pela fotodegradação de compostos orgânicos, é utilizando semicondutores

fotoativados. Porém, na maioria dos processos não é possível chegar a oxidação completa do composto, o que resulta na formação de subprodutos. O uso dos semicondutores como fotocatalisadores se destaca devido a estrutura eletrônica ser composta por uma banda de valência preenchida e uma banda de condução vazia, que resulta em um aumento do potencial fotocatalítico (Mourão et al. 2009).

No processo de fotocatalise heterogênea os radicais OH^\cdot são formados a partir da interação dos grupos OH^- , que se encontram nas superfícies de partículas cerâmicas, com os buracos eletrônicos formados na banda de valência (BV) pela excitação de elétrons da BV para a banda de condução (BC) (Pandoli et al. 2015). A energia necessária para excitar o elétron da banda de valência para a banda de condução é chamada de band gap. O par elétron/buraco gerado a partir desta excitação é responsável pela geração dos radicais oxidantes ($\cdot\text{OH}$), que são capazes de degradar vários tipos de moléculas em moléculas simples (Lattuada et al. 2013).

O óxido de cobre (CuO) possui uma energia de band gap pequena, por volta de 1,2 eV e nos últimos anos foi bastante utilizado como catalisador heterogêneo em vários processos químicos, e devido a suas propriedades fotocondutoras e fotoquímicas ampliou bastante sua gama de aplicações. Além disso vem sendo explorado para atuar como uma nova classe de fotocatalisadores (J. Liu et al. 2012).

2.5. Corantes

Corantes são substâncias utilizadas para conferir cor a diferentes tipos de materiais, entre eles têxteis, papel e couro, de modo que a coloração não seja alterada com facilidade na lavagem e por exposição a luz ou ao calor. Os corantes são em sua maioria compostos orgânicos, e hoje em dia estão disponíveis em uma grande gama de tons no mercado, isto é possível devido a cor estar diretamente relacionada à estrutura molecular do corante (J.B. Stothers 2016).

A arte do tingimento de tecidos teve início a milhares de anos e com o avanço da tecnologia, o tingimento dos têxteis hoje em dia consiste de várias etapas, que são definidas de acordo com a natureza das fibras, bem como a

aplicação na qual o material tingido irá atuar. O corante é fixado à fibra através de reações químicas, esta fixação é feita em solução aquosa e pode envolver os quatro tipos de interação: ligações iônicas, de hidrogênio, de Van der Waals e covalentes. (Guaratini and Zanoni 1999).

Até 1850, os corantes eram obtidos de fontes naturais, a partir de vegetais e até de insetos. Os corantes naturais de maior significado são alizarina e índigo. A alizarina é um corante vermelho extraído das raízes de *Rubia tinctorium*, e seus principais componentes são os ácidos carmesim e carmínico. O corante mais antigo conhecido é o índigo azul, obtido tanto na Europa quanto na Ásia a partir das folhas da erva *Dyerswoas* e da planta índigo, respectivamente. Ambos os corantes têm propriedades de tingimento excelentes, e o índigo continua sendo bastante usado no tingimento do denim, mesmo o índigo sintético tendo substituído o natural. O estudo dos corantes naturais possibilitou o desenvolvimento dos corantes sintéticos que ganharam o mercado em 1900 (J.B. Stothers 2016).

O corante azul de metileno ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) pertence à família das fenotiazinas, é usado principalmente em fibras vegetais moles, mas pode ser aplicado também em papel, couro e algodão e ainda em seda e lã, porém é menos resistente a luz. Pode ser empregado também como corante biológico e como indicador químico de redução da oxidação (Merck 2018). A estrutura química do azul de metileno está apresentada na figura 5:

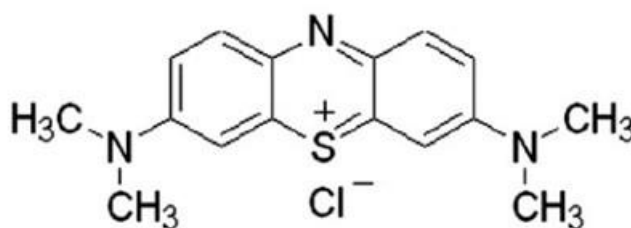


Figura 5: Estrutura química do azul de metileno (Dominguini et al. 2014).

Capítulo III
MATERIAIS E MÉTODOS

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo consiste na apresentação dos materiais de partida, rotas de síntese, aparato utilizado e as técnicas de caracterização utilizadas. O capítulo está dividido em três partes:

A primeira parte descreve a rota de síntese via método hidrotérmico assistido por micro-ondas para obtenção de nanopartículas de óxido de cobre II (CuO), bem como os tratamentos realizados neste.

A segunda parte consiste na descrição da preparação de um compósito de CuO 3 EDA com ZnO, detalhando a rota de síntese Pechini utilizada para obtenção do óxido de zinco, seus reagentes e o processo de obtenção do compósito.

A terceira parte descreve as técnicas de caracterização utilizadas para a caracterização dos materiais obtidos neste trabalho.

3.1. Síntese do CuO via método hidrotérmico assistido por micro-ondas:

Foram sintetizadas amostras de óxido de cobre (CuO) puro e com adição de etilenodiamina (EDA) como surfactante, via método hidrotérmico assistido por micro-ondas, a 140°C por 30 min. Após o tempo de síntese, a solução foi centrifugada e lavada com etanol três vezes e, em seguida, foi seca em estufa à 80 °C, para obtenção do material em pó a ser estudado, através dos métodos de caracterização. A tabela 1 apresenta os reagentes utilizados e suas especificações. A tabela 2 apresenta as quantidades utilizadas em cada rota de síntese.

Tabela 1: Reagentes químicos utilizados e suas respectivas características.

Reagente	Fórmula Química	Marca	Pureza
Nitrato de Cobre	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar	98 %
Hidróxido de potássio	KOH (1 mol/L)	Synth	-
Etilenodiamina (EDA)	$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$	Vetec	99 %

O hidróxido de potássio descrito na tabela 1 foi utilizado para preparação de uma solução de KOH de concentração 10 mol/L, que foi então utilizada no processo de síntese descrito.

Tabela 2: Quantidade dos reagentes utilizados na síntese do CuO.

Reagente	Fórmula Química	Síntese 1	Síntese 2	Síntese 3	Síntese 4
Água destilada	H_2O	80 ml	80 ml	80 ml	80 ml
Nitrato de Cobre	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$	~ 2,2 g	~ 2,2 g	~ 2,2 g	~ 2,2 g
Hidróxido de potássio	KOH (10 mol/L)	10 ml	10 ml	10 ml	10 ml
Etilenodiamina (EDA)	$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$	-	1 ml	2 ml	3 ml

A adição de etilenodiamina, como surfactante, à síntese do óxido de cobre, teve como objetivo influenciar na dispersão, no controle de tamanho e na morfologia final das partículas obtidas.

Após a etapa de síntese, parte deste material obtido foi submetido a um tratamento térmico a fim de eliminar os orgânicos da superfície e promover uma melhor capacidade fotocatalítica a este material. O tratamento térmico foi realizado em um forno com atmosfera de nitrogênio (N_2) à 350 °C por 1 h.

3.2. Rota de síntese ZnO e preparação de compósito CuO/ZnO:

O óxido de zinco foi sintetizado por intermédio do método Pechini, como descrito no fluxograma a seguir:



A temperatura da síntese foi controlada entre 70 e 80 °C, evitando assim a decomposição da resina polimérica. A quantidade de reagentes foi calculada para obtenção de 2 g de óxido de zinco (ZnO), a tabela 3 apresenta a quantidade utilizada de cada um destes reagentes:

Tabela 3: Reagentes utilizados na síntese do ZnO e suas especificações.

Reagente	Fórmula química	Marca	Pureza	Quantidade
Água destilada	H ₂ O	-	-	60 ml
Ácido cítrico	C ₆ H ₈ O ₇	Synth	99,5 %	13,83 g
Nitrato do Zinco	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Sigma Aldrich	98 %	7,13 g
Etilenoglicol	C ₂ H ₆ O ₂	Synth	99 %	8,28 ml

Após 1 h foi obtida a resina, na qual foi levada ao forno de pré calcinação para decomposição da matéria orgânica por 2 h à 350 °C. Em seguida este material foi calcinado à 700 °C por 2 h com taxa de aquecimento de 2 °C/min obtendo-se o pó de ZnO.

Após obter o pó de ZnO, o mesmo foi utilizado no desenvolvimento do compósito (CuO/ZnO), por intermédio da síntese via método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Esta síntese foi realizada da mesma forma que a síntese de CuO descrita na parte 1 deste capítulo, apresentando a única diferença a adição de 0,5 g gramas de partículas de ZnO na solução, como apresentado na tabela 4:

Tabela 4: Reagentes utilizados na síntese do compósito.

Reagente	Água destilada	Nitrato de Cobre	Hidróxido de potássio	Etilenodiamina (EDA)	Óxido de Zinco (ZnO)
Fórmula Química	H ₂ O	Cu(NO ₃) ₂ H ₂ O	KOH (10 mol/L)	C ₂ H ₈ N ₂	ZnO
Quantidade	80 ml	~ 2,2 g	10 ml	3 ml	0,5 g

As partículas de ZnO foram adicionadas quando a solução já estava pronta para o processamento por intermédio do equipamento de micro-ondas, e esta foi exposta ao ultrassom por 15 min antes de ir ao reator. Quando dentro do reator no forno micro-ondas a solução foi aquecida até 140 °C por 30 min, ao fim do tempo de reação a mesma foi lavada com etanol e centrifugada por 3 vezes e em seguida foi mantida em estufa à 100 °C por 24 h. Ao final, obteve-se um precipitado de coloração cinza escuro com pontos brancos. Parte deste material foi submetido ao mesmo tratamento térmico no qual as partículas de CuO obtidas inicialmente, em um forno com atmosfera de N₂ à 350 °C por 1 h.

3.3. Caracterização dos pós cerâmicos:

Os materiais obtidos neste trabalho foram caracterizados utilizando as técnicas de caracterização abaixo descritas.

3.3.1. Difração de Raios-X (DRX):

Esta técnica foi utilizada para analisar a formação das fases cristalinas do CuO nas amostras sintetizadas via método hidrotérmico, bem como da amostra de ZnO obtida pelo método Pechini e do compósito preparado a partir destas. Além de permitir determinar os planos cristalinos presentes e os parâmetros de rede das estruturas cristalinas obtidas.

Para este trabalho as análises foram realizadas em um difratômetro de raios-x modelo XRD-6000 fabricado pela SHIMADZU, com varredura de 10 ° até 90 °, com um passo de 0,02 ° e velocidade de 5°/min.

3.3.2. Refinamento Rietveld:

Para um aprofundamento no estudo da estrutura e análise das possíveis diferenças estruturais induzidas pela adição de EDA nas amostras de CuO sintetizadas neste trabalho, foi utilizado o software GSAS (General Structure Analysis System) com interface gráfica XPEGUI. Através deste é possível fazer um refinamento da estrutura de cada amostra utilizando o seu resultado de difração de raios-x, possibilitando obter dados como tamanho de cristalito, parâmetros de rede e volume de célula unitária.

3.3.3. Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG):

A morfologia e o tamanho das partículas são aspectos muito importantes e influenciam diretamente nas propriedades do material. A fim de conhecer a morfologia de todas as partículas sintetizadas neste trabalho, e do compósito preparado na segunda parte do trabalho, estas foram submetidas à análise de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) no modelo Auriga ZEISS. Para a análise as partículas foram dispersas em álcool isopropílico e depositadas em um substrato de silício. Algumas das amostras também foram submetidas a análise quantitativa por dispersão de energia (EDS) e mapeamento realizadas no mesmo equipamento.

3.3.4. Espectroscopia na região do UV-Visível (UV-Vis):

As análises de espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) das partículas de CuO foram realizadas no equipamento modelo UV-2550 fabricado pela SHIMADZU, com comprimento de onda na faixa de 200 a 800 nm e programado para o modo de reflectância difusa. A partir dos resultados obtidos dos espectros de reflectância das partículas, estimou-se o valor da energia do “band gap” óptico desses materiais. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente.

O “band gap” (E_{gap}) foi calculado pelo método de Wood e Tauc (1974). Neste método E_{gap} está relacionado a absorbância e a energia dos fótons e tem sido largamente empregado no estudo de novos compostos. As equações utilizadas estão descritas a seguir:

$$h\nu\alpha = (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{Equação 2})$$

$$(E\alpha)^2 = (E - E_g) \quad (\text{Equação 3})$$

Em que, h é a constante de Plank, ν é a frequência, α é a absorbância e E_g é a energia do “bandgap” óptico. Portanto, ao ser traçado um gráfico de $(E\alpha)^2$ em função de E será possível estimar o valor de E_g por intermédio de uma extrapolação da porção linear da curva de absorção, ou seja, quando $(E\alpha)^2$ é igual a zero.

3.3.5. Fotocatálise:

As propriedades fotocatalíticas das partículas de CuO, ZnO e do composto foram avaliadas pela degradação do corante azul de metileno (MB). O corante foi diluído em água destilada a fim de se obter uma solução com concentração molar de 10^{-5} mol/L.

