

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Centro de Desenvolvimento Tecnológico
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais



Dissertação

Avaliação da eficiência fotocatalítica do ZnO dopado com Cu em rodamina B.

Andriele Lange da Rosa

Pelotas, 2023

Andriele Lange da Rosa

Avaliação da eficiência fotocatalítica do ZnO dopado com Cu em rodamina B.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Centro de Desenvolvimento Tecnológico da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Cristiane Wienke Raubach
Coorientador: Prof. Dr. Tiago Moreno Volkmer

Pelotas, 2023

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação da Publicação

R788a Rosa, Andriele Lange da

Avaliação da eficiência fotocatalítica do ZnO dopado com Cu em rodamina B [recurso eletrônico] / Andriele Lange da Rosa ; Cristiane Wienke Raubach, orientadora ; Tiago Moreno Volkmer, coorientador. — Pelotas, 2023.

78 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2023.

1. ZnO. 2. Fotocatálise. 3. Dopagem. 4. ZnO-Cu. I. Raubach, Cristiane Wienke, orient. II. Volkmer, Tiago Moreno, coorient. III. Título.

CDD 620.11063

Elaborada por Simone Godinho Maisonave CRB: 10/1733

Andriele Lange da Rosa

Avaliação da eficiência fotocatalítica do ZnO dopado com Cu em rodamina B.

Dissertação aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: Quatro de dezembro de 2023

Banca Examinadora:

Composição da Banca Examinadora

Profa. Dra. Cristiane Wienke Raubach (orientadora)

Doutora em Ciência pela Universidade Federal de São Carlos.

Prof. Dr. Tiago Moreno Volkmer (Coorientador)

Doutor em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof. Dr. Matheus Zorzili Krolow

Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Pelotas.

Prof. Dr. César Antonio Oropesa Avellaneda

Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade de São Paulo.

Para meus pais, Antonio Elizeu Pinto da Rosa e Mari-
bel Cristina Lange da Rosa.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus por ter provido meios para que eu chegasse aqui, ter me dado forças para suportar todos os obstáculos e por me fazer seguir em frente.

Agradeço aos meus pais por estarem ao meu lado, me incentivando e apoiando durante toda essa caminhada.

Obrigada Isabele, Marcelo e Miguel por sempre me levarem pra casa, acreditarem, durante quase todo o mestrado, o que eu mais precisava era ir para casa.

Gustavo, meu amado namorado, obrigada por todo apoio, incentivo, ajuda e por ser esse grande exemplo que és para mim.

Meus queridos amigos Jordana, Paulo, Mariana, Francielen e Érika por me ouvirem nos infindáveis dias em que eu realmente não suportava mais nada. Vocês fizeram muita diferença.

Obrigada Cátia por toda ajuda e todos os esclarecimentos que prestaste durante esse período, pelas correções e tudo mais que fizeste por mim.

Agradeço ao professor Tiago, meu coorientador, por toda ajuda prestada e pela parceria nos trabalhos, eu sei foram muitas ideias de trabalho trocadas nesse último ano, mas foi muito bom trabalhar com novas ideias.

Obrigada Cristiane por ter aceito me orientar quando eu decidi retornar para o CCAF, eu realmente precisava de um orientador. Chegamos a mais uma defesa.

Agradeço aos colegas e professores de grupo que de alguma forma me ajudaram, desde as análises até o concerto de equipamentos necessários para o meu trabalho.

Agradeço a banca por ter aceito o convite, fico muito feliz que tenham aceito fazer parte dessa etapa tão importante da minha vida acadêmica.

Nossa maior fraqueza está em desistir. A maneira mais certa de ter sucesso é sempre tentar mais uma vez.

THOMAS EDISON

RESUMO

ROSA, Andriele Lange da. **Avaliação da eficiência fotocatalítica do ZnO dopado com Cu em rodamina B.**. Orientadora: Cristiane Wienke Raubach. 2023. 78 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2023.

A produção de diversas indústrias, como por exemplo, as de tecidos, tem aumentado nos últimos anos e cada vez mais a população mundial aumenta e com isso consome mais, como consequência, cada vez mais resíduos são gerados. Embora esses avanços sejam benéficos em alguns pontos para a população mundial, eles geram resíduos efluentes que acabam sendo descartados de modo incorreto. Os efluentes possuem compostos que podem chegar as fontes de água potável e gerar problemas a saúde pública. Diante disso, este trabalho foi desenvolvido de modo a criar uma alternativa para eliminar tais poluentes em meio aquoso através do processo de fotocatálise heterogênea, utilizando como catalisador o óxido de zinco (ZnO) dopado com cobre (Cu). A dopagem com Cu tende a aumentar a eficiência de fotocatálise, já que o ZnO puro apresenta o problema da recombinação de elétrons. O catalisador foi sintetizado pelo método hidrotérmico assistido por microondas, e passou por caracterizações como difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de ultravioleta visível, espectroscopia Raman, pH no ponto de carga zero, atividade antimicrobiana. O mesmo também foi aplicado em fotocatálise heterogênea, onde obteve resultados de descoloração total do corante rodamina B num período máximo de aproximadamente 60 min e mínimo de aproximadamente 30 min. O que leva a concluir que houve a melhora no processo de fotocatálise heterogênea de RhB, conforme imaginava-se que poderia ocorrer.

Palavras-chave: ZnO. Fotocatálise. Dopagem. ZnO-Cu.

ABSTRACT

ROSA, Andriele Lange da. **Evaluation of the photocatalytic efficiency of ZnO doped with Cu in rhodamine B.** Advisor: Cristiane Wienke Raubach. 2023. 78 f. Dissertation (Masters in Materials Engineering) – Technology Development Center, Federal University of Pelotas, Pelotas, 2023.

The production of various industries, such as textiles, has increased in recent years and, as a result, more waste is being generated, as new technologies are appearing more frequently and increasing the demand for production. Although these advances are beneficial in some aspects for the world's population, they generate effluent waste that ends up being disposed of incorrectly. These compounds can reach drinking water sources, which can cause serious public health problems. In view of this, this work was developed to create an alternative for eliminating such pollutants in aqueous media through the process of heterogeneous photocatalysis, using zinc oxide (ZnO) doped with copper (Cu) as a catalyst. Doping with Cu tends to increase the efficiency of photocatalysis since pure ZnO has the problem of electron recombination. The catalyst was synthesized using the microwave-assisted hydrothermal method and underwent characterizations such as X-ray diffraction, scanning electron microscopy, ultraviolet-visible spectroscopy, Raman spectroscopy, pH at the point of zero charge, and antimicrobial activity. It was also applied in heterogeneous photocatalysis, where it obtained results of total decolorization of the rhodamine B dye in a maximum period of approximately 60 min and a minimum of approximately 30 min. This leads to the conclusion that there was an improvement in the process of heterogeneous photocatalysis of RhB, as expected.

Keywords: ZnO. Photocatalysis. Doping. ZnO-Cu.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Efluentes contaminados por diferentes corantes industriais.	21
Figura 2	Estrutura molecular do corante rodamina B	22
Figura 3	Mecanismo físico-químico da reação de fotocatálise.	24
Figura 4	Bandas dos materiais (a) condutores , (b) semicondutores e (c) isolantes	26
Figura 5	<i>band gaps</i> de alguns materiais semicondutores	27
Figura 6	Estruturas cristalinas do ZnO. (1) Wurtzita hexagonal; (2) Blenda de zinco; (3) <i>Rock salt</i> /NaCl	28
Figura 7	a)Aparelho de microondas utilizado para síntese; b) Célula reacional que foi utilizada para síntese;	32
Figura 8	Esquema de comparação do aquecimento no método tradicional e no método que utiliza a irradiação de micro-ondas.	32
Figura 9	Fluxograma de síntese	35
Figura 10	Padrões de difração de raios-X das partículas de ZnO não dopado e com dopagens de Cu variando entre 0,5%, 1,0% e 1,5%	40
Figura 11	Imagen ampliada dos padrões de difração de raios-X das partículas de ZnO não dopado e com dopagens de Cu variando entre 0,5%, 1,0% e 1,5% sintetizadas por síntese HAM a 160°C por 30 minutos	41
Figura 12	a) Magnificação de 10000x. ZnO não dopado; b) Magnificação de 50000x. ZnO não dopado;c) Magnificação de 10000x. ZnO-Cu 0,5%; d) Magnificação de 50000x. ZnO-Cu 0,5%; e) Magnificação de 10000x. ZnO-Cu 1%; f) Magnificação de 50000x. ZnO-Cu 1%; g) Magnificação de 10000x. ZnO-Cu 1,5%; h) Magnificação de 50000x. ZnO-Cu 1,5%.	43
Figura 13	Espectro Raman das amostras de ZnO não dopadas e ZnO dopadas com 0,5; 1,0; e 1,5% de Cu.	44
Figura 14	<i>Band gaps</i> calculados. Em (a) ZnO não dopado; em (b) ZnO dopado com 0,5% de Cu; em (c) ZnO dopado com 1% de Cu; e em (d) ZnO dopado com 1,5% de Cu;	46
Figura 15	a) PCZ ZnO; b) PCZ ZnO-Cu 0,5%; c) PCZ ZnO-Cu 1,0%; d)PCZ ZnO-Cu 1,5%;	47
Figura 16	Descoloração de RhB, utilizando ZnO não dopado e ZnO dopado com 0,5; 1,0; e 1,5% de Cu, nos períodos de tempo de 15, 30, 45, 60, 75 e 90 minutos.	48
Figura 17	Fotocatálise heterogênea de RhB, utilizando ZnO não dopado e ZnO dopado com 0,5; 1,0; e 1,5% de Cu. Bem como fotólise da RhB.	49

Figura 18	Fotocatálise de RhB, utilizando ZnO não dopado, com e sem Al, EDTA e NP como sequestradores de espécies reativas.	51
Figura 19	Descoloração RhB utilizando ZnO dopado com 0,5% de Cu, com e sem os sequestradores de grupos reativos.	52
Figura 20	Descoloração RhB utilizando ZnO dopado com 1% de Cu, com e sem os sequestradores de grupos reativos.	53
Figura 21	Descoloração RhB utilizando ZnO dopado com 1,5% de Cu, com e sem os sequestradores de grupos reativos.	54
Figura 22	Fotocatálise heterogênea utilizando sequestrador de espécies ativas álcool isopropílico, para ZnO não dopado; dopado com 0,5% de Cu ; dopado com 1% de Cu ; dopado com 1,5% de Cu	55
Figura 23	Fotocatálise heterogênea utilizando sequestrador de espécies ativas EDTA, para ZnO não dopado; dopado com 0,5% de Cu ; dopado com 1% de Cu ; dopado com 1,5% de Cu	55
Figura 24	Fotocatálise heterogênea utilizando sequestrador de espécies ativas nitrato de prata, para ZnO não dopado; dopado com 0,5% de Cu ; dopado com 1% de Cu ; dopado com 1,5% de Cu	56
Figura 25	Fotocatálise da RhB, realizada utilizando ZnO não dopado, utilizando o material semicondutor que restou após a fotocatálise(reúso), bem como a fotólise da RhB.	57
Figura 26	da RhB, realizada utilizando ZnO dopado com 0,5% de Cu, utilizando o material semicondutor que restou após a fotocatálise(reúso), bem como a fotólise da RhB.	58
Figura 27	Fotocatálise da RhB, realizada utilizando ZnO dopado com 1% de Cu, utilizando o material semicondutor que restou após a fotocatálise(reúso), bem como a fotólise da RhB.	58
Figura 28	Fotocatálise da RhB, realizada utilizando ZnO dopado com 1,5% de Cu, utilizando o material semicondutor que restou após a fotocatálise(reúso), bem como a fotólise da RhB.	59
Figura 29	Concentração inibitória mínima de ZnO para <i>E.colli</i> e <i>S. aureus</i> a); Concentração inibitória mínima de ZnO para <i>P. aeruginosa</i> b)	77
Figura 30	Concentração inibitória mínima de ZnO para <i>P. aeruginosa</i>	77
Figura 31	Concentração bactericida mínima para <i>E. coli</i> e <i>S.aurus</i> a); Concentração bactericida mínima para <i>P. aeruginosa</i> b).	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Dados da ficha de informações de segurança de produtos químicos da RhB. Essa ficha é fornecida pela Sigma Aldrich	23
Tabela 2	Quantidade de reagentes utilizados nas sínteses de ZnO puro e dopado com 0,5%, 1% e 1,5% de Cu.	35
Tabela 3	Deslocamento dos picos de difração de raios-X localizados em (100), (002) e (101) das amostras de ZnO não dopado e dopado com 0,5%, 1% e 1,5% de Cu.	41
Tabela 4	Tamanho de cristalito.	42
Tabela 5	<i>Band gap</i> calculado para ZnO não dopado e para ZnO dopado com Cu nas porcentagens de 0,5%, 1% e 1,5%.	46
Tabela 6	Valores de pH _{PCZ} para o ZnO não dopado, ZnO dopado com 0,5% de Cu, ZnO dopado com 1% de Cu e ZnO dopado com 1,5% de Cu.	47
Tabela 7	Descoloração RhB.	49
Tabela 8	Descoloração RhB utilizando ZnO não dopado, com e sem os sequestradores de grupos reativos.	51
Tabela 9	Descoloração RhB utilizando ZnO dopado com 0,5% de Cu, com e sem sequestradores de grupos reativos.	52
Tabela 10	Descoloração RhB utilizando ZnO dopado com 1% de Cu, com e sem sequestradores de grupos reativos.	53
Tabela 11	Descoloração RhB utilizando ZnO dopado com 1,5% de Cu, com e sem sequestradores de grupos reativos.	54
Tabela 12	Descoloração RhB utilizando ZnO não dopado, utilizando o material semicondutor que restou após a fotocatálise(reúso), bem como a fotólise da RhB.	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AZO	Azóico
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
COT	Carbono orgânico Total
UV-VIS	Espectroscopia de Ultravioleta Visível
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
A.M.	Alaranjado de Metila
Rh-B	Rodamina-B
DRX	Difração de Raios X
POA	Processos Oxidativos Avançados
HAM	Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
STD	Sólidos Totais Dissolvidos
SST	Sólidos Suspensos Totais
MIC	Concentração inibitória Mínima do inglês <i>Minimum Inhibitory Concentration</i>
MBC	Concentração Bactericida Mínima do inglês <i>Minimum Bactericidal Concentration</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	19
2.1	Objetivo Geral	19
2.2	Objetivos Específicos	19
3	REVISÃO DA LITERATURA	20
3.1	Poluição ambiental	20
3.2	Corantes	20
3.2.1	Corantes AZO	21
3.3	Processos Oxidativos Avançados- POA	23
3.3.1	Fotocatálise Heterogênea	23
3.4	Semicondutor	26
3.5	ZnO	28
3.6	Dopagem	29
3.6.1	ZnO-Cu	30
3.7	Métodos de Síntese	30
3.7.1	Síntese Hidrotérmica Assistida por Microondas (HAM)	31
3.7.2	Verde	33
3.7.3	Sol gel	33
3.7.4	Precursores Polimericos ou Pechini	33
3.7.5	Combustão	33
3.7.6	Sonoquímica	34
4	METODOLOGIA	35
4.1	Síntese	35
4.2	Caracterizações	36
4.2.1	Difração de Raios-X (DRX)	36
4.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	37
4.2.3	Espectroscopia de Espalhamento Raman	37
4.2.4	Espectroscopia de Ultravioleta Visível (UV-VIS)	37
4.2.5	Ponto de carga zero(PCZ)	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1	Difração de Raios X(DRX)	40
5.1.1	Tamanho de cristalito	41
5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	42
5.3	Espectroscopia de Espalhamento Raman	44