Inicialmente o catalisador de CuO foi disperso na solução do corante juntamente com peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Está descrito na tabela 5 a quantidade de cada um dos componentes da solução para degradação. Em

seguida foram submetidas ao processo de degradação nas mesmas condições os outros fotocatalisadores de CuO após o tratamento térmico e sem adição da água oxigenada, bem como o fotocatalisador de ZnO e o compósito preparado para este trabalho.

Tabela 5: Produtos utilizados na preparação da solução para teste de fotocatalise.

Componentes	Quantidade
Azul de metileno (C=10⁻⁵ mol/L)	50 ml
Catalisador em pó	0,05 g
Peróxido de Hidrogênio (H₂O₂)	0,06 ml

Seguindo para um foto reator sob agitação magnética, em ambiente iluminado por seis lâmpadas UVC (TUV Philips, 15 W) com intensidade máxima de 254 nm, mostrado na figura 6. O ensaio foi realizado com uma distância de 27 cm entre a fonte de luz e a solução, e uma área de contato de 19,6 cm² para todas as amostradas.



Figura 6: Foto reator com 6 lâmpadas UVC utilizado na fotocatalise.

Em um tempo total 300 minutos alíquotas foram sendo coletadas em intervalos como apresentados na tabela 6. As alíquotas foram centrifugadas, em uma mini centrífuga K14-1215 KASVI, a 13000 rpm por 15 minutos afim de remover as partículas em suspensão. Por fim as bandas de absorção máxima foram aferidas por UV-Vis de absorbância com medições de espectro usando

um espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo UV-2550, com comprimento de onda na faixa de 400 a 800 nm.

Tabela 6: Intervalos de tempo de retirada das alíquotas para estudo da degradação do azul de metileno.

Intervalo de tempo (min)	Intervalo para coleta de alíquota
0 à 10	A cada 1 minuto
10 à 60	A cada 10 minutos
60 à 300	A cada 30 minutos

Capítulo IV
RESULTADOS E
DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e discussões foram divididos em duas etapas, assim como aconteceu no Capítulo 3: Materiais e Métodos.

Inicialmente foram sintetizados e caracterizados fotocatalisadores de CuO puro e com adição de EDA, cujo os resultados e discussões são abordados nesta primeira etapa do trabalho.

Em seguida foi preparado um compósito de CuO 3 EDA/ZnO, e os resultados desta etapa estão descritos na parte dois.

4.1. Parte um: Fotocatalisador à base de CuO:

4.1.1. Difração de raios-x (DRX):

A figura 7 apresenta os difratogramas de raios-x obtidos para as amostras sintetizadas de CuO puro e com adição de 1, 2 e 3 ml de EDA. Nestes difratogramas foram identificadas as difrações características da estrutura cristalina do CuO.

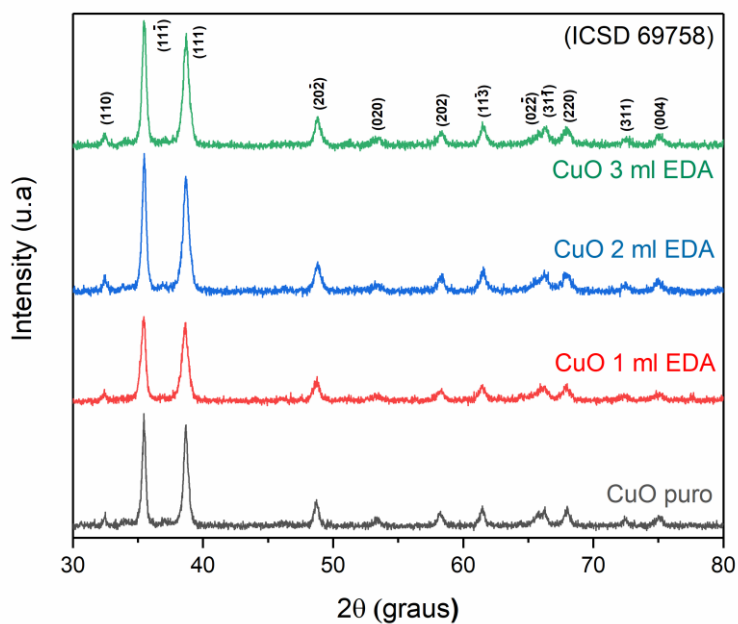


Figura 7: Difratogramas de raios-x das amostras sintetizadas.

Com o auxílio do software X'Pert HighScore Plus foi possível determinar as fases formadas referentes ao CuO, na qual foi identificada a fase tenorita com estrutura monoclinica na carta ICSD N° 69758. Volanti (2011) sintetizou CuO de diferentes morfologias via método hidrotérmico assistido por micro-ondas em tempos de até 15 min e obteve uma fase cristalina semelhante, referente a carta JCPDS N° 48-1548. Florica et al. (2015) sintetizaram nanofios de CuO para fabricação de diodos e transistores por intermédio do método de oxidação térmica no ar por 12 h e por intermédio da técnica de DRX confirmaram a presença da fase monoclinica do CuO indexada na carta de N° 48-1548, semelhante a encontrada nesse trabalho.

Tan et al. 2018 sintetizaram nanoestruturas hierárquicas em 3D de CuO/ZnO, semelhantes a um sisal, com adição de EDA como agente quelante, através de uma solução facial de uma etapa e confirmou através do DRX a formação da fase do CuO indexada na mesma carta que os demais citados neste trabalho.

Para um aprofundamento do estudo das estruturas de CuO obtidas, foi realizado o refinamento Rietveld dos difratogramas de DRX do CuO com diferentes quantidades do surfactante EDA para observar as alterações ocorridas na estrutura devido a adição do surfactante EDA. A figura 8 apresenta os gráficos de refinamento.

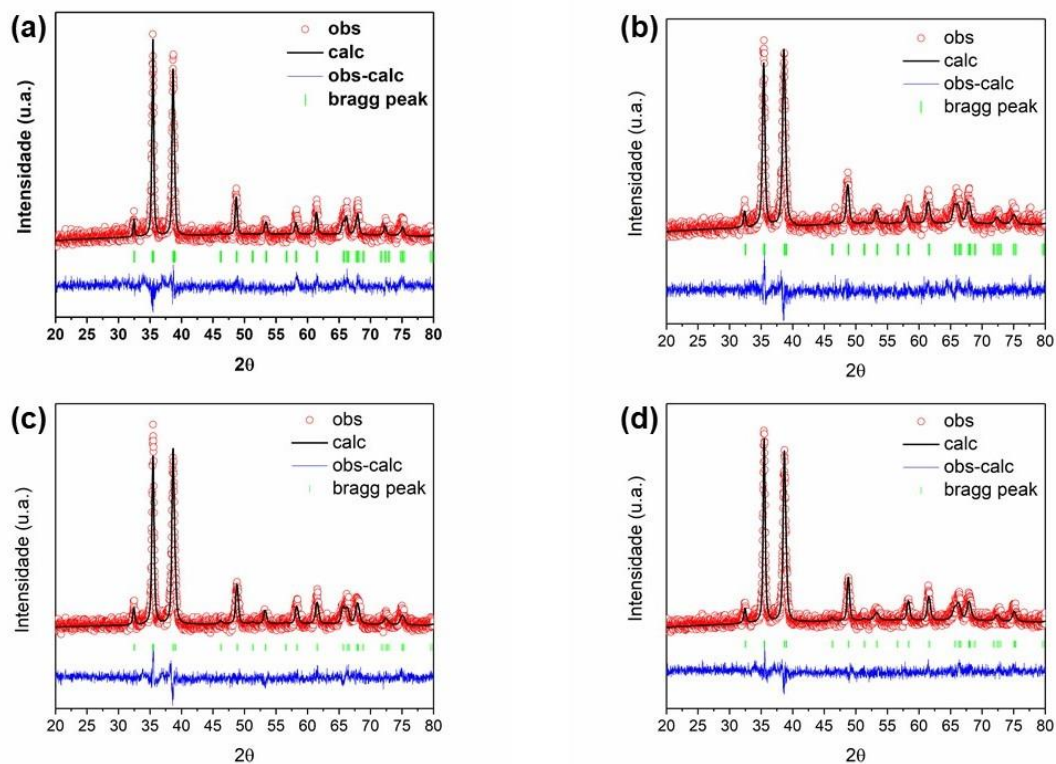


Figura 8: Gráficos obtidos através do Refinamento Rietveld para as amostras de (a) CuO puro, (b) CuO com 1 ml de EDA, (c) CuO com 2 ml de EDA e (d) CuO com 3 ml de EDA.

As tabelas 7 e 8 apresentam os valores de tamanho de cristalito e micro deformação, bem como os parâmetros de rede de cada amostra, ambos obtidos via refinamento Rietveld:

Tabela 7: Valores referentes ao tamanho de cristalito e micro deformação para as amostras de CuO sintetizadas neste trabalho.

Amostra	Tamanho de cristalito (nm)	Micro deformação
CuO puro	32,15	0,0025
CuO 1 ml EDA	22,12	0,0037
CuO 2 ml EDA	28,57	0,0041
CuO 3 ml EDA	64,10	0,0041

Tabela 8: Parâmetros de rede de monocristais obtidos via refinamento Rietveld para as amostras de CuO sintetizadas neste trabalho.

Amostra	Parâmetros de rede			
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
CuO puro	4,6910	3,4292	5,1451	99,4153
CuO 1 ml EDA	4,6827	3,4328	5,1331	99,4191
CuO 2 ml EDA	4,6815	3,4372	5,1339	99,4246
CuO 3 ml EDA	4,6830	3,4361	5,1289	99,4283

A partir dos valores de parâmetros de rede obtidos, foi calculado o volume da célula unitária de cada uma das amostras, estes valores estão apresentados na tabela 9:

Tabela 9: Valores referentes ao volume da célula unitária das amostras de CuO sintetizadas neste trabalho.

Amostra	Volume (Å ³)
CuO puro	82,768
CuO 1 ml EDA	82,514
CuO 2 ml EDA	82,612
CUO 3 ml EDA	82,532

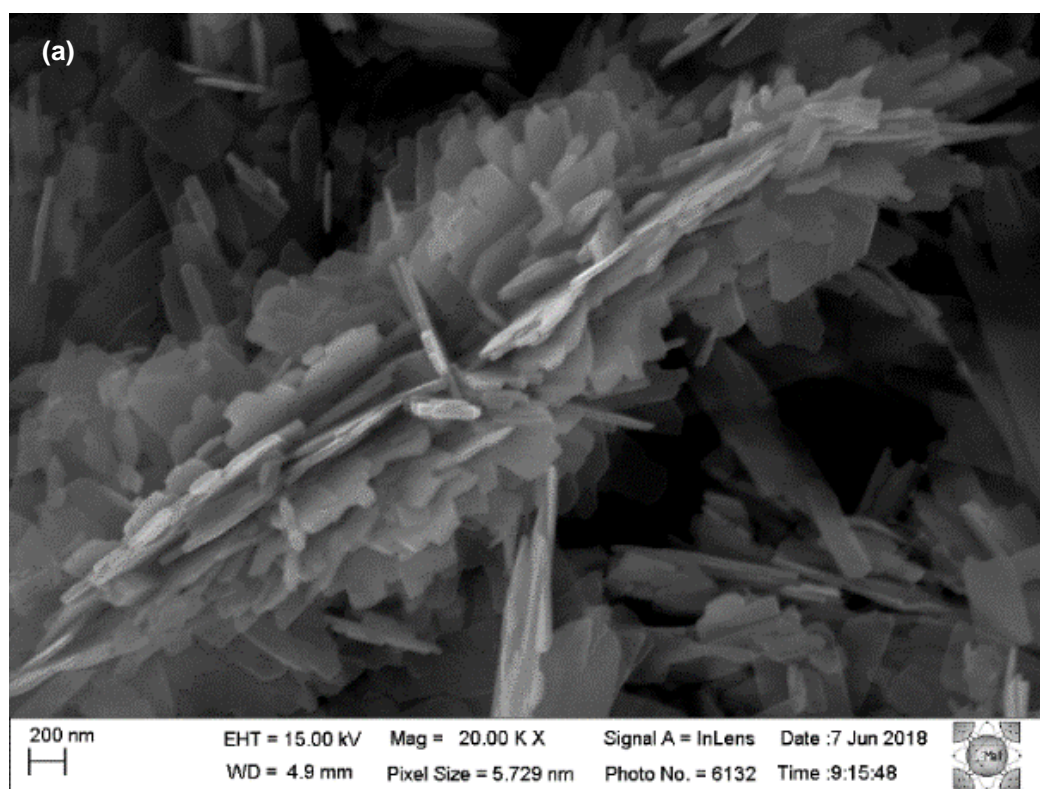
Os valores de parâmetros de rede obtidos no refinamento das amostras sintetizadas são semelhantes aos da carta correspondente (ICSD 69758). E consequentemente os volumes das células unitárias também são próximos do valor da carta de referência (ICSD 69758). A adição de EDA na síntese do CuO não provocou alterações na microestrutura, os parâmetros de rede e o volume das células unitárias de todas as amostras é próximo.