5.4 Espectroscopia de Ultravioleta Visível (UV-VIS)	45
5.5 PH no Ponto de Carga Zero (PCZ)	46
5.6 Fotocatálise Heterogênea	48
5.6.1 Sequestradores	50
5.6.2 Reúso	56
6 CONCLUSÃO	60
REFERÊNCIAS	61
ANEXO A ENSAIO ANTIMICROBIANO	76
A.1 Minimum Inhibitory Concentration (MIC)	76
A.2 Minimum Bactericidal Concentration (MBC)	76
A.3 Resultados para MIC e para MBC	77

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, nosso planeta sofre com a poluição em diversas áreas, entre elas, destaca-se a poluição da água potável ou água residual por meio do descarte inadequado de pesticidas, fármacos (AKKARI et al., 2018; NEMIWAL; ZHANG; KUMAR, 2021; KUMAR et al., 2021), corantes (TAHIR et al., 2017; NEMIWAL; ZHANG; KUMAR, 2021) embalagens de alimentos, cosméticos, artigos esportivos, (TAHIR et al., 2017), entre outros poluentes de origem industrial ou gerados pela urbanização acelerada (NEMIWAL; ZHANG; KUMAR, 2021; TAHIR; ALI; RIZWAN, 2019). Esse fato gera preocupação com relação à saúde pública ao redor do planeta (AKKARI et al., 2018).

Indústrias como a têxtil, de fabricação de papel, impressão, curtumes, polímeros, cosméticos e tinturarias são grandes geradoras de resíduos, os quais são diferentes fontes de poluição de águas subterrâneas e superficiais (EBRAHIMI et al., 2019). A contaminação ambiental substancial é um tipo de contaminação que se dá pela presença de corantes orgânicos nos resíduos industriais (RAFIQ et al., 2021).

A cada dia são introduzidos novos corantes na indústria, sendo eles, dotados de propriedades avançadas e de maior capacidade de permanência. Eles apresentam resistência à degradação química e a agentes biológicos (EBRAHIMI et al., 2019). Quase sete toneladas de diversos corantes são gerados anualmente, apenas 12% desse total é corretamente descartado, aproximadamente 20% desse total é descartado em água potável (TAHIR et al., 2017).

Corantes são compostos que possuem fraca biodegradação na natureza (NEMIWAL; ZHANG; KUMAR, 2021), esses poluentes possuem elevada toxicidade mesmo em baixas concentrações (EBRAHIMI et al., 2019; NEMIWAL; ZHANG; KUMAR, 2021; TAHIR et al., 2017). Águas residuais contaminadas por poluentes orgânicos e inorgânicos como os corantes, (NEMIWAL; ZHANG; KUMAR, 2021) podem ter alterações em características físicas do mundo aquático através da alteração de cor, turbidez temperatura, ruído, entre outros (TAHIR et al., 2017), podem gerar diversos problemas, afetando a saúde de plantas, animais e seres humanos, podendo vir a gerar mutações e doenças (EBRAHIMI et al., 2019; NEMIWAL; ZHANG; KUMAR, 2021; TAHIR et al., 2017).

Podem ser gerados subprodutos provenientes dos corantes, perigosos por hidrólise, oxidação ou reações químicas restantes na fase de esgoto (TAHIR et al., 2017).

Os métodos para tratar efluentes industriais nos quais estão presentes corantes são diversos, dentre eles podemos destacar métodos biológicos (PUNZI et al., 2015), processos sonocatalisadores (PIRHASHEMI; HABIBI-YANGJEH, 2017), flocação (RODRIGUES; MADEIRA; BOAVENTURA, 2013), coagulação (EBRAHIMI et al., 2019), sendo que nesses processos podem ser usados adsorventes sintéticos ou naturais (EBRAHIMI et al., 2019), bem como processos oxidativos avançados (POA) (AKKARI et al., 2018), entre outros.

Os POA estão entre os métodos considerados eficientes no que se refere a retirada de poluentes da água, esses processos são realizados através da oxidação, onde, ocorrem reações com radicais hidroxila. Processos como a ozonização, Fenton, foto-Fenton e fotocatálise heterogênea estão incluídos nos POA, sendo que nesses processos são necessários semicondutores fotocatalíticos (AKKARI et al., 2018).

No processo de fotocatálise heterogênea um material semicondutor funciona como catalisador. Quando esse semicondutor está numa solução heterogênea com o poluente em questão (podendo ser um corante, um efluente contaminado com fármacos ou outros tipos de efluente) ele é ativado pela radiação ultravioleta, visível ou infravermelho gerando pares elétron-buraco, que são fundamentais para a geração de radicais que têm elevado poder oxidativo (capazes de gerar reações de oxidação, capazes de degradar o poluente em questão) e por isso são utilizados no processo fotocatalítico (SOUZA et al., 2018; GIRALDI et al., 2016; ÜCKER et al., 2022). Os semicondutores mais comumente utilizados são o dióxido de titânio (TiO_2) e o óxido de zinco (ZnO) (SOUZA et al., 2018; GIRALDI et al., 2016), mas outros semicondutores também podem ser utilizados como catalisadores do processo fotocatalítico de degradação de poluentes (SHARMA et al., 2022).

Recentemente vem sendo realizadas diversas pesquisas visando ampliar a abrangência de região da luz visível pelo ZnO , bem como a promoção da separação eficiente de cargas desse material (MUGUNTHAN; SAIDUTTA; JAGADEESHBABU, 2019). O *band gap* do ZnO varia em torno de 3,2 à 3,37 eV (MALEKI et al., 2020; SANAKOU-SAR et al., 2022; RAIZADA et al., 2020), sendo assim, dopar esse material com outros materiais que apresentem valor mais baixo de *band gap*, é interessante, pois, possivelmente isso possibilite baixar o valor de *band gap* do ZnO , podendo ampliar sua faixa de absorção de radiação e assim melhorando suas propriedades fotocatalíticas (TAHIR; ALI; RIZWAN, 2019).

Podem ser utilizados diversos métodos de síntese para obter o ZnO , como hidrotérmico assistido por micro-ondas (HAM) (CHANDEKAR et al., 2020; VITTAL; HO, 2017), combustão (CHANDEKAR et al., 2020), síntese verde (HOSEINPOUR et al., 2017), Sol-gel, irradiação de micro-ondas, pirólise química, decomposição térmica de

precursores (KUMAR et al., 2021; WELDEGEBRIEAL, 2020), entre outros.

O método de síntese HAM, envolve poucas etapas se comparado a outros métodos, também vale ressaltar que é um método de rápida e fácil execução (BASNET; CHATTERJEE, 2020). Essa síntese permite controlar a morfologia do ZnO, de acordo com a necessidade apresentada (VITTAL; HO, 2017). Também vale ressaltar que é possível realizar de maneira simples e rápida a dopagem do ZnO através desse método (NEMIWAL; ZHANG; KUMAR, 2021).

Sendo assim, o objetivo deste trabalho é produzir ZnO através de síntese HAM, dopar esse material com cobre (Cu), com o intuito de aumentar a faixa de absorção de radiação e, assim, melhorar a atividade photocatalítica desse óxido na degradação de corantes industriais, através de uma técnica de descontaminação ambiental que utiliza uma fonte renovável e limpa de energia.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é produzir ZnO dopado com Cu para aplicação em processo photocatalítico de decomposição de rodamina B.

2.2 Objetivos Específicos

Sintetizar o ZnO dopado com Cu po síntese HAM;

Caracterizar e avaliar propriedades físicas e químicas do material por diferentes técnicas;

Aplicar o ZnO dopado com Cu sintetizado em processos de degradação de rodamina B;

Comparar os resultados com outros trabalhos relacionados na literatura.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Poluição ambiental

Diversos poluentes tanto orgânicos quanto inorgânicos são responsáveis pela poluição do sistema hídrico (ADHIKARI; KIM, 2020). Estima-se que águas residuais provenientes de indústrias de tingimento e de impressão são responsáveis por cerca de 90% dos lançamentos de águas residuais em correntes principais, que são aquelas que desembocam em afluentes (ADHIKARI; KIM, 2020; HOSSIENZADEH et al., 2019). Devido a essa questão, diversos meios de remediação ambiental vem sendo desenvolvidos. Na indústria têxtil, por exemplo, algo entre 10 e 15% dos corantes que não se fixam no processo de tingimento, são lançados sem tratamento em afluentes (ADHIKARI; KIM, 2020). A descarga destes efluentes no reservatório aquático afeta sua demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), sólidos totais dissolvidos (STD), sólidos suspensos totais (SST) e pH (ISLAM et al., 2023).

3.2 Corantes

Os corantes são substâncias químicas complexas, que possuem centros cromóforos. Esses centros cromóforos das substâncias são formados por vários grupos funcionais diferentes, podendo ser grupos azo, polimetino, antraquinona, cumarino, xanteno, nitro, nitroso, arilmetano, entre outros. Os corantes ainda podem ser classificados como aniónicos ou catiônicos (ZANONI; YAMANAKA, 2016). Os corantes catiônicos são aqueles que possuem um grupo funcional catiônico que pode se dissolver em íons carregados positivamente em uma solução aquosa, nesse tipo de corante. Esses corantes também são chamados de corantes básicos (SANAKOUSAR et al., 2022), enquanto os corantes aniónicos são chamados de corantes ácidos e constituem a maior parcela existente dos corantes diretos (BENKHAYA; M'RABET; EL HARFI, 2020). Cada vez mais, o aumento de corantes orgânicos (ACEDO-MENDOZA et al., 2020; ZHANG et al., 2020) e inorgânicos (ZHANG et al., 2020) nas águas residuais vem sendo um problema em nosso planeta. Um exemplo de indústria causadora dessa

poluição é a têxtil, visto que, águas de tratamentos têxteis e tingimento estão entre as mais perigosas para a vida tanto humana quanto das diversas espécies que tem alguma forma de contato com essas águas (ACEDO-MENDOZA et al., 2020; ZHANG et al., 2020) . Entre os corantes mais utilizados na indústria, destacam-se o amarelo tartrazina, o azul de metileno, alaranjado de metila, violeta cristal, rodamina B, entre outros (SILVA NETO; SOUZA; ALMEIDA, 2020; SANAKOUSAR et al., 2022). Na Figura 1 podem ser observados alguns efluentes contaminados por diferentes corantes industriais.



Figura 1 – Efluentes contaminados por diferentes corantes industriais.
Fonte: Adaptado de (SEMENSATO et al., 2022)

Os diversos anéis aromáticos presentes nos corantes são responsáveis por dificultar a remoção desses contaminantes do meio ambiente (ACEDO-MENDOZA et al., 2020; AFTAB et al., 2011). Outro problema causado por esses corantes dissolvidos na água é que eles impedem o desenvolvimento de espécies aquáticas devido ao fato de que eles absorvem a luz solar (ACEDO-MENDOZA et al., 2020).

3.2.1 Corantes AZO

Os corantes azóicos (AZO) são uma classe antiga de corantes que se caracterizam por apresentar no mínimo um grupo $-N=N-$ em seu cromóforo, esses grupos costumam ser ligados a estruturas cílicas ou aromáticas. Esses corantes são empregados no tingimento de diversos tipos de fibras, como as proteicas, as celulósicas e diversos tipos de fibras sintéticas (SELVARAJ et al., 2021; SILVA et al., 2022; SANTOS, 2021; SANAKOUSAR et al., 2022). É reportado na literatura que os corantes do tipo AZO apresentam elevada toxicidade, elementos inibidores de sínteses de proteínas, DNA e RNA, bem como propriedades cancerígenas (SELVARAJ et al., 2021; MANKES; SILVER, 2016). Esse tipo de corante é estável diante de alguns processos de degradação e é persistente no meio ambiente devido ao fato de serem compostos recalcitrantes (compostos que não são biodegradáveis, e por isso não se decompõe na natureza),

isso tem como consequência a contribuição para o efeito de bioacumulação (processo onde um organismo absorve produtos químicos, isso devido a exposição direta desses organismos a um meio contaminado) na cadeia alimentar (MANIKES; SILVER, 2016; SELVARAJ et al., 2021). A biodegradabilidade dos corantes AZO é baixa e eles podem vir a formar, em contato produtos mais tóxicos que o próprio corante, dependendo dos compostos presentes onde eles forem descartados (SILVA et al., 2022)

3.2.1.1 Rodamina B

O corante rodamina B (RhB) é um dos corantes azoicos existentes (AL-GHEETHI et al., 2022), a RhB pertence à classe dos xantenos (GOLIN et al., 2022), ele é amplamente utilizado na indústria têxtil, de fogos de artifício, fabricação de canetas esferográficas, entre outros. Essa ampla utilização se dá por diversos fatores, entre os quais se destaca a elevada estabilidade da RhB. Entretanto, não é biodegradável e além disso é um dos corantes de toxicidade mais elevada que se utiliza na indústria (AL-GHEETHI et al., 2022). A RhB têm elevada toxicidade, podendo vir a causar diversas doenças nos seres humanos (AL-GHEETHI et al., 2022). trata-se de um corante carcinogênico, neurotóxico e que pode causar diversos problemas como infecção ocular e do trato respiratório, irritação da pele, do trato gastrointestinal, dentre outros. O uso a longo prazo desse corante é tóxico por inalação e ingestão e causa danos ao fígado e à tireoide, além de irritar olhos e pele (AL-GHEETHI et al., 2022; BHAT et al., 2020).

Na Figura 2 pode ser observada a estrutura do corante rodamina B (WAGHCHAURE; ADOLE; JAGDALE, 2022)

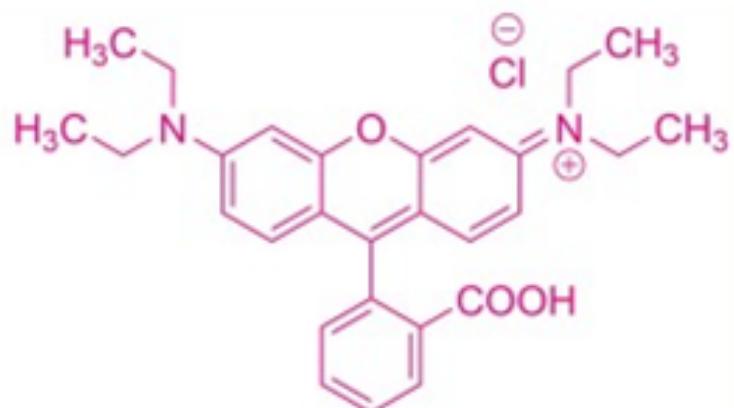


Figura 2 – Estrutura molecular do corante rodamina B

Fonte: Adaptado de (WAGHCHAURE; ADOLE; JAGDALE, 2022)

A tabela 1 mostra alguns dados retirados da ficha de informações da RhB.

Tabela 1 – Dados da ficha de informações de segurança de produtos químicos da RhB. Essa ficha é fornecida pela Sigma Aldrich

Nome do produto	Rodamina B
Abreviatura do nome do produto	RhB
Fórmula do produto	C ₂₈ H ₃₁ CIN ₂ O ₃
Peso molecular	479.01 g/mol
Toxicidade por ingestão	aguda
Toxicidade ocular	aguda
Toxicidade para ambiente aquático	aguda

Mede-se a fluorescência de amostras de rodamina B utilizando um espectrofotômetro e uma faixa máxima de absorção de 554nm, esse processo de medição é realizado para que se possa averiguar se houve ou não a descoloração desse corante (ADHIKARI; KIM, 2020).

3.3 Processos Oxidativos Avançados- POA

Ao longo dos anos, vem sendo desenvolvida uma série de estudos a respeito do tratamento de efluentes por meio de Processos Oxidativos Avançados (POA). O processo de degradação por meio dos POAs se dá através da ação do radical hidroxila (HO^{*}). Essa degradação ocorre parcial ou totalmente, transformando os poluentes em espécies de fácil degradação por tecnologias comuns, podendo ser substâncias menos tóxicas, ou mais simples como o dióxido de carbono, água ou ânions inorgânicos. Lembrando que, em casos menos comuns, os produtos da degradação de uma espécie por POA podem ser mais tóxicos que a espécie original. (ARAÚJO et al., 2016).

3.3.1 Fotocatálise Heterogênea

Na década de setenta começaram a ser produzidas células fotoeletroquímicas com custo reduzido, e que tinham como objetivo transformar energia solar em energia química. Foi nesse período e contexto que se originou o processo de fotocatálise heterogênea.

A oxidação da água, promovida por TiO₂, foi descrita por Fujishima e Honda em 1972. Nesse trabalho, o TiO₂ foi irradiado numa célula fotoelétricoquímica e gerou hidrogênio e oxigênio (MARQUES; STUMBO; CANELA, 2017).

A fotocatálise heterogênea é um tipo de catálise fotoquímica que pode ser utilizado para degradação de poluentes presentes em esgoto e águas residuais (FATIMAH et al., 2021; KHAN; PATHAK, 2020). As reações fotoquímicas são geradas pela radiação visível, ultravioleta ou infravermelho, sendo aceleradas pela presença

de um catalisador sólido. Os semicondutores como TiO_2 , ZnO , CdS , ZnS , WO_3 , FeO_3 possuem estrutura eletrônica que favorece tal processo. O processo de fotocatálise heterogênea ocorre através da absorção de um fóton pela partícula do semicondutor, tendo esse fóton uma energia igual ou superior a do *band gap* do semicondutor. Com isso forma-se um par elétron buraco, através da promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução do semicondutor (LIZ, 2013). Diversos fatores podem influenciar no processo fotocatalítico, entre eles estão a forma de uso e a concentração do catalisador e do corante, o pH da solução, entre outros (FUKURO; OKUSE, 2018).

O mecanismo físico químico da reação de fotocatálise pode ser observado na Figura 3.

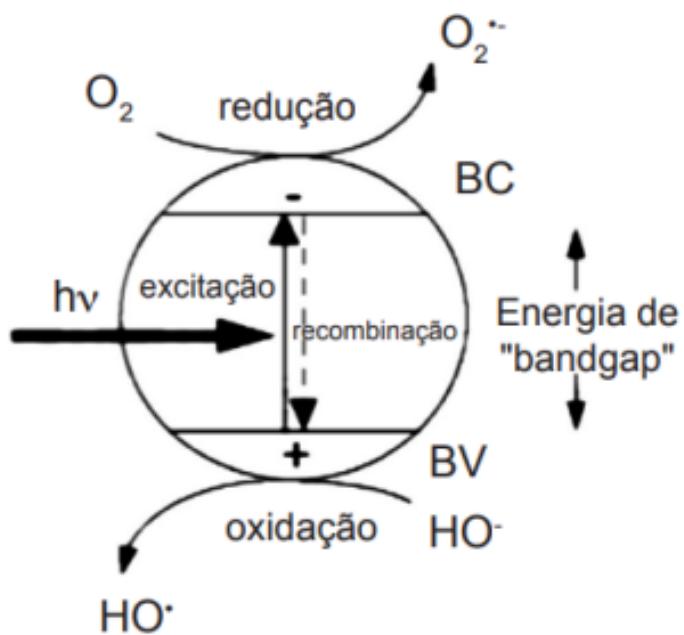


Figura 3 – Mecanismo físico-químico da reação de fotocatálise.

Fonte: (NOGUEIRA; JARDIM, 1998)

A degradação fotocatalítica vem se apresentando como um método de comprovada eficácia na degradação de poluentes orgânicos (QI et al., 2022), corantes como a rodamina-B (LEICHTWEIS et al., 2020; REIS DARCIE et al., 2021), azul de tripan (KATHIRESAN et al., 2021); azul de metileno (FUKURO; OKUSE, 2018; ACEDO-MENDOZA et al., 2020) , alaranjado de metila (ACEDO-MENDOZA et al., 2020; LAHMAR et al., 2020; NASROLLAHZADEH et al., 2018), violeta de metila (FATIMAH et al., 2021, 2022; ALSHAMRI et al., 2021), vermelho congo (PASCARIU et al., 2019), amarelo tartrazina (ZHANG et al., 2020; KAYA; CETINKAYA; OZKAN, 2021; CHUKWUEMEKA-OKORIE et al., 2021), entre diversos outros, fazem parte dos poluentes que podem ser degradados.

Outra aplicabilidade dessa técnica ocorre na degradação de fármacos como por exemplo o ibuprofeno que é um anti-inflamatório não esteroidal (AINE) que é utilizado em dosagens de 600 até 1200 mg/dia das quais aproximadamente 15% são excretadas através da urina humana, pois não ocorre em nosso organismo a hidrólise completa do medicamento (SRUTHI; JANANI; KHAN, 2021) e na degradação de hormônios como 17β -estradiol (E2) e 17α -etinilestradiol (EE2), os quais, mesmo em concentrações baixas, causam alterações no funcionamento normal do sistema endócrino, devido a elevada afinidade para o receptor estrogênio (ER) (KIBAMBE et al., 2020). A fotocatálise heterogênea também se mostra eficiente na degradação de agrotóxicos (KHAN; PATHAK, 2020; LIMA, 2019), os quais tiveram seu uso aumentado após a Segunda Guerra Mundial. Embora na atualidade seja necessário o uso desses defensivos para eliminar diversas pragas das lavouras e assim obter maior produtividade de alimentos, os agrotóxicos usados em excesso são responsáveis por contaminar água, solo, plantas, ar e animais, trazendo assim diversos problemas para o meio ambiente (LIMA, 2019).

Ao decorrer da última década, vem sendo dada grande atenção aos catalisadores heterogêneos, visto que, eles apresentam vantagens em relação à métodos como ozonização, adsorção e oxidação química, por exemplo. Vale salientar que nesse processo podem ser usados variados semicondutores metálicos dióxido de zircônio(ZrO_2), dióxido de estanho (SnO_2) (FATIMAH et al., 2021), dióxido de titânio (TiO_2) (FATIMAH et al., 2021; THANG et al., 2021), Nb_2O_5 pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) (ÜCKER et al., 2021), óxido de zinco (ZnO) (FATIMAH et al., 2021), óxido de molibdênio (MoO_3) (ADHIKARI; KIM, 2020), sulfetos como o disulfeto de ferro (FeS_2) (MUTALIK et al., 2020), sulfeto de cobre (CuS) (ZHU et al., 2020), dissulfato de molibdênio (MoS_2) (SCHNEIDER et al., 2021). Esses materiais semicondutores apresentam-se como fotocatalisadores eficientes quando irradiados por radiação UV. Ocorrem reações não-seletivas de radicais livres nesse processo (LANG; CHEN; ZHAO, 2014).

3.4 Semicondutor

A resistividade de um material é um ponto importante para que ele seja classificado como um semicondutor, sendo que o semicondutor apresenta, geralmente, resistividade elétrica entre 10^{-4} e 10^7 ohm.m, em temperatura ambiente (BUENO et al., 2019). A condutividade num sólido é dada pela mobilidade dos portadores de carga, como resposta a um campo elétrico aplicado a esse material. No caso dos semicondutores, a energia desse campo deve ser suficiente para que os elétrons possam saltar da banda de valência para a banda de condução do semicondutor (BUENO et al., 2019).

Na Figura 4 podem ser verificadas as bandas apresentadas pelos materiais condutores, semicondutores e isolantes:

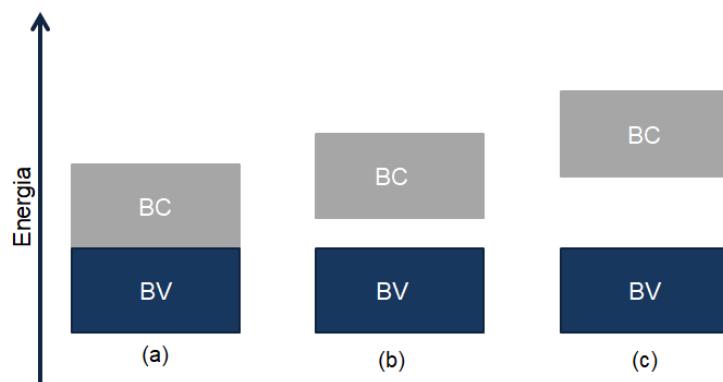


Figura 4 – Bandas dos materiais (a) condutores , (b) semicondutores e (c) isolantes

Fonte: Adaptado de (BUENO et al., 2019)

O modo como os materiais são classificados de acordo com suas bandas de valência, banda de condução e seu *band gap* (banda vazia) se explica porque quanto maior for o espaçamento entre as bandas de um material, menor será sua condutividade elétrica, e portanto maior a energia que ele irá necessitar receber para que seus elétrons sejam excitados a ponto de passar da banda de valência para a banda de condução (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2002).

Na Figura 5 podem ser observados os *band gaps* de alguns materiais semicondutores.