O único efeito da adição deste surfactante foi no aumento do tamanho do cristalito, quanto maior a quantidade de EDA na síntese, maior o tamanho de cristalito obtido. Neto et al. (2018) sintetizou pós de AgCl/CuO via rota

sonoquímica por 3 rotas distintas e utilizando duas proporções diferentes e em todos os casos obteve partículas CuO com parâmetros de rede e volume da célula unitária muito próximos aos encontrados neste trabalho. Moura et al. (2010) obteve os mesmos parâmetros de rede que os encontrados neste trabalho, sintetizando CuO via método hidrotérmico assistido por microondas a 130 °C por 30 min.

4.1.2. Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG):

A figura 9 ilustra as imagens obtidas pela microscopia eletrônica de varredura para a amostra de CuO puro. É possível observar nas imagens que a morfologia das partículas de CuO puro são semelhantes a lâminas. Além disso é claramente observado um forte estado de aglomeração do material.



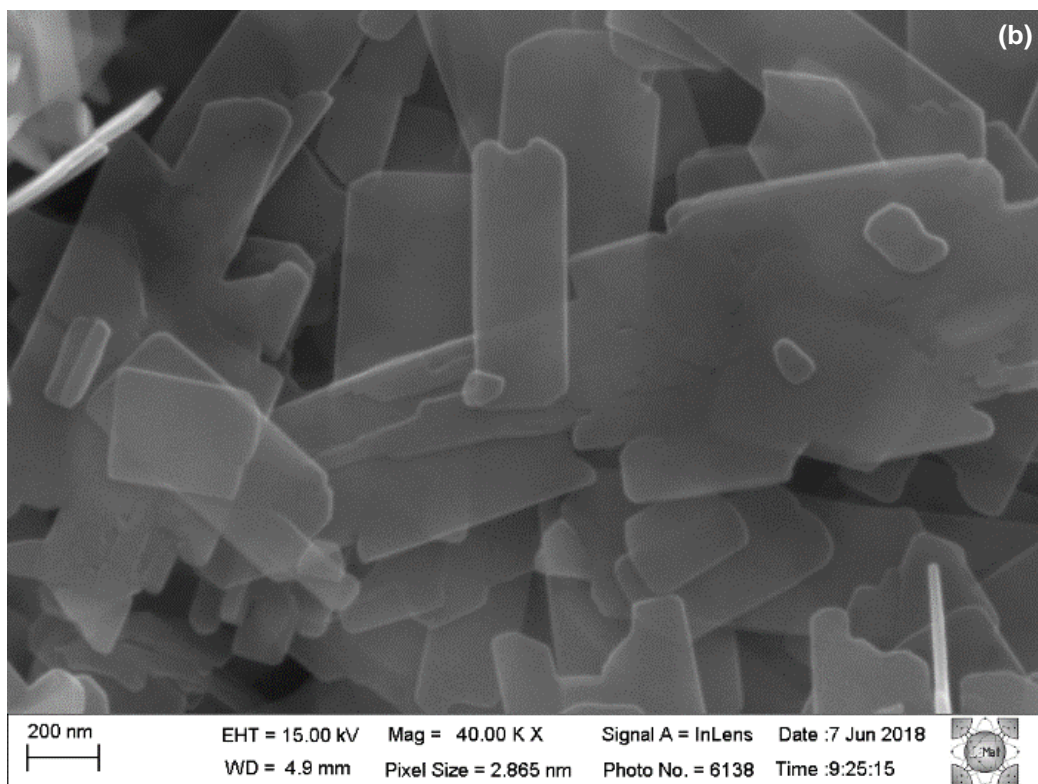


Figura 9: Imagens obtidas por MEV-FEG para a amostra de CuO puro (a) 20000x e (b) 40000x.

Moura et al. (2010) também obtiveram partículas de CuO com morfologia semelhante à lâmina, via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas à 130 °C por 30 min, sem adição de surfactante. Xu, Yang, & Liu (2012) sintetizaram partículas de CuO por meio de hidrólise de solução a 110 °C por 6 h com diferentes volumes de solução de NaOH, com o volume de 0,08 M de OH⁻ as partículas apresentaram morfologia análoga à obtida neste trabalho, em formato de lâminas, e foram descritas como um padrão SAED único cristalino quase perfeito.

As figuras 10, 11 e 12 apresentam imagens de microscópio eletrônico (MEV-FEG) das amostras de CuO que foram sintetizadas via método hidrotérmico com adição de etilenodiamina (EDA), 1 ml, 2 ml e 3 ml. Estas amostras apresentam morfologias diferentes da amostra de CuO puro sintetizada. As morfologias são semelhantes a nanoflores e apresenta um estado de bastante aglomeração das partículas.

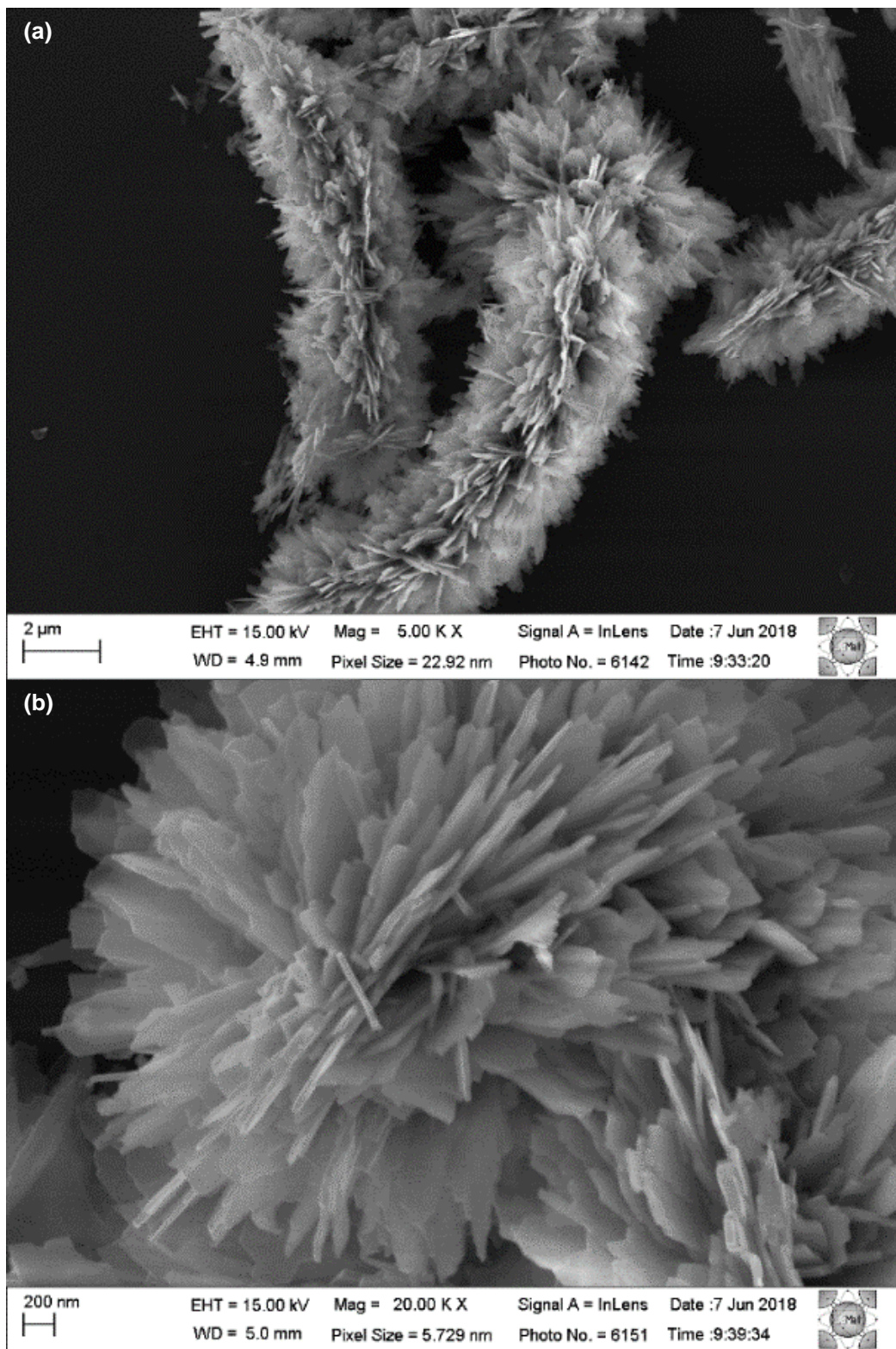


Figura 10: Imagens obtidas por MEV-FEG para amostra de CuO com 1 ml de EDA (a) 5000x e (b) 20000x.

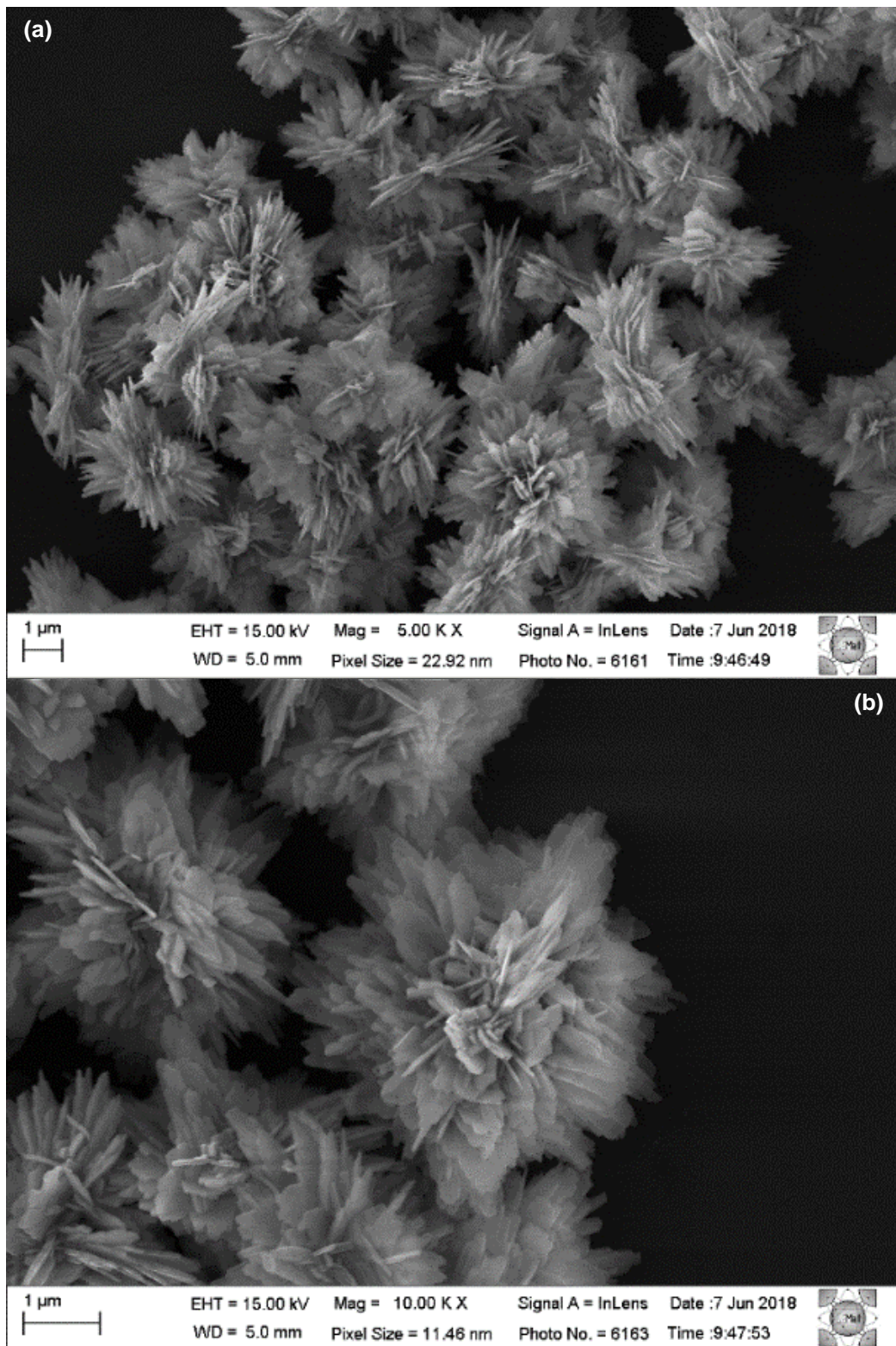


Figura 11: Imagens obtidas por MEV-FEG para amostra de CuO com 2 ml de EDA (a) 5000x e (b) 10000x.

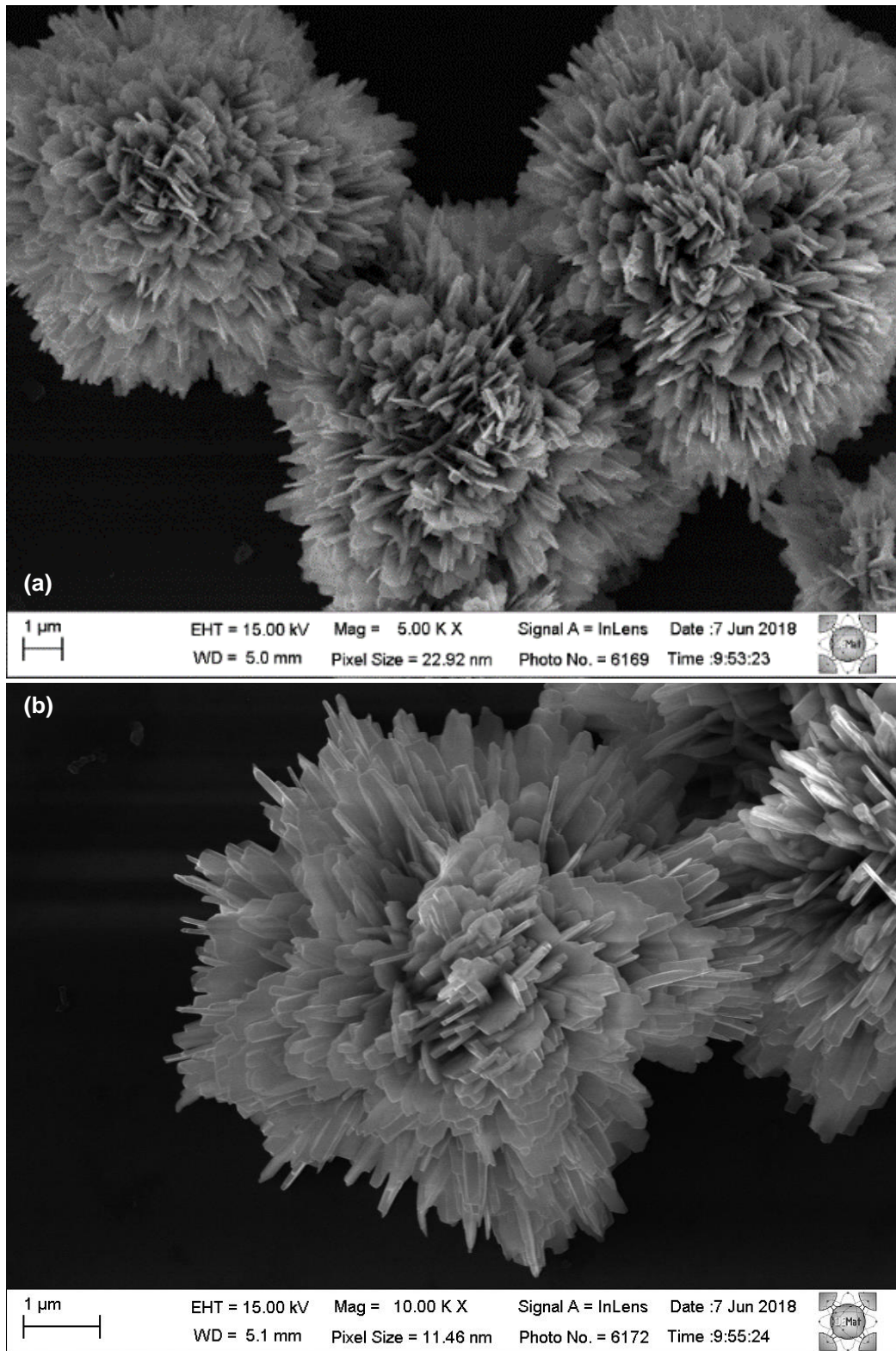


Figura 12: Imagens obtidas por MEV-FEG para a amostra de CuO com 3 ml de EDA (a) 5000x e (b) 10000x.

A partir da análise das imagens é possível observar um aumento no tamanho das partículas, conforme houve o aumento na quantidade de surfactante na reação. Este aumento pode ser comprovado pela medida de tamanho de cristalito que foi obtida no refinamento Rietveld, apresentado anteriormente na tabela 2. De acordo com a tabela e após analisar as imagens foram feitas as seguintes conclusões: As partículas obtidas com adição de EDA tiveram um aumento de tamanho, conforme aumentou a quantidade deste surfactante na síntese. As partículas com 1 ml e 2 ml de EDA são menores que as partículas de CuO puro obtidas, enquanto que as partículas com 3 ml de EDA são maiores que as do CuO puro.

L. Xu et al. (2009) sintetizaram CuO pelo método do refluxo, mantendo a solução em banho de óleo à 100 °C por 6 h, e obtiveram morfologia semelhante a um ouriço composto de agregados de tiras de cristal único, semelhante ao encontrado neste trabalho.

Volanti, Orlandi, Andrés, & Longo. (2010) obtiveram micro cristais de CuO em formato de ouriço através da síntese via método hidrotérmico assistido por micro-ondas com 15 min de crescimento. Eles descreveram que a morfologia do tipo ouriço do CuO é resultado do crescimento e agregação de partícula por partícula através de ligação orientada.

Uma sugestão para o mecanismo de crescimento das partículas de CuO é apresentado na figura 13, obtido a partir de uma análise das imagens de microestrutura obtidas no MEV-FEG. Observou-se que a amostra de CuO puro possui microestrutura com aparência laminar enquanto as amostras com adição de EDA assemelham-se a nanoflores, formados pelo aglomerado de lâminas semelhantes as observadas na morfologia do CuO puro. Na amostra com adição de 1 ml de EDA o crescimento dos nanoflores ocorreu de forma orientada, nas amostras de 2 e 3 ml houve crescimento de forma aleatória. A amostra com 2 ml de EDA apresenta um aglomerado menor, pois possui uma quantidade menor de lâminas na formação destas nanoflores. A amostra de 3 ml de EDA forma uma microestrutura com nanoflores maiores, ou seja, um maior aglomerado de lâminas. A aglomeração das células unitárias foi diferente de acordo com o aumento da quantidade de EDA. Para 1 ml de EDA a aglomeração foi direcional e organizada, e aumentou a interação interpartículas comparado ao CuO puro. Para 2 ml de EDA o tamanho médio de cristalito foi reduzido, enquanto que para

3 ml de EDA o tamanho médio de cristalito aumentou, e ambas perderam a aglomeração direcionada, aumentando ainda mais a interação interpartículas.

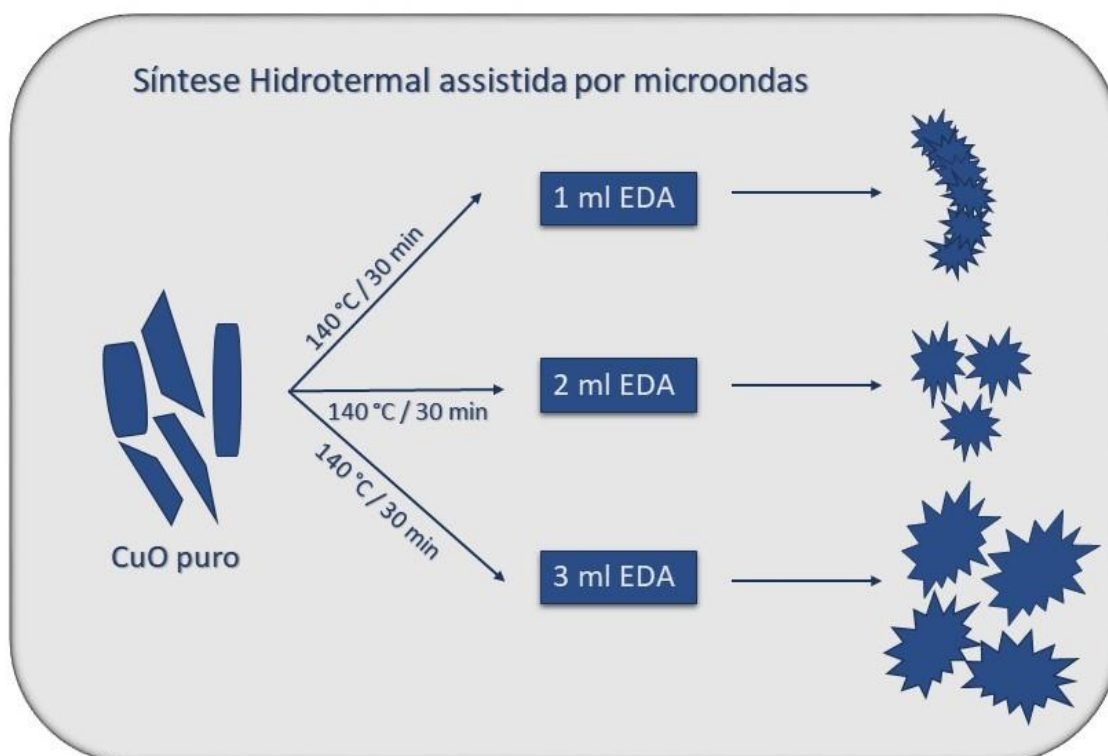


Figura 13: Ilustração esquemática do crescimento dos micro cristais de acordo com a quantidade do surfactante.

A partir das imagens do microscópio eletrônico (MEV-FEG) foi realizado um estudo da distribuição de tamanho da espessura das lâminas presentes em cada uma das microestruturas, apresentadas na figura 14. Pode-se observar que as amostras de CuO puro e CuO 2 EDA apresentam uma maior distribuição de espessura, com valores médios de 33,67 nm e 56,19 nm, respectivamente, enquanto as amostras de CuO 1 EDA e CuO 3 EDA apresentam distribuições mais estreitas, com valores de 36,63 nm e 84,37 nm, respectivamente. Com isso conclui-se que a média das espessuras das lâminas presentes nas microestruturas sofre um aumento com a adição das quantidades de surfactante EDA na síntese das mesmas.

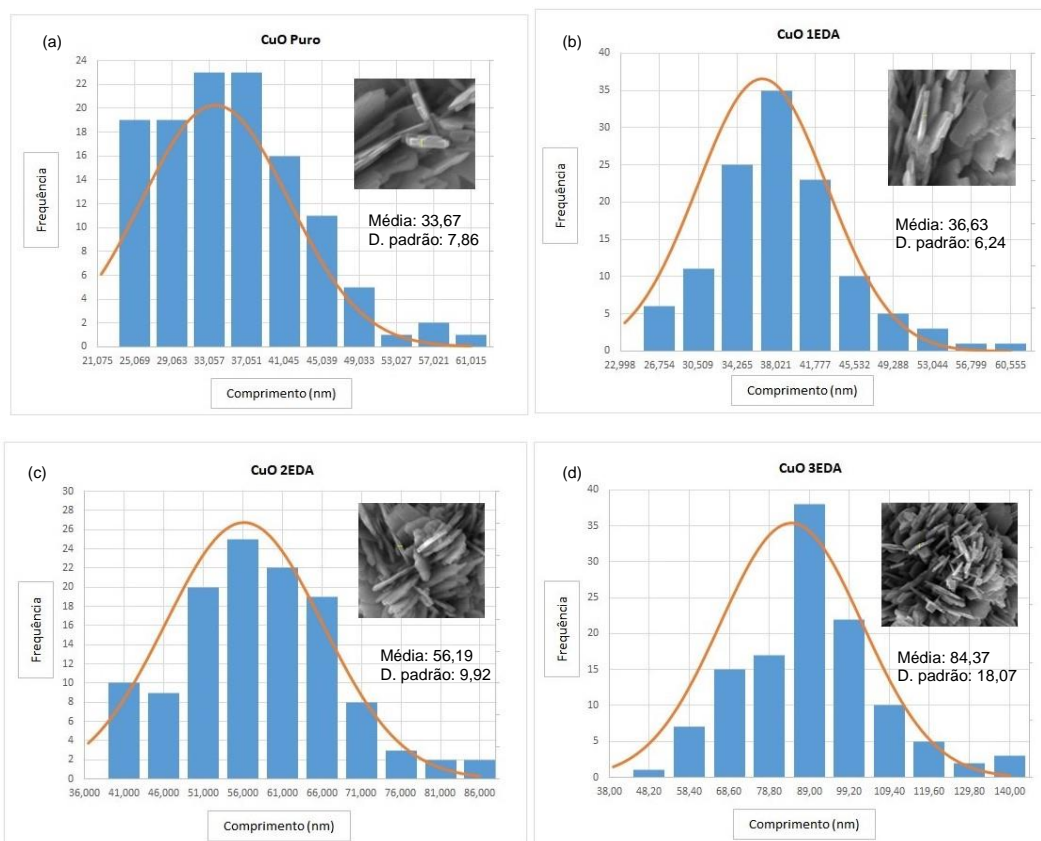


Figura 14: Histograma de distribuição das espessuras das lâminas das partículas de CuO (a) puro, (b) 1 EDA, (c) 2 EDA e (d) 3 EDA.

4.1.3. Espectroscopia na região do UV-Visível (UV-Vis):

A tabela 10 apresenta os valores de energia de gap obtidos para as amostras de CuO puro e com adição de 1, 2 e 3 ml de EDA, respectivamente.

Foram realizadas medidas de reflectância difusa na região do UV-Visível das amostras obtidas via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas. Os dados de reflectância foram convertidos para absorbância, afim de obter os gráficos de absorbância versus energia (eV). O band gap óptico foi estimado pelo método de Wood e Tauc (1974), utilizando as equações 2 e 3, e os valores de E_{gap} para as amostras foram calculados extrapolando a região linear de cada curva.

Tabela 10: Valores de band gap obtidos a partir da extrapolação da região linear da curva de absorção na região UV de acordo com o método de TAUC.

Amostra	E_{gap} (eV)
CuO puro	1,53
CuO 1 ml de EDA	1,53
CuO 2 ml de EDA	1,53
CuO 3 ml de EDA	1,52

De acordo com as extrapolações das curvas de ajuste linear, os valores de E_{gap} obtidos para as amostras sintetizadas são um pouco maiores do que o E_{gap} teórico para o CuO que é, aproximadamente, 1,2 eV.