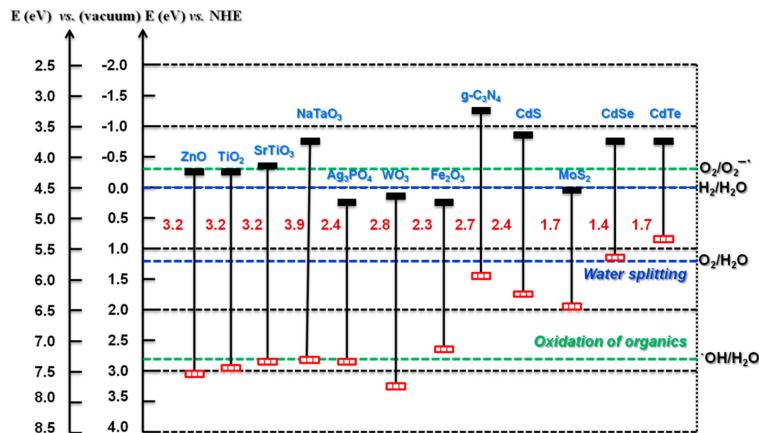


Figura 5 – *band gaps* de alguns materiais semicondutores

Fonte: Adaptado de (KUMAR; KARTHIKEYAN; LEE, 2018)

Nos materiais condutores, como por exemplo, em alguns metais, existe um só elétron na banda de valência (o cobre é um exemplo). O subnível s pode acomodar 2 elétrons em sua banda de valência, então, ocorrem os estados vazios nesses materiais, e torna-se mais fácil para os elétrons migrarem de posição entre as bandas.

Também pode-se justificar a condutividade de materiais isolantes, semicondutores e condutores através dos modelos de ligação atômica que cada um deles apresenta. No caso de materiais isolantes, as ligações apresentadas são do tipo iônica ou ligações fortemente covalentes, sendo assim, os elétrons desses materiais são fortemente ligados ou também, compartilhados entre átomos individuais, ou seja, esses átomos estão fixos, assim, é difícil que eles passem da banda de valência para a banda de condução. Enquanto nos materiais semicondutores, ocorrem ligações covalentes ou predominantemente covalentes, sendo assim, fica mais fácil um elétron ser removido da banda de valência e chegar a banda de condução, já que não há ligações tão fortes que possam impedir que ocorra esse movimento dentro do cristal (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2002).

Os semicondutores podem ser considerados a base de muitas tecnologias vitais, como por exemplo, computação, comunicações, optoeletrônica detecção eletrônica (CHAVES et al., 2020), lasers ópticos (STAROBOR et al., 2023), células solares sensibilizadas por corante (MOHARAM et al., 2021; VITTAL; HO, 2017) fotocatálise (VINAYAGAM et al., 2021; TAHIR et al., 2017), transistores (DONG et al., 2019) diodos (SOUTO; LEIJNSE; SCHRADE, 2022), capacitores (JEONG et al., 2019), sensores de gás (WITKIEWICZ; JASEK; GRABKA, 2023) entre outros. Acredita-se que a tecnologia moderna dos semicondutores se originou na invenção do transistor de ponto de contato, no ano de 1947. Tal invenção abriu caminho para diversas outras que são amplamente utilizadas pela sociedade atual. Vale ressaltar que o *band gap* (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2002) é uma propriedade utilizada para determinar propriedades ópticas e elétricas dos semicondutores e assim definir para quais aplicações cada

semicondutor é mais apropriado, de modo a otimizar seu uso (CHAVES et al., 2020).

3.5 ZnO

O ZnO é um material semicondutor do tipo n (DHIMAN et al., 2022), que apresenta boa mobilidade de elétrons (KATE et al., 2021; ESGIN; CAGLAR; CAGLAR, 2022). Esse material pode ter modificações em sua morfologia de acordo com os precursores, tempo e método de síntese, entre outras variáveis (ZHU; LI; ZENG, 2018).

Propriedades fotoquímicas antifúngicas, antimicrobianas, de filtro UV e catalisadoras, entre outras, vêm despertando cada vez mais interesse em nanopartículas de ZnO (KALPANA; DEVI RAJESWARI, 2018), também se destacam suas propriedades photocatalíticas, sensoriamento químico, biosensor, físicas (BHARAT et al., 2019), sua viabilidade optoeletrônica, químicas (BHARAT et al., 2019; MERAT; MENEZES; SILVA, 2020), mecânicas, magnéticas, entre outras (MERAT; MENEZES; SILVA, 2020).

A versatilidade de aplicações do ZnO faz com que esse material seja amplamente estudado. Esse material possui características semelhantes às do TiO₂. Por isso, esse material vem sendo bastante utilizado na indústria (RUAS, 2018).

No que se refere a estrutura cristalina, pode-se obter três diferentes tipos, sendo eles wurtzita hexagonal (SUJINNAPRAM; WONGRERKDEE, 2023), cúbica do tipo blendas de zinco ou cúbica do tipo NaCl (ZARHRI et al., 2022), sendo a estrutura do tipo wurtzita hexagonal a mais favorável ao processo de fotocatálise, segundo a literatura. O *band gap* do ZnO é uma característica que o assemelha ao TiO₂, sendo algo em torno de 3,20 eV à 3,37 eV (RAIZADA et al., 2020; SANAKOUSAR et al., 2022; MALEKI et al., 2020; DIHOM et al., 2022).

Na Figura 6, podem ser verificadas as possíveis estruturas cristalinas apresentadas pelo ZnO.

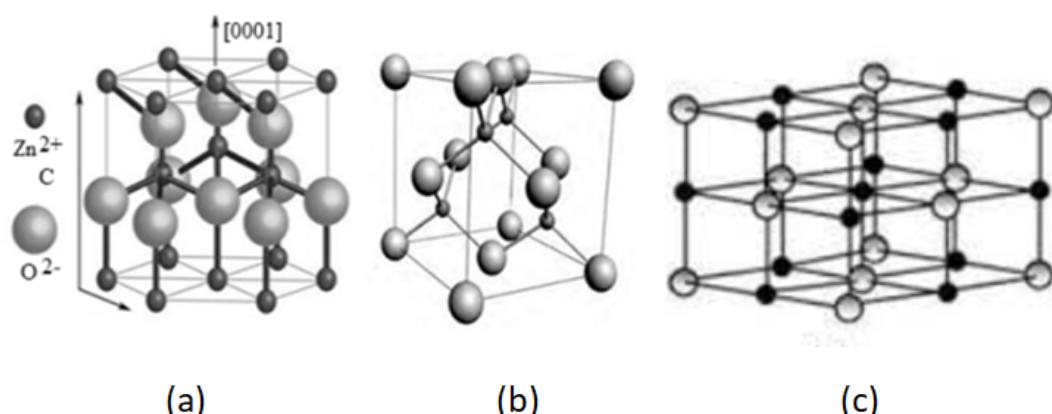


Figura 6 – Estruturas cristalinas do ZnO. (1) Wurtzita hexagonal; (2) Blenda de zinco; (3) *Rock salt/NaCl*.

Fonte: Adaptado de (ROMEIRO et al., 2014)

Também vale ressaltar a vasta gama de possibilidades que o ZnO apresenta no que se refere à morfologia (AHMED et al., 2022), sendo que esse parâmetro, assim como o tamanho e o formato das partículas, entre outros, pode afetar os resultados de um processo photocatalítico (SANAKOUSAR et al., 2022).

3.6 Dopagem

O processo de dopagem de um semicondutor consiste na introdução de uma pequena quantidade de "impurezas" dentro da rede cristalina do material. Esse procedimento vem sendo utilizado para alterar diversas propriedades dos semicondutores, para que seja possível adequar esses materiais às suas necessidades de aplicação (SILVA et al., 2010). Já é reportado pela literatura o aumento da atividade photocatalítica do ZnO, quando acoplado com diversos outros materiais. Podem ser citados: TiO₂, CeO₂, SnO₂, WO₃ (BHARAT et al., 2019), Fe, Mn, Co, Cu, Ce, Bi, Ag, Eu, Al, Mg (SANAKOUSAR et al., 2022), entre outros.

Através do processo de dopagem de nanopartículas de ZnO, pode-se melhorar características do material, entre as quais podemos citar as características photocatalíticas, optoeletrônicas, de sensoriamento de gás (BHARAT et al., 2019).

O processo de dopagem pode afetar a energia de *band gap* do material, no caso do ZnO possuir *band gap* na faixa dos 3,2 eV à 3,37 eV (MALEKI et al., 2020; SANAKOUSAR et al., 2022).

A rápida recombinação do par elétron buraco dificulta a atividade photocatalítica, bem como a aglomeração e a baixa dispersão do ZnO. Para minimizar esses problemas, pode-se realizar mudanças na estrutura do ZnO utilizando modificadores de superfície, materiais dopantes, ligantes orgânicos ou surfactantes. Mudanças na energia de *band gap* são realizadas através da dopagem das nanopartículas do semicondutor, essas mudanças causam deslocamento da banda de absorção para a região do visível (MALEKI et al., 2020; SANAKOUSAR et al., 2022). A diminuição do tamanho de partícula, bem como o aumento da área superficial do material vem se mostrando eficientes para as aplicações photocatalíticas do ZnO puro e do ZnO dopado (SANAKOUSAR et al., 2022).

A dopagem do ZnO de estrutura cristalina do tipo hexagonal wurtzita com Cu apresenta notável atividade photocatalítica (KARTHIK et al., 2022; ALATAWI et al., 2021), que ocorre diminuição do *band gap*, o que é favorável ao processo de fotocatálise, também são gerados defeitos de superfície devido a dopagem, os quais servem como locais favoráveis a captura de lacunas ou elétrons, e que assim, reduzem a recombinação de elétrons (KARTHIK et al., 2022), é interessante destacar que a estrutura cristalina do tipo hexagonal wurtzita é a que apresenta melhores resultados em fotocatálise, segundo a literatura, posto que o crescimento preferencial no plano {101} é o

mais acentuado nesse tipo de estrutura e esse plano expõe os oxigênios, o que, por sua vez, facilita as reações na fotocatálise (WEERATHUNGA et al., 2022; SANAKOUSAR et al., 2022). Vale ressaltar que ocorre ganho na porcentagem de degradação de corantes realizando a dopagem do ZnO com o Cu, além da diminuição do tempo necessário para que essa degradação ocorra (KARTHIK et al., 2022; ALATAWI et al., 2021).

3.6.1 ZnO-Cu

O ZnO dopado com cobre pode ter diversas aplicações, devido a fatores como sua capacidade fotocatalítica a qual faz com que esse material tenha resultados interessantes em fotocatálise e como fotoanodo em células solares sensibilizadas por corante (DAS; WARY; NAIR, 2020).

Ocorre uma diminuição no valor do *band gap* do ZnO quando ele é dopado com Cu principalmente pelo fato de íons Cu²⁺ de menor raio atômico substituírem íons Zn²⁺ de raio maior na estrutura cristalina do ZnO (RABBANI et al., 2021).

A dopagem com cobre inibe consideravelmente o processo de recombinação dos elétrons de ZnO, além de os materiais dopantes para o ZnO serem responsáveis por colocar esse material na faixa de absorção da luz visível, o que torna o processo de fotocatálise mais eficiente (ALATAWI et al., 2021; MEDINA-RAMÍREZ et al., 2022).

Também é interessante ressaltar que a dopagem com cobre tende a não alterar a estrutura cristalina do ZnO de um modo que mude o sentido de crescimento preferencial desse material {101} (ALATAWI et al., 2021), o que é favorável numa aplicação fotocatalítica, onde se busca a estrutura cristalina do tipo hexagonal wurtzita, a qual possui características favoráveis ao processo de fotocatálise (WEERATHUNGA et al., 2022; SANAKOUSAR et al., 2022). Dentre as diversas vantagens que são apresentadas pela dopagem com cobre, é interessante salientar que esse material além de não tóxico é abundante em nosso planeta. Sendo assim, é de grande interesse dopar o ZnO com o cobre, pois esses materiais trabalhando juntamente reúnem diversos pontos favoráveis a sua aplicação em fotocatálise (MEDINA-RAMÍREZ et al., 2022).

3.7 Métodos de Síntese

Os métodos que podem ser utilizados para a obtenção de ZnO são físico, químico, biológico e híbrido, sendo que existem diversas subdivisões dentro de cada uma dessas espécies de síntese (WELDEGEBRIEAL, 2020). Os métodos de síntese de ZnO encontrados na literatura são: Sol-gel, irradiação de micro-ondas, pirólise química, decomposição térmica de precursores (KUMAR et al., 2021; WELDEGEBRIEAL, 2020), aspersão de solução em chama (TROMMER, 2011), microemulsão (WELDEGEBRIEAL, 2020), electrospinning (DI MAURO et al., 2017), combustão (CHANDE-

KAR et al., 2020), solvotérmico (MAO et al., 2019), hidrotérmico assistido por micro-ondas, (STRACHOWSKI et al., 2022; AHMAD et al., 2022), fotoquímico (VISHNUKUMAR et al., 2018), evaporação reativa (MA et al., 2022); biosíntese (WELDEGEBRE-EAL, 2020); síntese verde (HOSEINPOUR et al., 2017); hidrotermal (EBRAHIMI et al., 2019; LE; AHMADIPOUR; PUNG, 2020), deposição química de vapor e eletroquímica (LE; AHMADIPOUR; PUNG, 2020), entre outros.

Diversas propriedades do ZnO podem ser alteradas de acordo com o método de síntese utilizado para sua obtenção, dentre as quais podemos citar a cristalinidade, a morfologia de superfície, propriedade piezoelétrica (KALPANA; DEVI RAJESWARI, 2018), morfologia de partícula (ZHU; LI; ZENG, 2018). Outras variáveis capazes de causar alterações morfológicas nesse material são os tratamentos térmicos, os precursores utilizados, entre outras variáveis das quais se faz uso durante o processo de produção (ZHU; LI; ZENG, 2018).