Siddiqui, Qureshi, & Haque. (2014) sintetizaram CuO via método hidrotérmico e obtiveram CuO em formato de tetrápodes após calcinação à 300 °C por 3h em um forno mufla, para estes tetrápodes eles encontraram o valor de E_{gap} igual 1,45 eV, próximo ao encontrado neste trabalho, eles atribuíram esta diferença do band Gap teórico de CuO ao efeito de confinamento quântico para o tamanho de cristal individual.

Y. Wang et al. (2015) descreve que “Uma partícula de tamanho menor, com uma relação superfície/volume maior, leva a um menor número de coordenação e interação atômica do átomo de superfície. No caso, a diminuição da energia da banda de condução desocupada mais baixa e o aumento da energia da banda de maior valência resultam em maior energia de gap de banda.”

Janene et al. 2016 sintetizou nanoplacas de CuO, com morfologia semelhante à do CuO puro sintetizado neste trabalho, através do método hidrotérmico e obteve E_{gap} estimado em 1,93 eV, que é maior que o valor de 1,2 eV teórico para o CuO, este aumento no valor da E_{gap} da nanoestrutura foi atribuído ao efeito de confinamento quântico. Além disso, ele observou que diferenças na E_{gap} do CuO são observadas quando a morfologia das nanoestruturas é variada.

Neto et al. 2019 obteve nanopartículas de CuO na presença do surfactante EDA, via rota sonoquímica, e através da caracterização observou que o uso deste surfactante na síntese do CuO previne a perda da morfologia, resultando em uma variação mínima da E_{gap} . Fato semelhante ao que aconteceu neste trabalho, onde a variação da E_{gap} foi mínima com adição e aumento da quantidade de EDA na estrutura do CuO.

Um estudo de Yan et al. 2016 observou que devido ao efeito de tamanho quântico, os valores de E_{gap} calculados são maiores que o do CuO em tamanho “normal”. Quanto menor o tamanho de partícula, maior a área superficial, menor a interação atômica e o número de coordenação

4.1.4. Fotocatálise:

Para identificar e quantificar a atividade fotocatalítica das amostras de CuO desenvolvidas neste trabalho, as mesmas foram expostas a radiação UV em um foto-reator contendo 6 lâmpadas UVC (254 nm), foram retiradas alíquotas em intervalos de 30 min para um total de 300 min de exposição à radiação UV das amostras do CuO com e sem o tratamento térmico.

A partir dos gráficos de absorvância versus comprimento de onda foi possível obter valores relativos de concentração do azul de metileno e estes foram usados para estudar a atividade dos fotocatalisadores sob radiação UV na degradação das amostras, as concentrações do corante em função do tempo de irradiação para estas amostras, estão representados nas figuras 15 e 16.

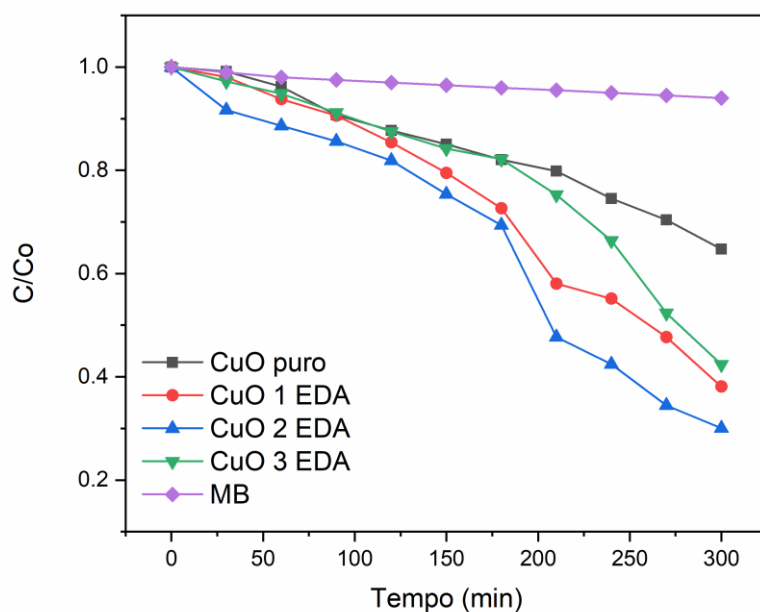


Figura 15: Gráfico de concentração de MB versus tempo de exposição para soluções com fotocatalisadores sem tratamento térmico.

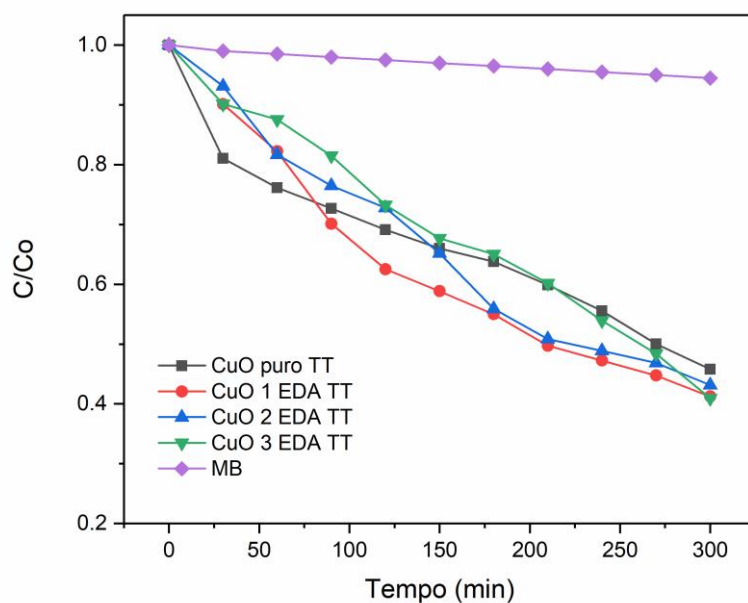


Figura 16: Gráfico de concentração de MB versus tempo de exposição para soluções com fotocatalisadores que passaram por tratamento térmico.

A partir dos dados dos gráficos observou-se que depois de 300 minutos de exposição UV, as amostras não apresentaram degradação total, nem

evoluções representativas desta, além disso nenhum efeito da adição da EDA na estrutura do CuO foi observado.

A fim de obter resultados de degradação mais satisfatórios foi adicionado peróxido de hidrogênio (H_2O_2) à solução, com intuito de reduzir o tempo de exposição UV para uma total degradação do corante. Então a nova solução com adição do H_2O_2 foi submetida a testes para cada um dos quatro tipos de catalisadores sintetizados neste trabalho para analisar quanto tempo cada uma levaria para degradar o corante e então foi possível estabelecer os intervalos para retirada das alíquotas e o tempo total de exposição para cada uma destas.

A concentração do corante em função do tempo de irradiação está representada na figura 17:

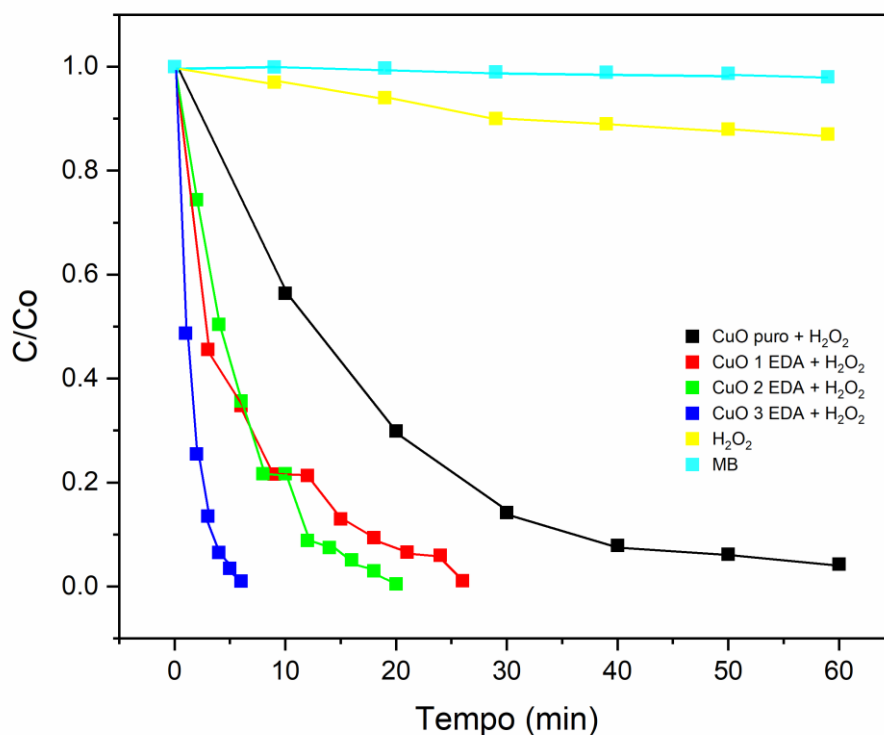


Figura 17: Gráfico de concentração de MB versus tempo de exposição para soluções com adição de H_2O_2 .

O gráfico de concentração de azul de metileno versus tempo, figura 17, mostra a evolução na atividade fotocatalítica das nanoestruturas de CuO com adição de EDA na presença de peróxido de hidrogênio (H_2O_2).

Observou-se que com a adição e o aumento na quantidade de EDA na reação de síntese do CuO, o tempo de degradação diminuiu gradativamente, iniciou com tempo de degradação de 60 min para o CuO puro e caiu para menos de 30 min com 1 ml de EDA, para 20 min com 2 ml de EDA e para menos de 10 min com a adição de 3 ml de EDA. A presença de peróxido de hidrogênio na solução aumenta a capacidade fotocatalítica do material.

Registrou-se uma melhoria na atividade fotocatalítica do material, conforme aumentou a quantidade de EDA na síntese do CuO. Esse fato pode ser atribuído ao aumento da interação interpartículas que decorre da maior aglomeração das células unitárias, observada anteriormente nos resultados de MEV-FEG (figuras 9 a 12), resultando em uma área superficial mais ativa, ou seja, mais favorável a promover a fotocatalise.

Yang and He. (2011) sintetizaram óxido de cobre na presença de polietilenoglicol à 100, 150 e 180 °C variando tempo de síntese, e obtiveram diferentes morfologias, entre elas a morfologia do tipo ouriço, que foi obtida também neste trabalho, apareceu para sínteses a 180 °C por 2 h e a 150 °C por 0,5 h. Todas as nanoestruturas obtidas apresentaram boa atividade fotocatalítica na oxidação do azul de metileno na presença da H₂O₂. Além disso eles concluíram que quanto maior a área de superfície da nanoestrutura de CuO, mais ativa ela é.

Observou-se uma maior interação interpartículas quanto menor a quantidade de EDA presente na estrutura, o que pode justificar o menor tamanho de cristalito e aglomeração direcional e organizada destas partículas.

4.2. Parte dois: Fotocatalisador à base de composto CuO/ZnO:

4.2.1. Difração de Raios-x (DRX):

A figura 18 apresenta o difratograma de raios-x referente ao ZnO obtido via método Pechini.

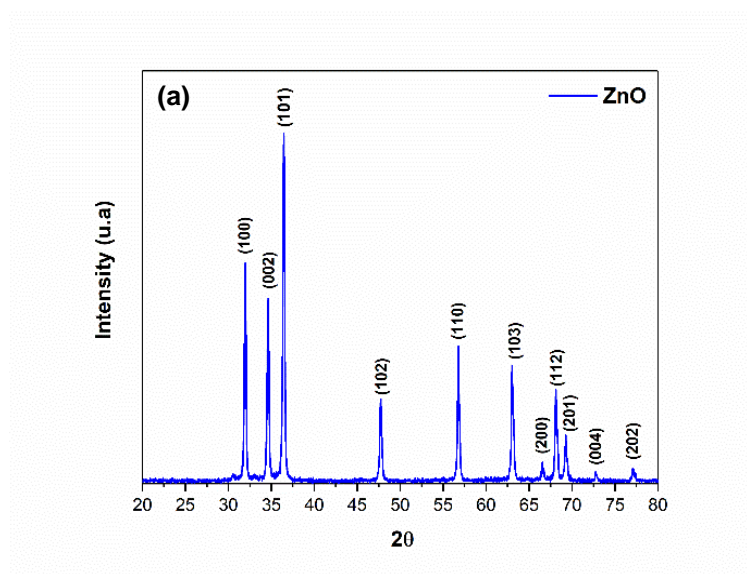


Figura 18: Difratogramas de raios-x das amostras do ZnO obtido via método Pechini.

Utilizando o software X'Pert HighScore Plus foram identificadas as fases presentes no ZnO que foi identificado na carta ICSD N° 65119, com estrutura hexagonal wurtzita.

Chiang and Loo 2012 obteve nanopartículas de ZnO via síntese poliol modificado com adição de diferentes glicóis, que atuaram variando o tamanho médio das partículas do óxido. Os difratogramas destas nanopartículas tiveram todos os picos indexados à fase wurtzita hexagonal em uma carta semelhante à deste trabalho.

A figura 19 apresenta o difratograma do material composto de CuO 3 EDA/ZnO obtido via método hidrotérmico assistido por micro-ondas.