Na síntese hidrotérmica assistida por microondas utiliza-se como fonte de calor a radiação de microondas (SCHMIDT; PRADO-GONJAL; MORÁN, 2022).

3.7.1 Síntese Hidrotérmica Assistida por Microondas (HAM)

Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas (HAM) possui diversos aspectos favoráveis, dentre os quais deve-se destacar a possibilidade de controle de morfologia e nanoestrutura e a melhora nas propriedades físico químicas do material (LI et al., 2021), sendo que isso pode ser atingido em tempos reduzidos em relação a outros tipos de síntese onde para obter resultados semelhantes é necessário um tempo maior. Essa redução no tempo de síntese se dá graças ao tipo de aquecimento e interação que a radiação de microondas gera durante a síntese, pode-se considerar que a cinética de reação é eficiente (AGARWAL et al., 2019; LI et al., 2021).

Parâmetros como morfologia controlada, área superficial elevada e rendimento elevado são pontos favoráveis a esse método de síntese (BREGADIOLLI; FERNANDES; GRAEFF, 2017). Morfologias como nanoesferas, nanobastões (XIN et al., 2018), nanoflores (FANG; LIU, 2017), entre outras, podem ser facilmente obtidas através desse método.

Para que ocorra a síntese por completo, é necessário que o material passe pelas etapas de hidrólise ou hidrólise alcalina, onde se formam nanopartículas primárias; em seguida essas nanopartículas fundem-se bem como ocorre seu crescimento para que haja a formação da estrutura; após ocorre um maior crescimento e o processo de cristalização, o que gera a morfologia final (SILVA, 2012).

Na Figura 7, podem ser observados o aparelho onde as sínteses foram realizadas (a), a célula reacional que foi utilizada para síntese (b); E na Figura 8 pode ser observado um esquema de comparação do aquecimento no método tradicional e no método que utiliza a irradiação de micro-ondas.

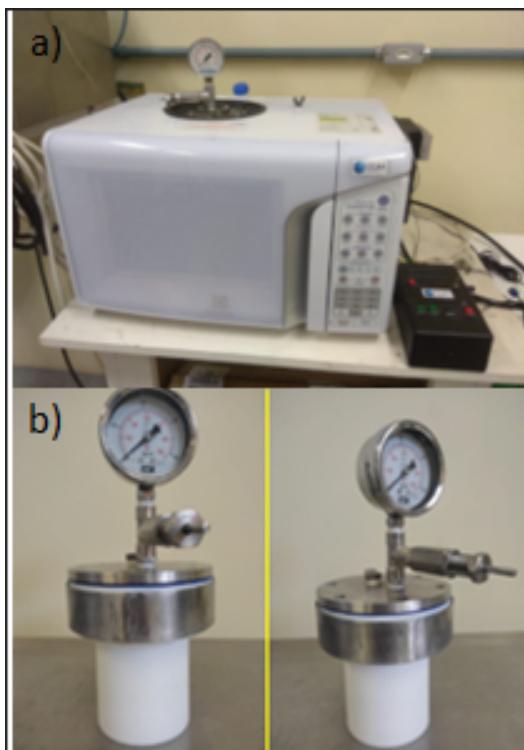


Figura 7 – a)Aparelho de microondas utilizado para síntese; b) Célula reacional que foi utilizada para síntese;

Fonte: Próprio autor.

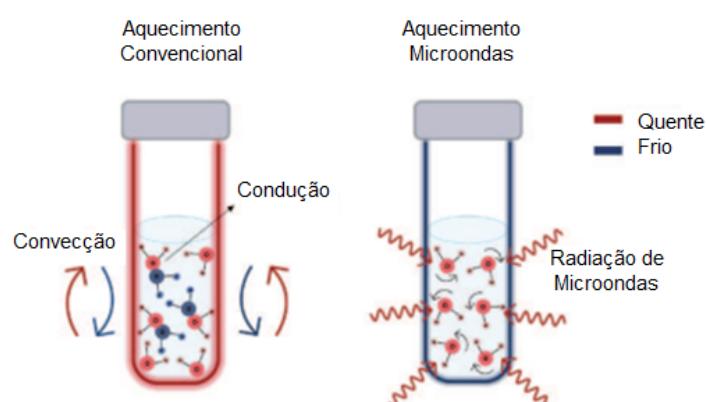


Figura 8 – Esquema de comparação do aquecimento no método tradicional e no método que utiliza a irradiação de micro-ondas.

Fonte: Próprio autor.

3.7.2 Verde

Nesse tipo de síntese utiliza-se um extrato natural, podendo ele ser proveniente de diferentes partes de plantas(THEMA et al., 2015).Esse extrato é utilizado para substituir os agentes estabilizadores e redutores químicos que podem ser utilizados(THEMA et al., 2015; KALPANA; DEVI RAJESWARI, 2018). Vale ressaltar que ao realizar síntese verde, se opta por um método menos agressivo aos seres humanos e ao meio ambiente(KALPANA; DEVI RAJESWARI, 2018).

3.7.3 Sol gel

Esse processo, é utilizado para a fabricação de diversos compostos, os quais podem ser fibras, filmes finos, membranas porosas ou, na maioria dos casos, óxidos (FARIAS, 2019). Nesse método de síntese ocorre a divisão entre o sol que é uma dispersão de uma solução coloidal num líquido e o gel que é uma rede sólida contínua formada por um aglomerado de partículas (ZNAIDI, 2010; ISLAM et al., 2019; FARIAS, 2019) . Geralmente, se dissolvem os sais inorgânicos como precursores para o material desejado, sendo os nitratos os mais recomendados por serem menos estáveis que cloretos e sulfatos, em água ou em um álcool. Também é comum utilizar-se um ácido e ou uma base nesse processo como catalizadores. Na síntese sol gel é necessário realizar a calcinação do material para eliminar resíduos orgânicos (FARIAS, 2019; ALMEIDA, 2020; MUKAI et al., 2022).

3.7.4 Precursors Polimericos ou Pechini

Esse método de síntese pode ser considerado como uma variação do método sol-gel, no qual forma-se um polímero depois da reação entre ácido e etilenoglicol, para que seja obtido o óxido de interesse. Esse método é utilizado para obter óxidos nanométricos, com controle de morfologia, pureza do pó e estequiometria. Uma possível desvantagem dessa técnica é o crescimento das partículas quando submetido a elevações de temperaturas (ALVES, 2022; LUSTOSA, 2017).

3.7.5 Combustão

Trata-se de um método de síntese relativamente simples, onde o precursor deve ser dissolvido juntamente com o combustível em algum solvente. Essa solução será misturada até que seja homogeneizada e então é aquecida a temperaturas elevadas para que primeiramente o solvente evapore até se formar um gel viscoso devido a desidratação e posteriormente se inicie a combustão. Esse processo resulta na formação do óxido em questão(RAJENDRACHARI et al., 2019).

3.7.6 Sonoquímica

A síntese sonoquímica vem ganhando espaço devido a não necessidade de reagentes químicos adicionais durante a síntese, ela também dispensa tratamentos térmicos adicionais da estrutura formada, essa técnica tende a gerar elevadas áreas superficiais com baixa aglomeração de partículas (QI et al., 2022). Nesse método de síntese, a radiação ultrassônica(20KHz-10MHz) (SANTOS et al., 2021)gera reações químicas nas moléculas, pois ativam os precursores durante o período da reação química(QI et al., 2022; SANTOS et al., 2021). Durante essa síntese, ocorre a formação de bolhas quando os precursores são atingidos pelas ondas sonoras, essas bolhas crescem e então se desfazem rapidamente, assim, ocorre um aquecimento e aumento da pressão devido a isso (QI et al., 2022). Para as sínteses sonoquímicas pode-se utilizar irradiação direta (ultrassom de ponta) ou irradiação indireta (ultrassom de banho) (SANTOS et al., 2021).

4 METODOLOGIA

4.1 Síntese

Para a realização da síntese de ZnO e ZnO dopado com Cu nas porcentagens de 0,5; 1,0; 1,5%, foram utilizados água destilada como solvente, nitrato de zinco como precursor de zinco (Zn), nitrato de cobre como precursor de cobre (Cu) e hidróxido de potássio na função de mineralizador, de acordo com as quantidades descritas na tabela 2:

Tabela 2 – Quantidade de reagentes utilizados nas sínteses de ZnO puro e dopado com 0,5%, 1% e 1,5% de Cu.

H ₂ O (ml)	KOH(g)	Zn(NO ₃) ₂ (g)	Cu(NO ₃) ₂ (g)	Dopagem %
60	0,600	3,000	0	0
60	0,600	2,985	0,01208	0,5
60	0,600	2,970	0,02416	1,0
60	0,600	2,955	0,03624	1,5

Na Figura 9 pode ser observado o fluxograma de síntese.

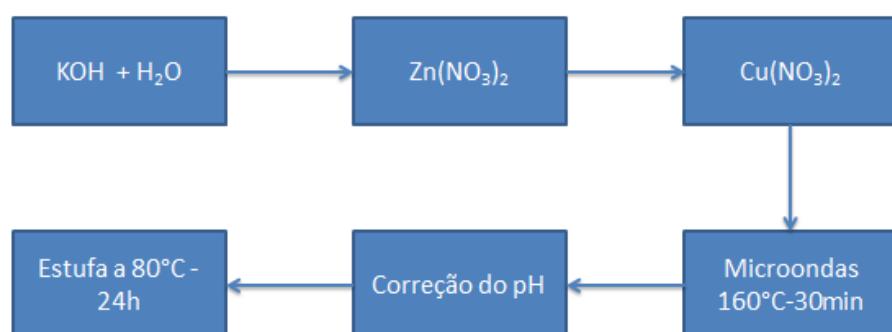


Figura 9 – Fluxograma de síntese

Fonte: Próprio autor.

Primeiramente o hidróxido de potássio (KOH-Synth) foi adicionado à água destilada sob agitação constante a 50 °C, a mistura foi mantida nessas condições até o KOH ser solubilizado. Após esse processo, ainda sob agitação e mantendo a temperatura, foram adicionadas as respectivas quantidades de nitrato de zinco e nitrato de

cobre referentes a cada dopagem. Essas soluções foram mantidas sob as mesmas condições de agitação e temperatura até que o(s) respectivos nitrato(s) se incorporassem as soluções. O intuito de adicionar o precursor de Cu à solução é substituir alguns átomos de Zn por átomos de Cu. As soluções foram transferidas para um recipiente de teflon, o qual foi inserido no reator que é utilizado para sintetizar materiais no microondas adaptado. Essas sínteses ocorreram à uma temperatura de 160 °C, por um período de 30 minutos cada uma. Após esse processo, cada material resultante passou por lavagem com água destilada para ajuste do pH. Posteriormente, os materiais foram depositados individualmente em placas de petri, nas quais, foram secos em estufa por 24h a 80 °C.

4.2 Caracterizações

4.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

Essa técnica é amplamente utilizada para caracterizar materiais, originalmente utilizava-se ela para analisar a estrutura cristalina de materiais em formato de pó, devido a isso, ela também é chamada de difratometria de pó de Raios-X, entretanto, diversos agregados semicristalinos que não se apresentam na forma de pó costumam ser examinados por essa técnica. Na difratometria de raios-X se utiliza um instrumento chamado difratômetro de Raios-X, onde usa-se um feixe de raios-x de um único comprimento de onda para examinar as amostras policristalinas. O ângulo incidente do feixe de raios-X muda continuamente, é registrado um espectro de intensidade de difração versus o ângulo entre o feixe incidente e de difração. A técnica em questão nos permite identificar qual a estrutura cristalina e a qualidade do material, através da análise e comparação do espectro gerado com um banco de dados que possui mais de 60000 espectros de difração de diferentes substâncias cristalinas (LENG, 2009).

Para identificar a fase cristalina das amostras foi realizada a análise de difração de raiosX(DRX). O equipamento usado foi o difratômetro de raios X (D2 Phaser) da marca Bruker, com ânodo de cobre ($\text{CuK } \alpha$ radiação, $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$) com tensão e corrente de 30 kV e 10 mA, respectivamente e a taxa de varredura foi de 0,05064 graus por segundo. O equipamento utilizado para essa análise é da Universidade Franciscana de Santa Maria(UFN).

Também foi calculado o tamanho de cristalito do material, este foi feito utilizando a equação de Scherrer (ROSA et al., 2022), com o auxílio do programa X'Pert HighScore, programa esse que também foi utilizado para identificar as substâncias encontradas na difração de raios X, a fase cristalina dos materiais produzidos e os deslocamentos dos picos.

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Esse tipo de microscópio eletrônico é o mais amplamente utilizado, sua utilização proporciona conhecer a estrutura microscópica do material examinando a superfície do mesmo, possui semelhança com microscópios confocais de varredura, no entanto, sua resolução e profundidade de campo são maiores. A imagem de MEV é formada por um feixe de elétrons focado que varre a superfície de um material. Vale destacar que a imagem gerada por MEV é tridimensional, o que é provavelmente a maior vantagem apresentada por essa técnica, visto que assim, é possível ter uma melhor ideia de morfologia e microestrutura do material analisado (LENG, 2009). Através desse método de microscopia foi possível observar a morfologia do material produzido. Utilizou-se o modo operacional do MEV em relação ao feixe de elétrons emitido via elétrons secundários, com potência de 15 kV. O equipamento utilizado para o ensaio foi o Microscópio Eletrônico de Varredura, em modo alto e baixo vácuo, Jeol, JSM - 6610LV, com microssonda de EDS, no Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul (CEMESUL) localizado na Universidade Federal do Rio Grande (FURG).

4.2.3 Espectroscopia de Espalhamento Raman

Essa técnica é uma espectroscopia molecular, durante as análises, ocorre a interação da luz com as moléculas do material. São fornecidas informações sobre composição do material, como resultado da difusão da luz nas moléculas. Com a utilização dessa técnica é possível identificar vibrações nos modos de alta e baixa frequência do material analisado, bem como identificar a fase cristalina do mesmo.

Ou seja, a identificação química específica é realizada através dos modos vibracionais do material analisado (LYON et al., 1998; MULVANEY; KEATING, 2000).

A espectroscopia Raman foi realizada para obter os modos vibracionais do material. Os espectros Raman foram obtidos utilizando um laser He-Ne com potência nominal de 10 mW e comprimento de onda de 632 nm, um espectrômetro Horiba JoBin-Yvon iHR 320 conectado a um CCD resfriado com nitrogênio líquido e um filtro super notch plus para eliminar a excitação do laser, com resolução de 2 cm^{-1} . Essa análise foi realizada na Universidade Federal do Rio Grande do Sul(UFRGS).

4.2.4 Espectroscopia de Ultravioleta Visível (UV-VIS)

Através desse método de espectroscopia é feito um exame de refletância difusa do material, no qual obtém-se a quantidade de luz infravermelha que é refletida pela amostra. Essa quantidade de luz infravermelha refletida é obtida após um feixe infravermelho incidente atingir uma superfície, o mesmo possui um ângulo de refletância capaz de se espalhar por uma ampla faixa durante a refletância difusa. Essa refletância difusa, por sua vez, é medida utilizando-se um espelho de foco, dois planos de espelho e um copo de amostra, nesse sistema, quem coleta a luz infravermelha

refletida na amostra é o espelho de foco (LENG, 2009). A condutividade elétrica dos materiais varia conforme o espaçamento entre as bandas do mesmo, quanto maior for o espaçamento entre as bandas de um material, menor será sua condutividade elétrica, e maior será a energia necessária para que seus elétrons sejam capazes de sair da banda de valência e chegar a banda de condução. O modelo de ligação atômica também pode ser utilizado para justificar o comportamento de materiais isolantes, semicondutores e condutores. Em materiais condutores, existem alguns metais onde ocorre um único elétron de valência s, isso ocorre por exemplo no cobre, aí, o que ocorre é que o s pode acomodar 2 elétrons em sua banda de valência, então, ocorrem os estados vazios nesses materiais, e torna-se muito mais fácil para os elétrons migrarem de posição entre as bandas.

No caso de materiais isolantes, as ligações apresentadas são do raio iônica ou ligações fortemente covalentes, sendo assim, os elétrons desses materiais são fortemente ligados ou também, compartilhados entre átomos individuais, ou seja, esses átomos estão fixos, assim, é muitíssimo difícil que eles passem da banda de valência 20 para a de condução. Já nos materiais semicondutores, caso do ZnO, ocorrem ligações covalentes ou predominantemente covalentes, sendo assim, fica mais fácil um elétron ser removido da banda de valência e chegar a banda de condução, já que não há ligações tão fortes que sejam capazes de impedir a ocorrência desse movimento dentro do cristal (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2002).

Através desse método de espectroscopia foi possível realizar um exame de refletância difusa do material, para saber a quantidade de luz infravermelha refletida pelas amostras. Quando se trabalha com semicondutores, é essencial o equipamento que foi utilizado para a análise foi um espectrofotômetro Ocean Optics HR2000+, com fonte de luz policromática OCEAN Optics DH 2000, esfera integradora Thorlabs IS200-4 2 E Fibras Óticas Ocean Optics UV-Vis, esse equipamento localiza-se no laboratório CCAF, situado na Universidade Federal de Pelotas, Campus Capão do Leão

4.2.5 Ponto de carga zero(PCZ)

A análise de ponto de carga zero é utilizada para avaliar a variação da adsorção de íons básicos e ácidos com a variação do potencial da solução em que uma amostra está submetida. Através desta caracterização é possível determinar em que pH a superfície de um material apresenta adsorção igual de íons H⁺ e OH⁻ (HOLZAPFEL et al., 2023).

O ponto de carga zero ou ponto de carga zero (PCZ) indica o valor de pH no qual a carga elétrica na superfície de um sólido é nula. Se a solução apresentar pH menor que o PCZ, indica que a superfície do catalizador está positivamente carregada, e se o pH for maior que o PCZ, a superfície do catalizador está negativamente carregada. Quanto mais próximo ao PCZ, melhor o resultado do processo de fotocatálise,

é nesse ponto que se consegue o melhor desempenho photocatalítico do semicondutor (CAMPOS et al., 2021; BORGES et al., 2016; GUALBERTO et al., 2017).

O que ocorre é que quando há excesso de carga positiva(o que ocorre abaixo do PCZ), o ZnO degrada melhor os corantes aniónicos. Já quando o ZnO está em meio que possua pH maior que o pH no PCZ ele degrada melhor os corantes do tipo catiônico.

Em muitos casos, se correlaciona o pH ao equilíbrio ácido base na superfície do óxido semicondutor(BATISTELA, 2016). Para determinar o pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) dos semicondutores, 20 mL de uma solução de NaCl 0,050 mol.L⁻¹ com pH inicial (pH_i) previamente ajustado(esse ajuste de pH é feito com a adição de HCl ou NaOH 0,1 mol.L⁻¹, sendo os pH's 2; 4; 6; 8; 10, foram acondicionados em tubos Falcon autoclaváveis. Após, em cada tubo (com pH diferente) foram adicionados 50 mg de pó semicondutor. Esse sistema foi agitado a 150 rpm durante 48h, na temperatura de 25 °C em mesa agitadora shaker (NT-715). Ao fim deste tempo, as soluções foram centrifugadas e o valor de pH final (pH_f) das soluções foi quantificado. Foi plotado um gráfico para cada uma das amostras de ZnO, fosse ele não dopado ou dopado com 0,5%, 1% ou 1,5% de Cu. O valor de pH_{PCZ} é o ponto em que a curva de δpH ($\text{pH}_f - \text{pH}_i$), no eixo(y), em função do pH_i, no eixo(x), intercepta a linha do zero (UMPIERRES et al., 2018; TEIXEIRA, 2015).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Difração de Raios X(DRX)

Os padrões de difração de raios-X das partículas de ZnO não dopado e com dopagens de Cu variando entre 0,5%, 1,0% e 1,5%, estão dispostas na Figura 10.

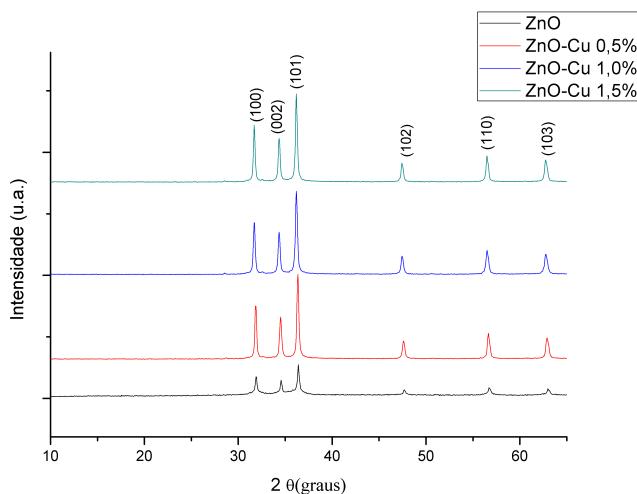


Figura 10 – Padrões de difração de raios-X das partículas de ZnO não dopado e com dopagens de Cu variando entre 0,5%, 1,0% e 1,5%

As quatro amostras analizadas apresentaram picos correspondentes a ficha cristalográfica JCPDS nº 36-1451, a qual corresponde a fase hexagonal wurtzita do ZnO.

Por terem sido observados apenas os picos correspondentes a ficha cristalográfica JCPDS nº 36-1451, pode-se concluir que não foram produzidas fases secundárias no ZnO mesmo quando dopado com cobre. Ainda pode-se concluir que há picos bem definidos no material produzido (BIASOTTO, 2015).

Ao analizar os três picos principais do difratograma de raios-X, pode-se notar que houve deslocamento desses picos nas amostras dopadas com cobre em relação as amostras não dopadas. Isso significa que íons de Cu^{2+} , ocuparam espaços na matriz hospedeira de ZnO (MACHADO; MELO COSTA, 2019).

Na Figura 11 podem ser observados os deslocamentos de cada um dos três principais picos do ZnO não dopado e dopado com Cu, variando as porcentagens entre

0,5%, 1% e 1,5%, sintetizado por síntese HAM a 160 °C por 30 minutos.

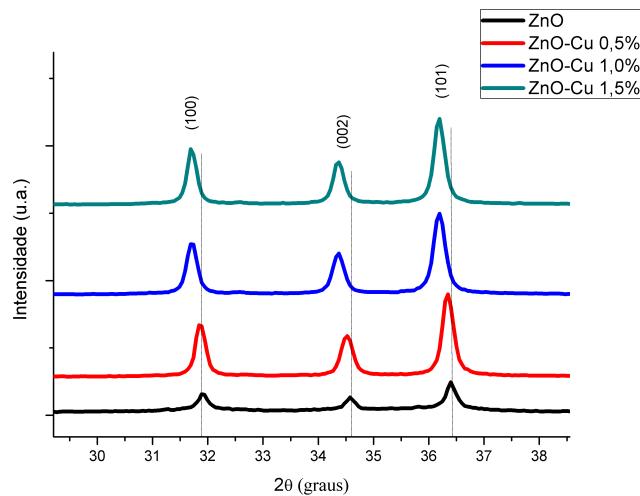


Figura 11 – Imagem ampliada dos padrões de difração de raios-X das partículas de ZnO não dopado e com dopagens de Cu variando entre 0,5%, 1,0% e 1,5% sintetizadas por síntese HAM a 160 °C por 30 minutos

Na tabela 3 pode ser observada a posição dos picos para cada uma das amostras.

Tabela 3 – Deslocamento dos picos de difração de raios-X localizados em (100), (002) e (101) das amostras de ZnO não dopado e dopado com 0,5%, 1% e 1,5% de Cu.

Porcentagem de Cu	(100)	(200)	(101)
0%	31,957	34,5761	36,4044
0,5%	31,8668	34,5095	36,3500
1,0%	31,7166	34,3742	36,1988
1,5%	31,6983	34,3576	36,1774

Ocorre deslocamento para a esquerda nos picos (100), (002) e (101) das amostras de ZnO não dopado e ZnO dopado com 0,5%, 1% e 1,5% de Cu, conforme pode ser observado na Figura 9 e na tabela 3, o que mostra que houve alteração na constante de rede do ZnO dopado com 0,5%, 1% e 1,5% de Cu, pois alguns íons de Zn²⁺ foram substituídos por íons de Cu²⁺ que possuem raio iônico de tamanho diferente, sendo o raio iônico do Cu 0,73 Å e o raio iônico do Zn 0,74 Å (ESGIN; CAGLAR; CAGLAR, 2022).

5.1.1 Tamanho de cristalito

O tamanho médio do cristalito de ZnO não dopado e dopado com 0,5%, 1% e 1,5% de Cu, foi calculado com base na equação de Scherrer, e os valores estão dispostos na tabela 4.

Tabela 4 – Tamanho de cristalito.

Semicondutor	Tamanho de cristalito (nm)
ZnO	41,4
ZnO-Cu 0,5%	38,6
ZnO-Cu 1,0%	38,6
ZnO-Cu 1,5%	38,6

Ocorreu uma redução no tamanho do cristalito de ZnO após dopagem com Cu. Fato que pode ser atribuído ao possível impedimento do crescimento do cristal de ZnO com a formação do grupo superficial Cu – O – Zn nas amostras dopadas com quantidades entre 0,5 e 1,5% de Cu (SAAD et al., 2020; ESGIN; CAGLAR; CAGLAR, 2022).

5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 12 podem ser verificadas as micrografias referentes as amostras de ZnO não dopado e com dopagens de cobre entre 0,5 e 1,5%.