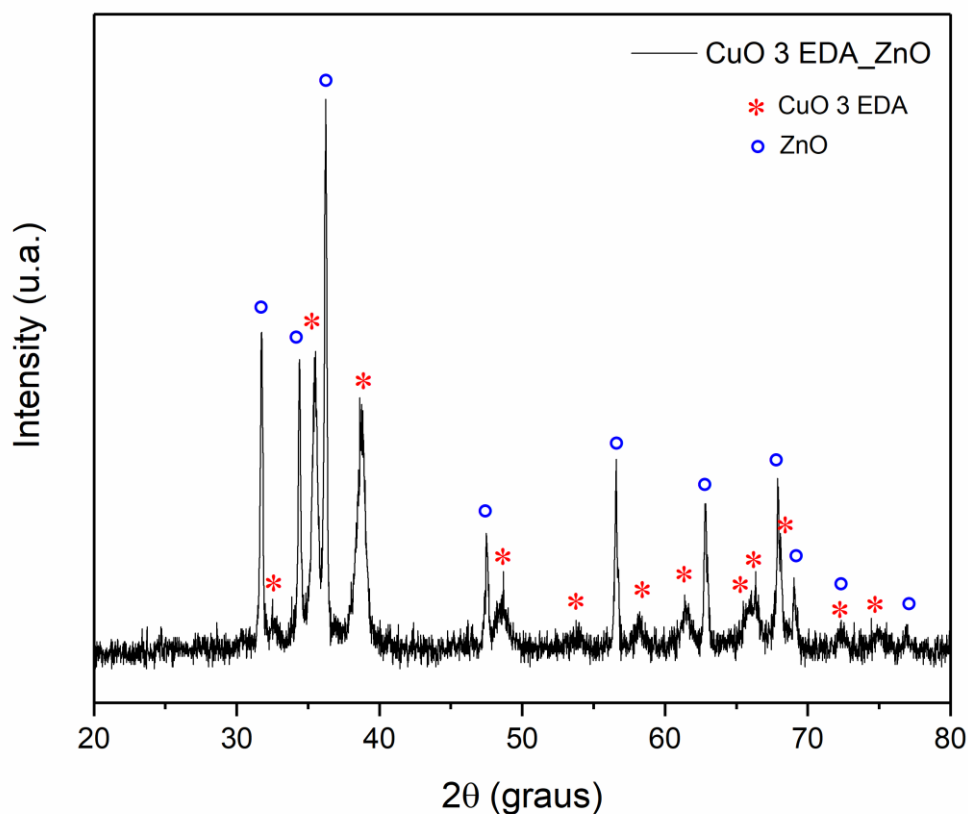


Figura 19: Difratoograma de raios-x do compósito CuO 3 EDA/ZnO.

Através do resultado de difração de raios-x é possível observar a presença das duas fases dos materiais de partida utilizados na preparação deste compósito, ambas estão bem claras e com os picos de difração destacados na figura, sendo assim confirma-se que foi possível obter este material compósito pelo método apresentado neste trabalho.

4.2.2. Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG):

As figuras 20(a) e (b) ilustram as imagens obtidas pela microscopia eletrônica de varredura para as amostras de ZnO e CuO 3 EDA antes da preparação do compósito.

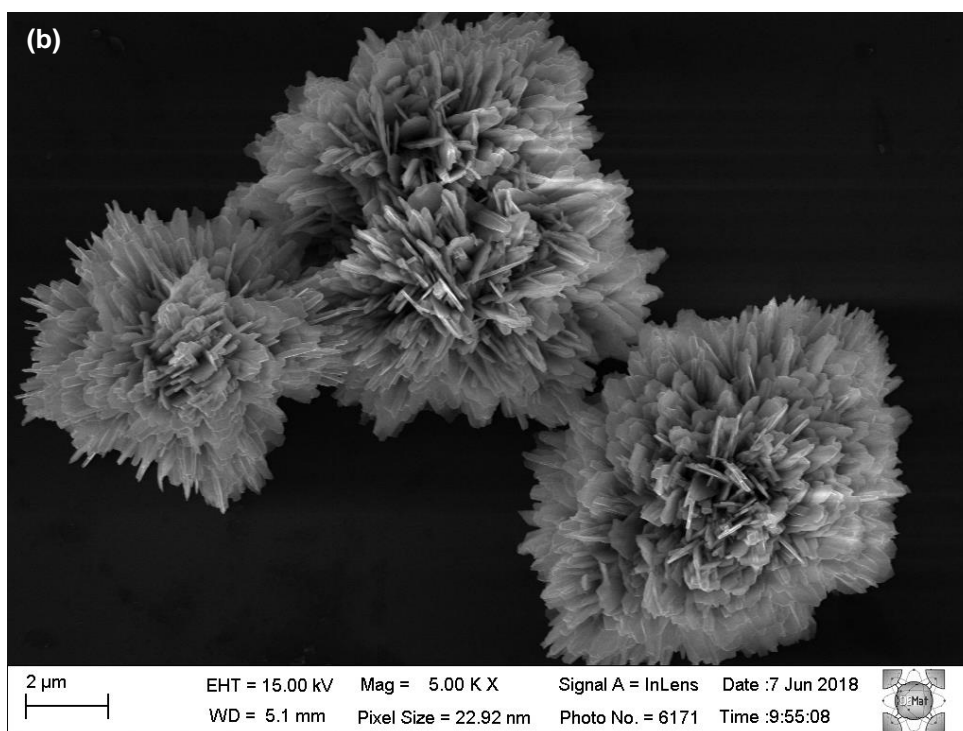
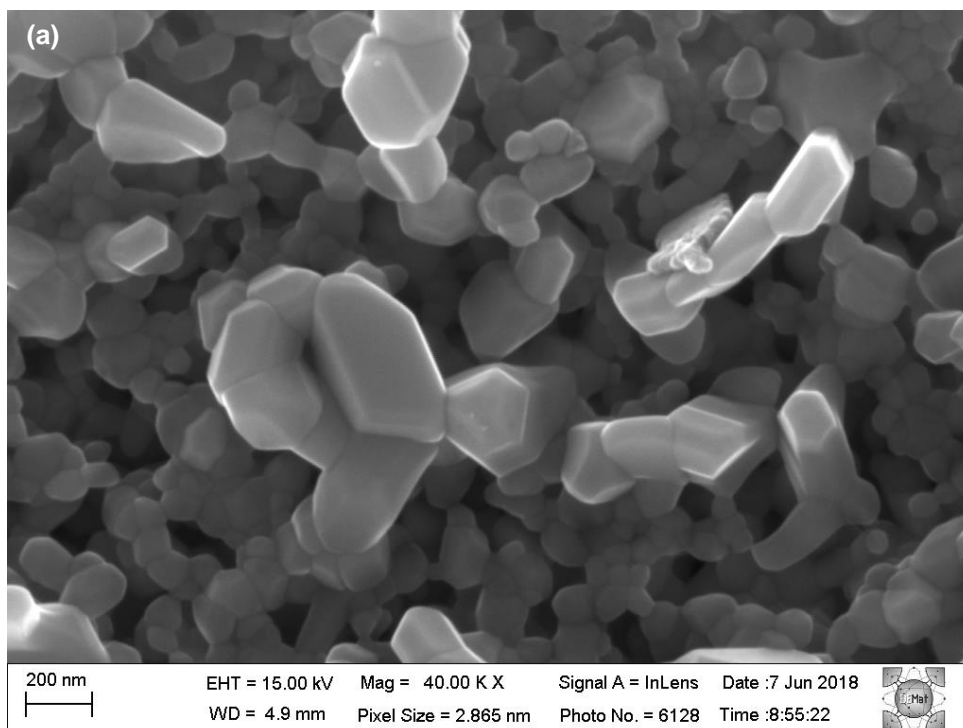
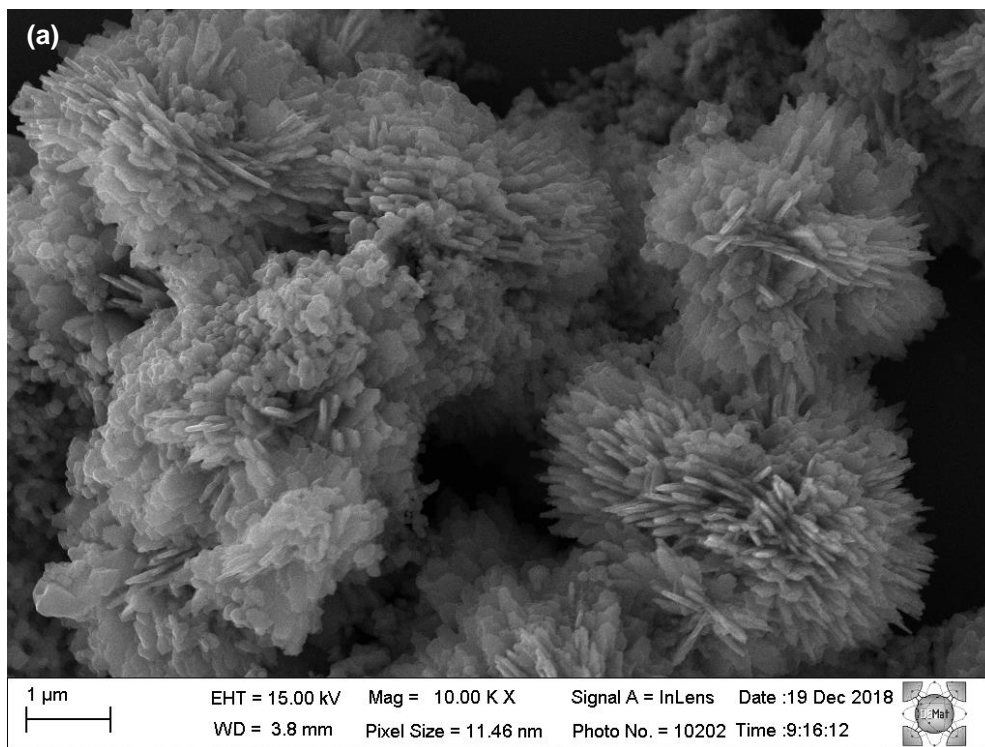


Figura 20: Imagens obtidas por MEV-FEG para amostras de (a) ZnO e (b) CuO 3 EDA com aumento de 40000 x e 5000 x, respectivamente.

Através das imagens da figura 20, é possível identificar a morfologia do ZnO, bem como a do CuO 3 EDA que se assemelha a uma nanoflor, como foi

anteriormente discutido neste trabalho. Além disso é claramente observado um forte estado de aglomeração de ambos os materiais.

A figura 21, ilustra imagens obtidas pela microscopia eletrônica de varredura para as amostras do compósito CuO 3 EDA/ZnO, antes e após o tratamento térmico ao qual foi submetido.



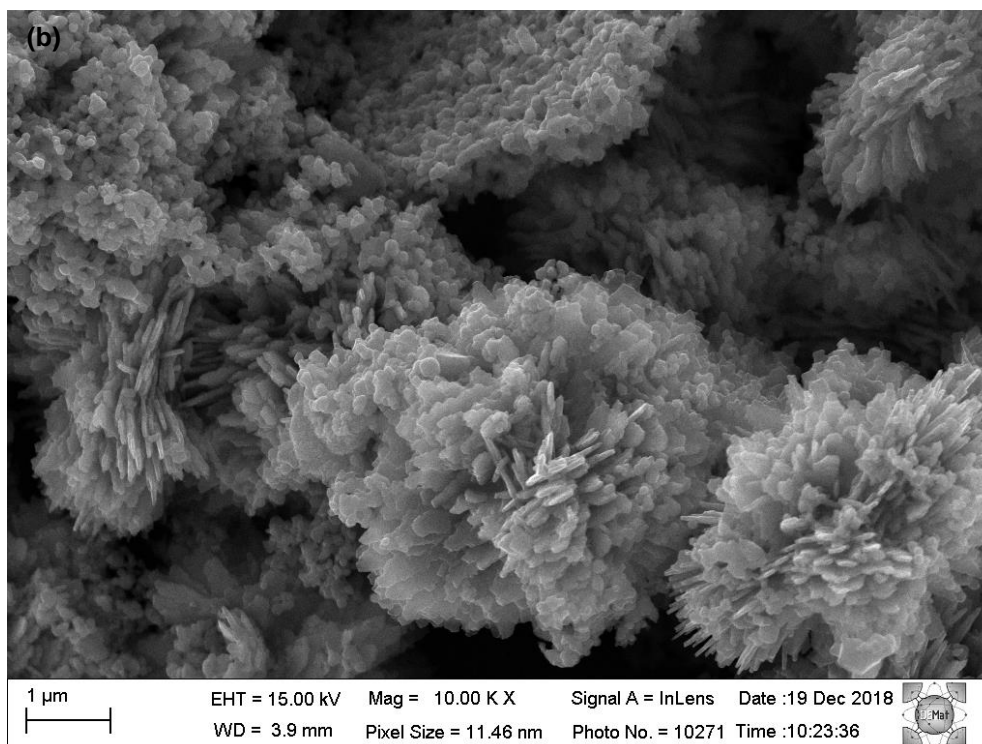


Figura 21: Imagens obtidas por MEV-FEG para a amostra do compósito CuO 3 EDA/ZnO (a) antes e (b) depois do tratamento térmico, ambas com aumento de 10000 x.

Diante das imagens obtidas no MEV-FEG é possível observar que as partículas do ZnO aderiram ao CuO 3 EDA durante a reação de síntese, essa aderência se deve a presença do EDA na reação, que atua como agente quelante.

Tan et al. 2018 sintetizaram um compósito estrutural como sisal em 3D de CuO/ZnO via solução facial em um passo na presença de EDA, como agente quelante. E afirmam que o EDA promoveu a deposição das partículas de ZnO sobre o CuO, assim como aconteceu neste trabalho. Além disso a morfologia observada é semelhante a encontrada neste trabalho.

Com relação ao efeito do tratamento térmico na morfologia, é possível observar que não houve nenhuma mudança considerável, o que já era esperado pois o tratamento térmico foi realizado para remoção dos materiais orgânicos adsorvidos na superfície dos materiais, a fim de melhorar a propriedade de fotocatalise.

A aderência das partículas de ZnO à estrutura do CuO 3 EDA na formação deste compósito pode ser ilustrada também pelo mapeamento apresentado nas

figuras 22 e 23, o qual é possível observar exatamente as regiões de contato entre os dois óxidos do compósito.

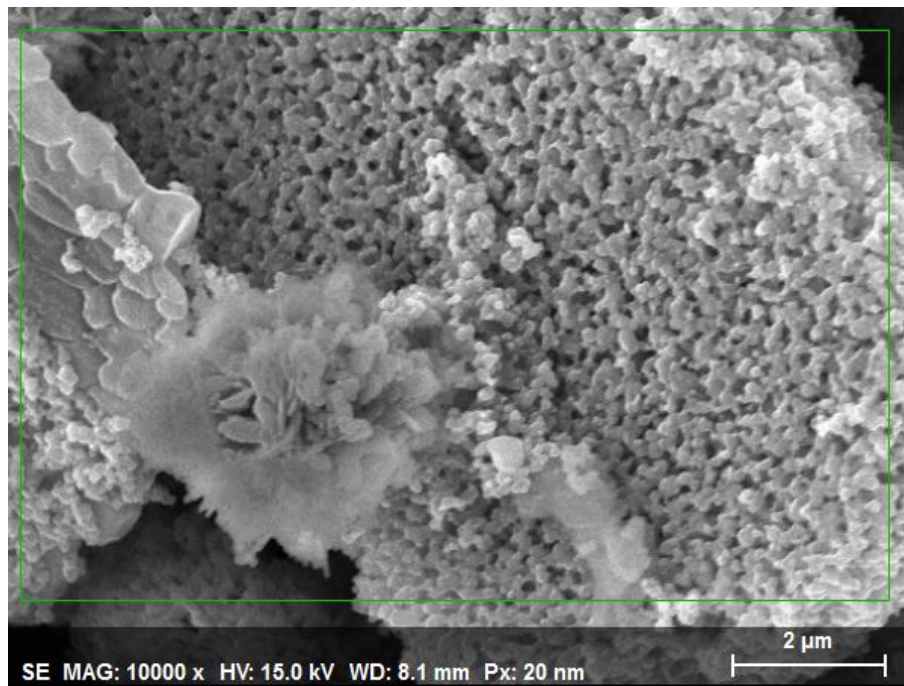


Figura 22: Imagem de MEV-FEG da área da amostra a qual foi realizado mapeamento.

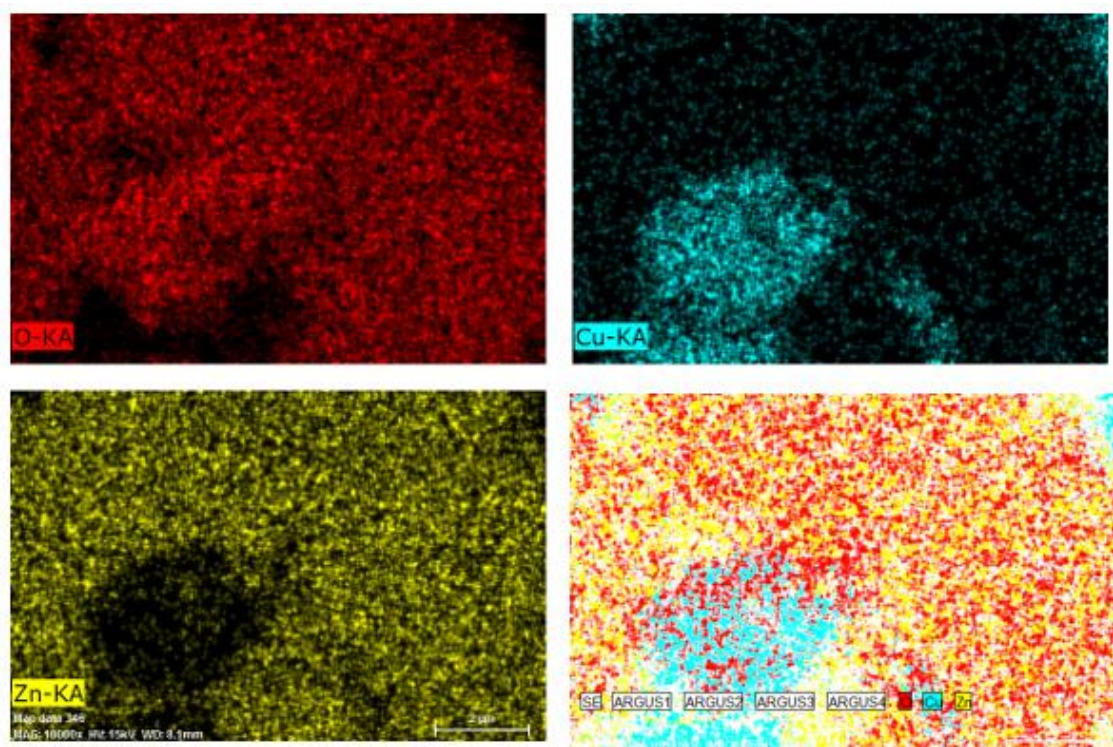


Figura 23: Mapeamento realizado em uma amostra de área do compósito CuO 3 EDA/ZnO

4.2.3. Fotocatálise:

Do mesmo modo que as amostras de CuO desenvolvidas neste trabalho, estas amostras de ZnO e do compósito obtido, ambas antes e depois do tratamento térmico, foram expostas a radiação UV na presença do corante azul de metileno ($c=10^{-5}$ mol/L) em um foto-reator contendo 6 lâmpadas UVC (254 nm) até a sua degradação ou até no máximo 300 min.

A partir dos gráficos de absorvância versus comprimento de onda gerados foi possível obter valores relativos de concentração do azul de metileno durante o tempo de exposição, e estes foram usados para estudar a degradação sob radiação UV das amostras, a concentração do corante em função do tempo de irradiação para estas amostras, está representado na figura 24.

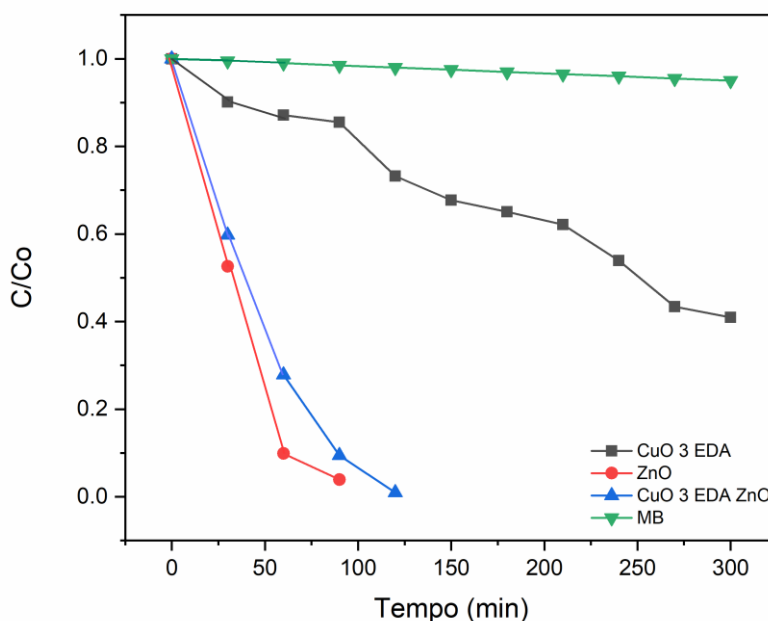


Figura 24: Gráfico de concentração de MB versus tempo de exposição para soluções do compósito e seus componentes.

A adição do ZnO à estrutura do CuO 3 EDA melhorou consideravelmente a propriedade de fotocatalise do mesmo, no teste de degradação do corante azul de metileno ($C=10^{-5}$ mol/L). O compósito é muito mais eficiente que o CuO 3 EDA, sintetizado no início deste trabalho. Além disso, a junção destes componentes na preparação deste compósito dispensou o uso do agente oxidante H_2O_2 que foi

necessário para acelerar a degradação do corante MB usando o CuO 3 EDA, ver na figura 17. A reação de degradação sem a presença do H_2O_2 além de ser mais barata, ainda permite a possibilidade de reuso do catalisador, por se tratar de um compósito sólido é possível recuperá-lo do efluente e submetê-lo a tratamento para fazer reuso.

D. Wang et al. 2016 obteve nanoestruturas de CuO, via síntese hidrotermal simples, dopadas com alguns íons, entre eles o Zn^{2+} , e em seu estudo relatou que as nanoestruturas de CuO dopadas exibiram excelente propriedade fotocatalítica, com um aumento significativo na degradação do MB comparado ao CuO puro.

Mansournia and Ghaderi 2017 obtiveram compósitos do tipo core-shell de CuO/ZnO, via método hidrotérmico em duas etapas. Nanoestruturas de CuO foram sintetizadas com diferentes espessuras em nanopartículas de ZnO, a fim de melhorar a atividade fotocatalítica do ZnO para degradação do MB. Eles obtiveram resultados muito satisfatórios para as nanopartículas de ZnO revestidas com nanoestruturas de CuO com menores espessuras, estas apresentaram alto potencial para degradação de poluentes orgânicos.

A figura 25 apresenta a concentração do corante em função do tempo de irradiação para amostras de CuO 3 EDA, ZnO e do compósito CuO 3 EDA/ZnO após o tratamento térmico o qual foram submetidos.

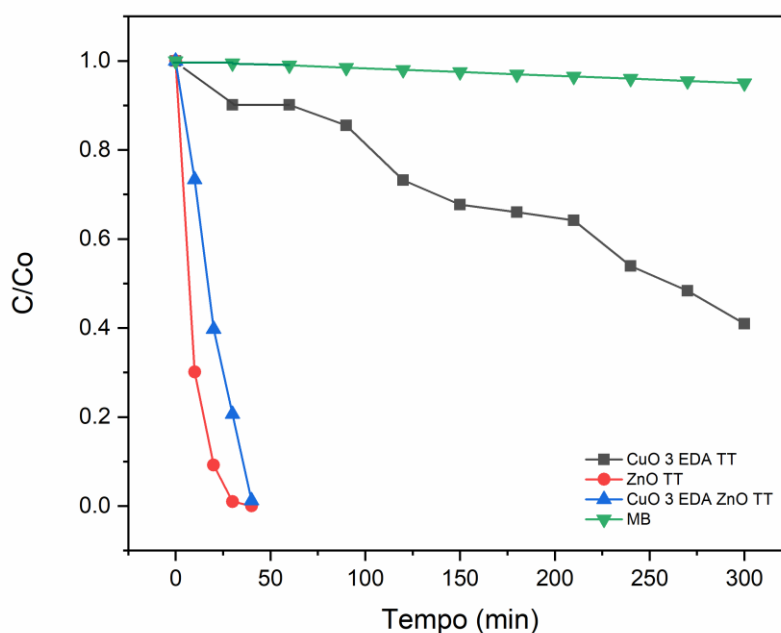


Figura 25: Gráfico de concentração de MB versus tempo de exposição para soluções do compósito e seus componentes após o tratamento térmico.

Após o tratamento térmico realizado para remover o material orgânicos adsorvido na superfície, o mesmo que não foi eficaz nas amostras de CuO para eliminar o uso do agente oxidante H_2O_2 da solução de degradação.

No compósito que já era eficiente mesmo sem adição deste agente, a remoção desta matéria orgânica, reduziu o tempo de exposição à radiação UV necessário para degradação total do corante MB, sem o tratamento o tempo era de 120 min e após o tratamento, este reduziu para 40 min.

O ZnO puro possui uma melhor propriedade de fotocatalise, porém a adição do surfactante EDA neste material, sem a necessidade da fabricação de um compósito não traria resultados tão satisfatórios, devido a morfologia do ZnO ser mais simples e não possuir as mesmas características que a morfologia do CuO apresenta. O CuO possui uma morfologia mais complexa e um maior tamanho de cristalito, permitindo ser recuperado no tratamento de efluente e então reutilizado.

A figura 26 apresenta o comparativo dos principais resultados de degradação obtidos neste trabalho.