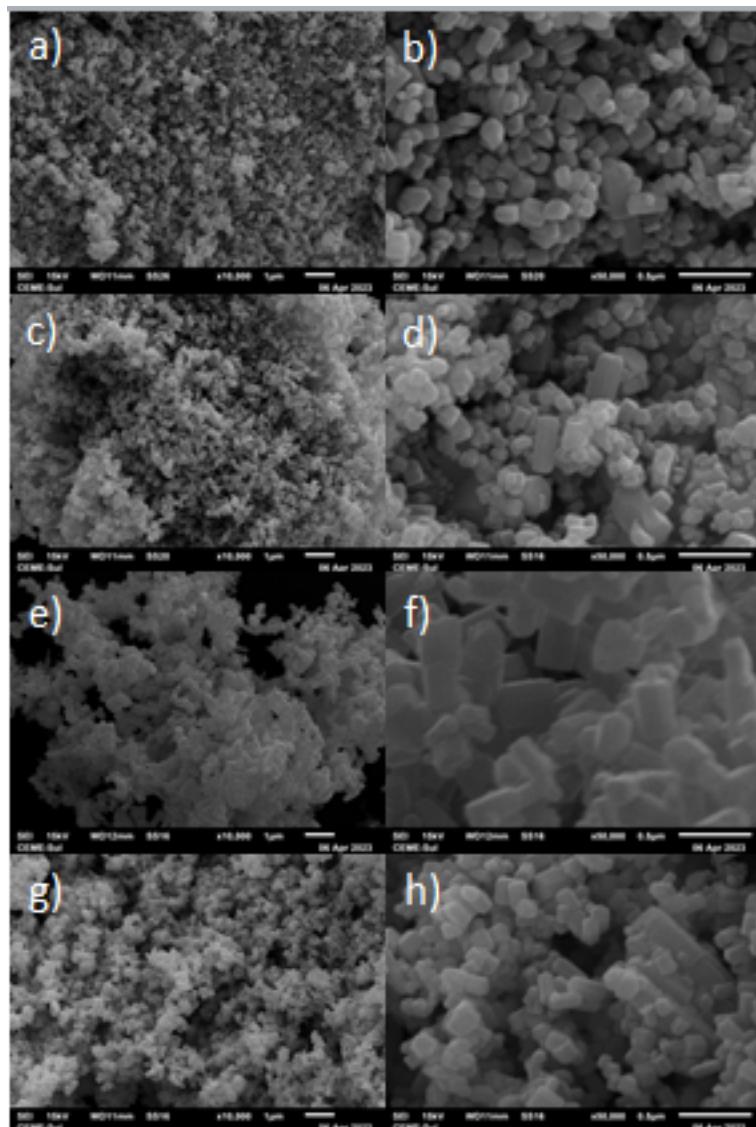


Figura 12 – a) Magnificação de 10000x. ZnO não dopado; b) Magnificação de 50000x. ZnO não dopado;c) Magnificação de 10000x. ZnO-Cu 0,5%; d) Magnificação de 50000x. ZnO-Cu 0,5%; e) Magnificação de 10000x. ZnO-Cu 1%; f) Magnificação de 50000x. ZnO-Cu 1%; g) Magnificação de 10000x. ZnO-Cu 1,5%; h) Magnificação de 50000x. ZnO-Cu 1,5%.

Ao observar as micrografias nas letras a), b), c), d), e), f), g) e h) apresentadas, pode-se verificar que foram obtidos bastões de ZnO com seção transversal hexagonal e ponta em formato plano, os quais estão organizados de modo aleatório e encontram-se aglomerados.

Segundo a literatura, primeiro ocorre a geração de núcleos devido a indução de radiação de micro-ondas, após, ocorre a formação das nanopartículas de ZnO e após esse processo, os nanobastões de seção transversal hexagonal crescem.

Ao observar as letras b), d), f) e h) da Figura 10, é possível verificar que a morfologia se manteve com a formação de nanobastões de formato hexagonal e ponta em formato plano tanto no ZnO não dopado quanto no ZnO dopado com 0,5%, 1% e 1,5%. Também é proposto por Silva 2012 que ocorram três etapas para a formação

da nanopartículas, sendo elas a hidrólise induzida por microondas- etapa responsável pela formação das nanopartículas primárias de ZnO e que ocorra a fusão dessas nanopartículas e crescimento orientado, formando as estruturas de nanobastões; e por fim, o crescimento e a cristalização, o que origina a morfologia e o produto final.

Parâmetros como o tempo de síntese e a quantidade de dopante podem alterar a morfologia final do material (STRACHOWSKI et al., 2022).

As morfologias obtidas nas amostras de ZnO não dopado e dopado com 0,5%, 1% e 1,5% de Cu se assemelham a morfologia do ZnO não dopado produzido por Salah et al. 2019, que também produziu ZnO por síntese hidrotérmica assistida por microondas e utilizou como precursor de zinco o $Zn(NO_3)_2$.

Sendo assim, é possível concluir que a não alteração das morfologias do ZnO não dopado e dopado com 0,5%, 1% e 1,5% de Cu se deu pelo fato de não haverem alterações nos parâmetros de síntese, nem alterações significativas na quantidade de precursor de zinco, bem como pelo baixo teor de dopante inserido no ZnO, corroborando com Salah et al. 2019 e Strachowski et al. 2022.

5.3 Espectroscopia de Espalhamento Raman

Pode ser observado na Figura 13 a espectroscopia Raman das amostras de ZnO não dopado e dopado com 0,5%, 1% e 1,5% de Cu.

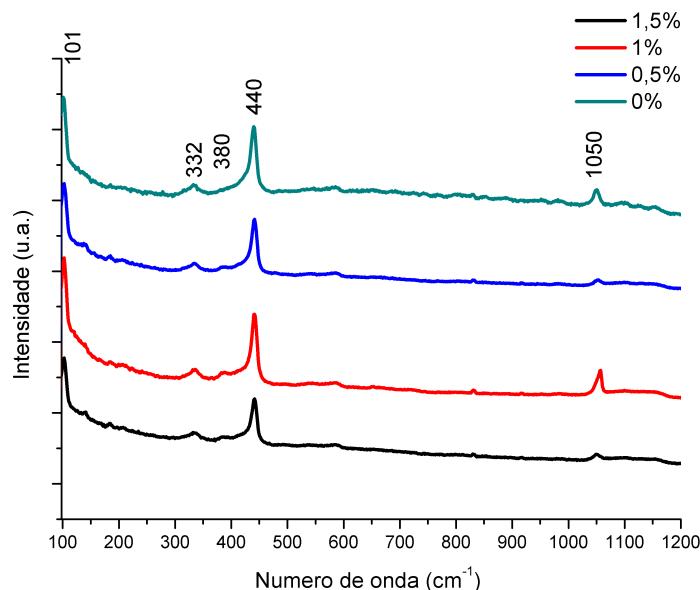


Figura 13 – Espectro Raman das amostras de ZnO não dopadas e ZnO dopadas com 0,5%; 1,0; e 1,5% de Cu.

Para avaliar o efeito da dopagem com Cu nas propriedades vibracionais, foi realizada a análise de espalhamento Raman, na qual foi possível notar que tanto as amostras de ZnO não dopado quanto dopado com 0,5%, 1% e 1,5%, apresentam modos Raman ativos característicos do ZnO. Os modos Raman ativos em 101; 440; 380; correspondendo a E_2 (baixo), E_2 (alto), A_1 (OT-ordem transversal), A_1 (OL-ordem longitudinal), modos E_1 (OT) e E_1 (OL), respectivamente, indicam a formação da fase hexagonal wurtzita do ZnO (SHARMA; KUMAR; PANDEY, 2011), confirmando assim o resultado verificado também na difração de raios X. O modo Raman ativo encontrado em 332cm^{-1} é referente a E_2 (alto) e E_2 (baixo), que são modos vibracionais característicos do ZnO (KURIAKOSE; SATPATI; MOHAPATRA, 2015), sendo E_2 (alto) característico do oxigênio e E_2 (baixo) característico do zinco (LIMA et al., 2016), esses modos vibracionais são defeitos induzidos na estrutura provenientes da dopagem com Cu, sobre esse modo Raman ativo ainda pode-se afirmar que tratam-se de vibrações de um monocrystal formado (KUMAR et al., 2022). Em 440 cm^{-1} é observado um modo Raman ativo que se refere a transição de nível inferior da banda de condução, tanto da vacância quanto do interstício, para a banda de valência (KURIAKOSE; SATPATI; MOHAPATRA, 2015). A wurtzita ZnO pertence ao grupo espacial de C 6v , o qual possui seis modos Raman ativos de $E_2\text{L} + E_2\text{H} + A_1\text{T} + A_1\text{L} + E_1\text{T} + E_1\text{L}$ (KHALFALLAH; RIAHI; CHAABOUNI, 2021). No modo fônon E_2 (alto), número de onda aproximadamente 440 cm^{-1} , houve diminuição na intensidade dos picos do ZnO dopado com Cu, o que, segundo a literatura, significa que houve deformação na matriz de ZnO e alteração na qualidade cristalina com a adição de Cu à matriz de ZnO (HORZUM et al., 2019; GAUTAM et al., 2019; KHALFALLAH; RIAHI; CHAABOUNI, 2021). Essa diminuição na intensidade dos modos Raman ativos com a dopagem com Cu significa que houve deterioração da estrutura cristalina do ZnO. Os modos A_1 (OT) e A_1 (OL) foram observados em aproximadamente 380 cm^{-1} , nos espectros Raman de todas as amostras de ZnO puro e dopado. Esses modos estão ligados a presença de zinco intersticial e a vacâncias de oxigênio (KHALFALLAH; RIAHI; CHAABOUNI, 2021). Em 1050 E_1 (baixo) há uma combinação de bandas (MAIA et al., 2016). ACEDO-MENDOZA et al., 2020

5.4 Espectroscopia de Ultravioleta Visível (UV-VIS)

Na Figura 14 podem ser observados os *band gaps* diretos calculados pelo método de Wood e Tauc (TAUC, 1970). Em (a) ZnO não dopado; em (b) ZnO dopado com 0,5% de Cu; em (c) ZnO dopado com 1% de Cu; e em (d) ZnO dopado com 1,5% de Cu;

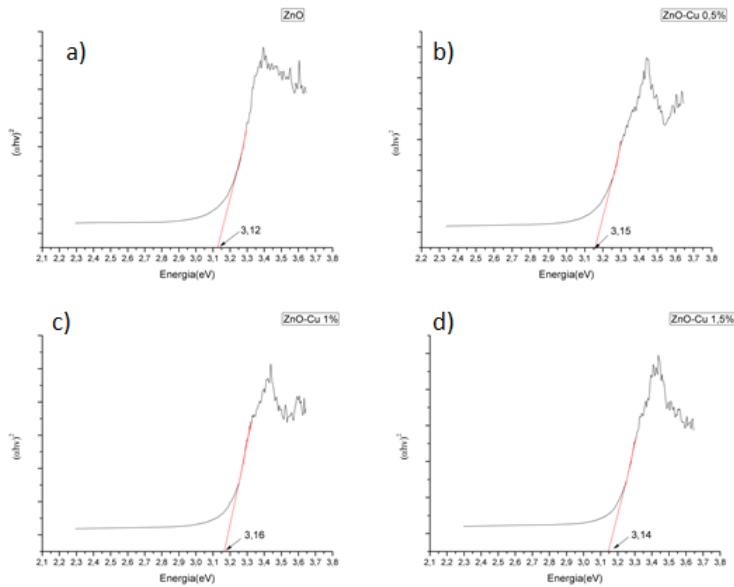


Figura 14 – *Band gaps* calculados. Em (a) ZnO não dopado; em (b) ZnO dopado com 0,5% de Cu; em (c) ZnO dopado com 1% de Cu; e em (d) ZnO dopado com 1,5% de Cu;

Na tabela 5 podem ser observados os valores de *band gap* calculado para ZnO não dopado e para ZnO dopado com Cu nas porcentagens de 0,5%, 1% e 1,5%.

Tabela 5 – *Band gap* calculado para ZnO não dopado e para ZnO dopado com Cu nas porcentagens de 0,5%, 1% e 1,5%.

Porcentagem de Cu	<i>Band gap</i> calculado por Wood e Tauc
0%	3,12
0,5%	3,15
1,0%	3,16
1,5%	3,14

O *band gap* dos semicondutores depende de diversos fatores, entre os quais está o tamanho de cristalito, como houve pouca alteração nesse fator, isso pode ajudar a justificar que praticamente não houveram alterações no *Band gap* do ZnO quando este foi dopado com diferentes quantidades de Cu (JOSHI et al., 2016). Assim, pode-se concluir que houveram poucas alterações nas posições de banda de valência e banda de condução do material (GUO et al., 2014).

5.5 PH no Ponto de Carga Zero (PCZ)

A análise de ponto de carga zero foi realizada com os catalisadores ZnO, ZnO-Cu 0,5%, ZnO-Cu 1% e ZnO-Cu 1,5% para avaliar quão favorável deve ser a interação entre as moléculas do corante rodamina B e cada um dos catalisadores, através das densidades de carga na superfície do material.

Na Figura 15, são apresentados os gráficos do potencial no pH no ponto de carga

zero para cada um dos materiais obtidos.

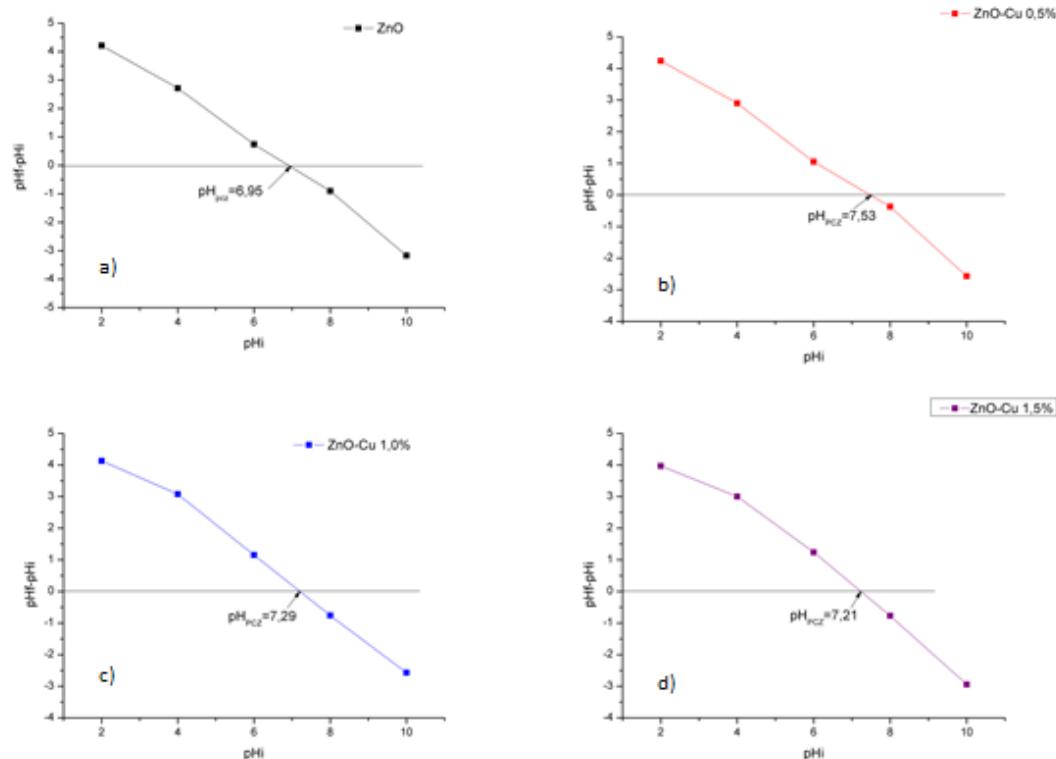


Figura 15 – a) PCZ ZnO; b) PCZ ZnO-Cu 0,5%; c) PCZ ZnO-Cu 1,0%; d) PCZ ZnO-Cu 1,5%;

Na tabela 6, são apresentados os valores do potencial no pH no ponto de carga zero para o ZnO não dopado a), ZnO dopado com 0,5% de Cu b), ZnO dopado com 1% de Cu c) e ZnO dopado com 1,5% de Cu d).