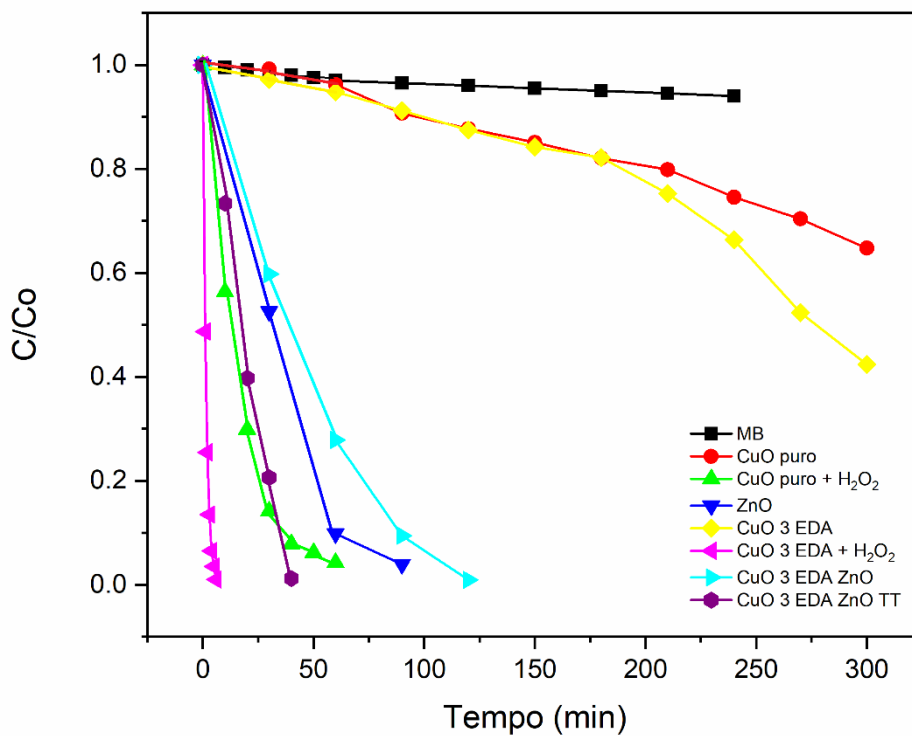


Figura 26: Comparativo dos resultados de degradação para os fotocatalisadores obtidos neste trabalho.

O material compósito preparado neste trabalho se destaca pois promove a união da propriedade de fotocatalise mais eficiente do ZnO com a morfologia do CuO que suporta estas partículas de ZnO possibilitando a recuperação e reuso do catalisador, o que não seria possível com um catalisador à base apenas de ZnO.

Capítulo V
CONCLUSÕES

5. CONCLUSÕES

No presente trabalho foram realizadas sínteses através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas, para obtenção de nanopartículas de CuO, com e sem adição de etilenodiamina que atuou como surfactante. Além disso em uma segunda etapa do trabalho foi realizada a síntese de ZnO através do método Pechini modificado e em seguida o mesmo foi utilizado para preparação de um compósito juntamente com o CuO 3 EDA obtido inicialmente, e podem ser feitas as seguintes conclusões:

- O método hidrotérmico de síntese utilizado neste trabalho promoveu a formação de nanopartículas de CuO;
- Todas as nanopartículas de CuO sintetizadas neste trabalho apresentaram atividade fotocatalítica na degradação do azul de metileno;
- A atividade fotocatalítica das nanopartículas se tornou mais eficiente conforme aumentou a quantidade de etilenodiamina na reação de síntese destas, mas foi necessário a adição do agente oxidante H_2O_2 para acelerar esse processo;
- Os valores de energia de Gap das nanopartículas de CuO obtidas neste trabalho são maiores que os valores teóricos;
- A adição do surfactante EDA também promoveu uma alteração na morfologia das nanopartículas de CuO.
- O método de síntese Pechini promoveu a formação das nanopartículas de ZnO;
- Foi possível preparar um compósito CuO 3 EDA/ZnO através do método de síntese hidrotérmico utilizado neste trabalho;
- A formação deste compósito promoveu uma melhor atividade fotocatalítica que somente as nanopartículas de CuO com adição de EDA, e dispensou o uso do agente oxidante H_2O_2 ;
- O tratamento térmico utilizado nos materiais deste trabalho, promoveu uma redução no tempo de degradação do MB utilizando o compósito, garantindo uma maior eficiência na fotocatalise, sem provocar alterações na morfologia do mesmo

SUGESTÕES

- Obter nanopartículas variando também o tempo de síntese e estudar o efeito deste tempo na atividade fotocatalítica;
- Fazer estudo mais aprofundado da área superficial destes fotocatalisadores, bem como do seu efeito na atividade fotocatalítica das mesmas;

REFERÊNCIAS

- Byrne, Ciara, Gokulakrishnan Subramanian, and Suresh C. Pillai. 2018. "Recent Advances in Photocatalysis for Environmental Applications." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6(3): 3531–55. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2017.07.080>.
- Chieng, Buong Woei, and Yuet Ying Loo. 2012. "Synthesis of ZnO Nanoparticles by Modified Polyol Method." *Materials Letters* 73: 78–82.
- Dominguini, L., D. A. Menegaro, T. F. Miguel, and M. Dal Bó. 2014. "Utilização de Resíduos de Materiais Cerâmicos Na Adsorção de Corante Azul de Metileno." *Cerâmica* 60(354): 218–22. http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132014000200009&lng=pt&tlng=pt.
- Fernández-garcia, Ma José Arcos, and Rodriguez. 2007. "Metal Oxide Nanoparticles." *Nanomaterials: Inorganic and Bioinorganic Perspectives* (October): 60. <http://www0.bnl.gov/isd/documents/41042.pdf>.
- Florica, Camelia et al. 2015. "Electrical Properties of Single CuO Nanowires for Device Fabrication: Diodes and Field Effect Transistors." *Applied Physics Letters* 106(22).
- Guaratini, Cláudia C I, and Maria Valnice B Zanoni. 1999. "Corantes Têxteis." *Química Nova* 23(1): 71–78.
- Ipeksaç, Tuğba, Figen Kaya, and Cengiz Kaya. 2014. "Template-Free Hydrothermal Method for the Synthesis of Multi-Walled CuO Nanotubes." *Materials Letters* 130: 68–70.
- J.B. Stothers. 2016. "History of Dyes Natural Dyes." : 1–24.
- Janene, F et al. 2016. "Nanoplate-like CuO: Hydrothermal Synthesis , Characterization , and Electrochemical Properties." *Ionics* (2016): 1395–1403. <http://dx.doi.org/10.1007/s11581-016-1660-y>.
- Lattuada, R. M., C. Radtke, M. C. R. Peralba, and J. H. Z. Dos Santos. 2013. "Rice Husk: Raw Material in the Catalyst Preparation for Advanced Oxidative Processes Applied in the Industrial Effluent Treatment and from Acid Drainage of a Mine." *Water, Air, & Soil Pollution* 224(1): 1396. <http://link.springer.com/10.1007/s11270-012-1396-x>.
- Li, Xiaobao, Wei Dou, and Ningzhong Bao. 2012. "Hydrothermal Synthesis of

- Tubular ZnO Materials.” *Materials Letters* 68: 140–42.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2011.10.036>.
- Liu, Jing et al. 2012. “Tailoring CuO Nanostructures for Enhanced Photocatalytic Property.” *Journal of Colloid and Interface Science* 384(1): 1–9.
- Liu, Xiong, Yuming Cheng, Xuefeng Li, and Jinfeng Dong. 2018. “High-Efficiency and Conveniently Recyclable Photo-Catalysts for Dye Degradation Based on Urchin-like CuO Microparticle/Polymer Hybrid Composites.” *Applied Surface Science* 439: 784–91. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.201>.
- Mansournia, Mohammadreza, and Leila Ghaderi. 2017. “CuO @ ZnO Core-Shell Nanocomposites : Novel Hydrothermal Synthesis and Enhancement in Photocatalytic Property.” *Journal of Alloys and Compounds* 691: 171–77.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.267>.
- Menezes, R R, P M Souto, and R H G A Kiminami. 2007. “Sinterização de Cerâmicas Em Microondas. Parte I: Aspectos Fundamentais (Microwave Sintering of Ceramics. Part I: Fundamental Aspects).” *Cerâmica* 53: 1–10.
- Merck. 2018. “Methylene Blue.” 85: 52342.
http://www.merckmillipore.com/PT/en/product/Methylene-blue-C.I.52015,MDA_CHEM-115943?ReferrerURL=https%3A%2F%2Fwww.google.pt%2F.
- Mezni, Amine et al. 2012. “Facile Synthesis of ZnO Nanocrystals in Polyol.” *Materials Letters* 86: 153–56.
- Módenes, A. N. et al. 2012. “Performance Evaluation of a Photo-Fenton Process Applied to Pollutant Removal from Textile Effluents in a Batch System.” *Journal of Environmental Management* 104: 1–8.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.03.032>.
- Moura, A. P. et al. 2010. “Structure and Growth Mechanism of CuO Plates Obtained by Microwave-Hydrothermal without Surfactants.” *Advanced Powder Technology* 21(2): 197–202.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.appt.2009.11.007>.
- Mourão, Henrique A.J.L., Vagner R. De Mendonça, Andréa R. Malagutti, and Caue Ribeiro. 2009. “Nanoestruturas Em Fotocatálise: Uma Revisão Sobre Estratégias de Síntese de Fotocatalisadores Em Escala Nanométrica.” *Química Nova* 32(8): 2181–90.
- Neto, N F Andrade et al. 2018. “Photocatalytic Properties under Sunlight of

- Heterostructures AgCl / CuO Obtained by Sonochemical Method.”
- . 2019. “Influence of PH on the Morphology and Photocatalytic Activity of CuO Obtained by the Sonochemical Method Using Different Surfactants.” *Ceramics International* 45(1): 651–58. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.224>.
- Pandoli, Omar et al. 2015. “Prototyping of Photocatalytic Microreactor and Testing of Photodegradation of Organic Dye.” *Química Nova* 38(6): 859–63.
- Properties, Electronic. 2010. “Quim. Nova,.” 33(4): 810–15.
- Siddiqui, Hafsa, M. S. Qureshi, and Fozia Z. Haque. 2014. “One-Step, Template-Free Hydrothermal Synthesis of CuO Tetrapods.” *Optik*.
- Silva, João Paulo Alves, Livia Melo Carneiro, and Inês Conceição Roberto. 2014. “Assessment of Advanced Oxidative Processes Based on Heterogeneous Catalysis as a Detoxification Method of Rice Straw Hemicellulose Hydrolysate and Their Effect on Ethanol Production by *Pichia Stipitis*.” *Biomass Conversion and Biorefinery* 4(3): 225–36.
- Tan, Li, Hongyi Gao, Radoelizo S Andriamitantsoa, and Bin-tao Hu. 2018. “Facial Fabrication of Hierarchical 3D Sisal-like CuO / ZnO Nanocomposite and Its Catalytic Properties.” *Chemical Physics Letters* 708(August): 77–80. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.08.011>.
- Tran, Thi Ha, and Viet Tuyen Nguyen. 2014. “Copper Oxide Nanomaterials Prepared by Solution Methods, Some Properties, and Potential Applications: A Brief Review.” *International Scholarly Research Notices* 2014(March): 1–14. <http://www.hindawi.com/journals/isrn/2014/856592/>.
- Volanti, Diogo P., Marcelo O. Orlandi, Juan Andrés, and Elson Longo. 2010. “Efficient Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of CuO Sea Urchin-like Architectures via a Mesoscale Self-Assembly.” *CrystEngComm* 12(6): 1696–99.
- VOLANTI, DIOGO PASCHOALINI. 2011. “Morfologias de Óxido de Cobre (II) Na Mesoescala: Síntese Hidrotérmica Assistida Por Micro-Ondas, Mecanismo de Crescimento e Atividade Catalítica Na Reação de Desidrogenação Desidrogenação Do Etanol.” (li): 1–133.
- Wang, Dagui et al. 2016. “The Preparation of M (M: Mn²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺)-Doped CuO Nanostructures via the Hydrothermal Method and Their Properties.” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 27(2): 2138–45.

- Wang, Yongqian et al. 2015. "Controllable Fabrication of Nanostructured Copper Compound on a Cu Substrate by a One-Step Route." *RSC Advances* 5(21): 16277–83.
- Xu, Linping et al. 2009. "Novel Urchin-like CuO Synthesized by a Facile Reflux Method with Efficient Olefin Epoxidation Catalytic Performance." *Chemistry of Materials* 21(7): 1253–59.
- Xu, Xiaoxue, Hong Yang, and Yinong Liu. 2012. "Self-Assembled Structures of CuO Primary Crystals Synthesized from Cu(CH₃COO)₂–NaOH Aqueous Systems." *CrystEngComm* 14(16): 5289. <http://xlink.rsc.org/?DOI=c2ce25420d>.
- Yan, Bing, Yongqian Wang, Tingting Jiang, and Xiuling Wu. 2016. "Fabrication of Snowflake-like CuO Nanostructure via Electrodeposition Method and Its Properties." *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 27(4): 4035–42.
- Yang, Mingqing, and Junhui He. 2011. "Fine Tuning of the Morphology of Copper Oxide Nanostructures and Their Application in Ambient Degradation of Methylene Blue." *Journal of Colloid and Interface Science* 355(1): 15–22. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2010.11.022>.
- Zhang, Qiaobao et al. 2014. "CuO Nanostructures: Synthesis, Characterization, Growth Mechanisms, Fundamental Properties, and Applications." *Progress in Materials Science* 60(1): 208–37. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.09.003>.