Tabela 6 – Valores de pH_{PCZ} para o ZnO não dopado, ZnO dopado com 0,5% de Cu, ZnO dopado com 1% de Cu e ZnO dopado com 1,5% de Cu.

Semicondutor	pH_{PCZ}
ZnO	6,95
ZnO-Cu 0,5%	7,53
ZnO-Cu 1,0%	7,29
ZnO-Cu 1,5%	7,21

O pH_{PCZ} do ZnO não dopado e do ZnO dopado com 0,5; 1 e 1,5% de Cu foi de 6,95; 7,53; 7,29; e 7,21, respectivamente. Segundo Teixeira 2015, nessas condições, seria necessário utilizar uma solução básica para elevar o pH da solução de semicondutor e RhB, para melhorar a eficiência fotocatalítica do material, visto que o pH da solução de corante RhB e semicondutor foi medido em aproximadamente 5, e o pH ideal dessa solução seria o mais próximo do pH_{PCZ} do ZnO não dopado que foi de 6,95.

Esse ajuste de pH da solução de ZnO não dopado, ZnO dopado com 0,5% de Cu, ZnO dopado com 1% de Cu e ZnO dopado com 1,5% de Cu só seria necessário porque segundo Teixeira 2015 e Umpierres et al. 2018, quando a solução de corante e semicondutor se encontra numa faixa de pH menor que o pH_{PCZ} , a superfície do semicondutor fica carregada positivamente, e assim, iria facilitar mais a descoloração de corantes aniónicos, que não é o caso da RhB, que é um corante catiônico.

5.6 Fotocatálise Heterogênea

Foram realizadas triplicatas dos ensaios de fotocatálise heterogênea e os resultados apresentados foram a média simples entre os três ensaios para o ZnO não dopado e para o ZnO dopado com 0,5%, 1% e 1,5% de Cu.

Na Figura 16, pode ser observada a descoloração de RhB utilizando ZnO não dopado e ZnO dopado com 0,5 e com 1% de Cu (a), enquanto em (b), pode ser observada a descoloração de RhB utilizando como catalisador o ZnO-Cu com 1,5% de Cu, nos períodos de tempo de 15, 30, 45, 60, 75 e 90 minutos.

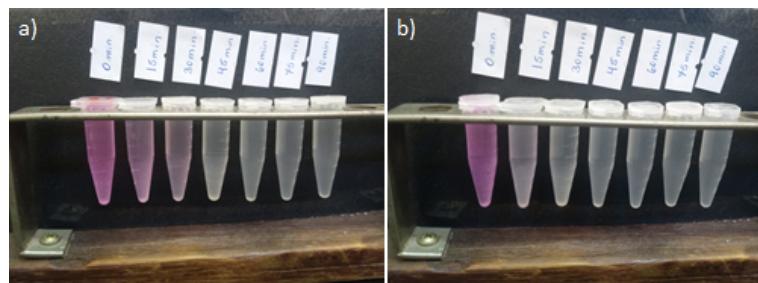


Figura 16 – Descoloração de RhB, utilizando ZnO não dopado e ZnO dopado com 0,5; 1,0; e 1,5% de Cu, nos períodos de tempo de 15, 30, 45, 60, 75 e 90 minutos.

Os resultados apresentados pela fotocatálise heterogênea de RhB, utilizando ZnO não dopado e dopado com 0,5%, 1% e 1,5% de Cu, são apresentadas no gráfico da Figura 17, bem como fotólise da RhB. O gráfico da Figura 17 relaciona a concentração do corante RhB(C/C_0) (eixo y) em relação a cada ponto de retirada das amostras em 15, 30, 45, 60, 75 e 90 minutos (eixo X):

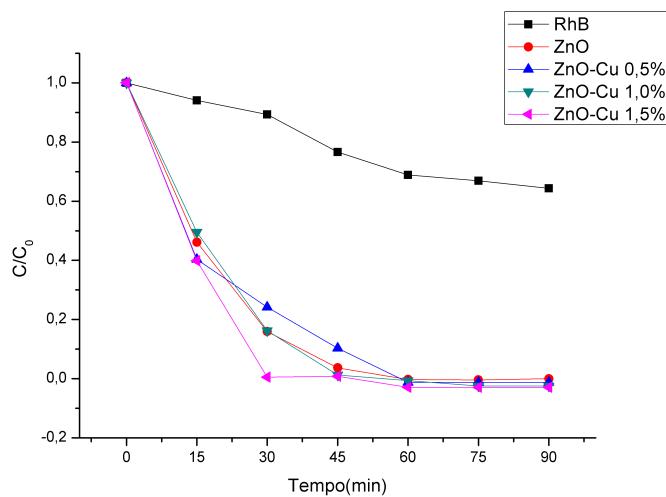


Figura 17 – Fotocatálise heterogênea de RhB, utilizando ZnO não dopado e ZnO dopado com 0,5; 1,0; e 1,5% de Cu. Bem como fotólise da RhB.

Na tabela 7 podem ser observadas as porcentagens de degradação da RhB para cada um dos materiais semicondutores testados nos tempos de 15; 30; 45; e 60 minutos. Onde %D.= porcentagem de descoloração.

Tabela 7 – Descoloração RhB.

Amostra	%D.15min	%D.30min	%D.45min	%D.60min
Fotólise RhB	5,94	10,70	23,37	31,09
ZnO	60,42	88,33	96,37	100
ZnO-Cu 0,5%	59,63	75,84	89,69	100
ZnO-Cu 1,0%	50,46	83,75	98,75	100
ZnO-Cu 1,5%	60,25	99,44	100	100

Ao observar o gráfico da Figura 19, nota-se que houve melhor degradação da RhB utilizando o semicondutor ZnO-Cu 1,5%. A adição de Cu à rede cristalina pode criar aglomeração, conforme pode ser confirmado na micrscopia eletrônica de varredura tanto do ZnO dopado com Cu quanto do ZnO não dopado, levando à penetração de luz dispersa e reduzida e, portanto, resulta em uma diminuição na eficiência de degradação, fazendo com que as dopagens de 0,5 e de 1% de cobre tenham piorado a atividade fotocatalítica se comparados com o ZnO sem adição de Cu, possivelmente, esse aumento de aglomeração não tenha sido tão grande na dopagem com 1,5% de Cu, visto que o mesmo apresentou melhorias em sua eficiência fotocatalítica. Também é plausível que tenham havido mais reações intersticiais que substitucionais para as adições de 0,5 e de 1% de Cu, visto que quando há mais Cu nos interstícios, ele gera recombinação de elétrons e dificulta as reações de fotocatálise (ALATAWI et al., 2021).

Ao coparar os resultados obtidos com os de Rahman et al. 2013, já que ele chegou a 75% de degradação da RhB em 70 minutos, enquanto no presente trabalho houve

degradação de 100% da RhB num tempo máximo de 60 minutos. Enquanto Truong et al. 2022 conseguiu 100% de degradação do corante RhB com no mínimo 100 minutos tanto para o ZnO dopado quanto para o não dopado com Cu em quantidades semelhantes ou maiores de dopante que as utilizadas no presente trabalho.

5.6.1 Sequestradores

Foram realizados ensaios photocatalíticos na presença de sequestradores de espécies ativas para verificar a participação de cada uma das possíveis três espécies ativas no processo de fotocatálise heterogênea de RhB utilizando como catalisador o ZnO não dopado e o dopado com quantidades entre 0,5% e 1,5% de Cu.

As principais espécies ativas que podem estar presentes no mecanismo de fotocatálise heterogênea são o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), o radical superóxido ($\text{O}_2\cdot\cdot$) e o buraco fotogerado na banda de valência do semicondutor (SOUZA et al., 2023).

Há diversos reagentes que podem ser utilizados nas funções de sequestrador de espécie ativa, para o presente trabalho foram utilizados o álcool isopropílico como sequestrador de radicais hidroxila, nitrato de prata como sequestrador de elétrons (e') e o EDTA como sequestrador de buracos.

O fato de a atividade photocatalítica ter sido prejudicada quando os radicais hidroxila e os buracos foram inibidos significa que os buracos e as hidroxilas são importantes para o processo de fotocatálise heterogênea. Enquanto isso, os elétrons inibidos melhoraram a fotocatálise, o que pode significar que os elétrons podem estar se recombinação e dificultando as reações de fotocatálise.

5.6.1.1 Sequestradores: ZnO não dopado

Na Figura 18 pode ser observado o gráfico da fotocatálise do corante RhB utilizando ZnO não dopado com e sem a adição de espécies sequestradores da grupos reativos.

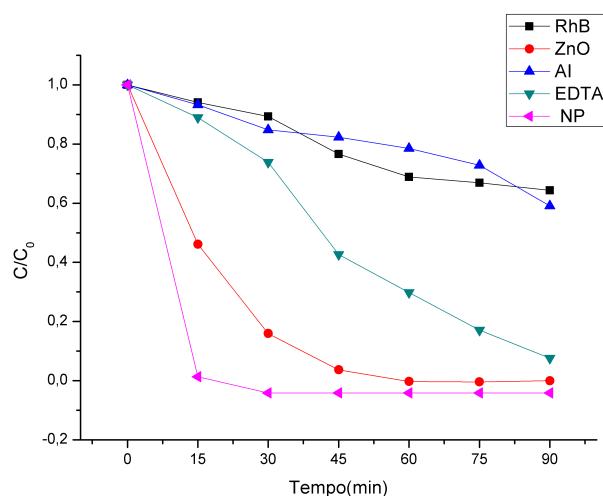


Figura 18 – Fotocatálise de RhB, utilizando ZnO não dopado, com e sem Al, EDTA e NP como sequestradores de espécies reativas.

Na tabela 8 pode ser observada a porcentagem de descoloração da RhB utilizando ZnO não dopado com e sem a adição de espécies sequestradores da grupos reativos.

Tabela 8 – Descoloração RhB utilizando ZnO não dopado, com e sem os sequestradores de grupos reativos.

Amostra	%D.45min	%D.90min
Fotólise RhB	23,37	35,65
ZnO	96,37	100
Al	17,73	40,93
EDTA	57,34	92,35
NP	100	100

5.6.1.2 Sequestradores: ZnO-Cu 0,5%

Na Figura 19 pode ser observado o gráfico da fotocatálise do corante RhB utilizando ZnO dopado com 0,5% de Cu, com e sem a adição de espécies sequestradores da grupos reativos.

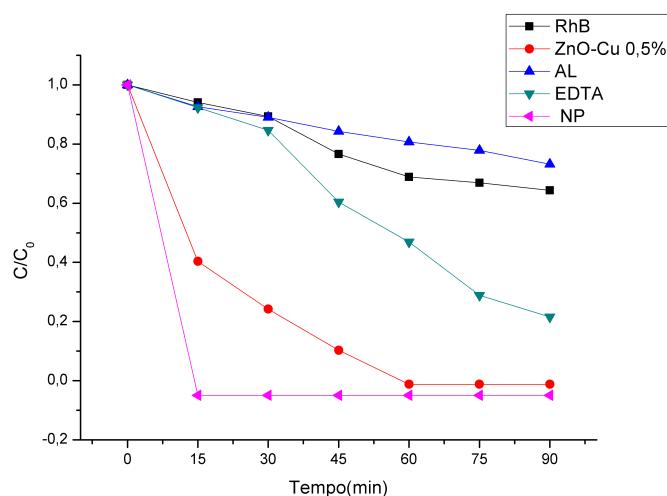


Figura 19 – Descoloração RhB utilizando ZnO dopado com 0,5% de Cu, com e sem os sequestradores de grupos reativos.

Na tabela 9 pode ser observada a porcentagem de descoloração da RhB utilizando ZnO dopado com 0,5% de Cu, com e sem a adição de espécies sequestradores da grupos reativos.

Tabela 9 – Descoloração RhB utilizando ZnO dopado com 0,5% de Cu, com e sem sequestradores de grupos reativos.

Amostra	%D.45min	%D.90min
Fotólise RhB	23,37	35,65
ZnO-Cu 0,5%	89,69	100
AI	15,69	26,85
EDTA	39,62	78,42
NP	100	100

5.6.1.3 Sequestradores: ZnO-Cu 1%

Na Figura 20 pode ser observado o gráfico da fotocatálise do corante RhB utilizando ZnO dopado com 1% de Cu, com e sem a adição de espécies sequestradores da grupos reativos.

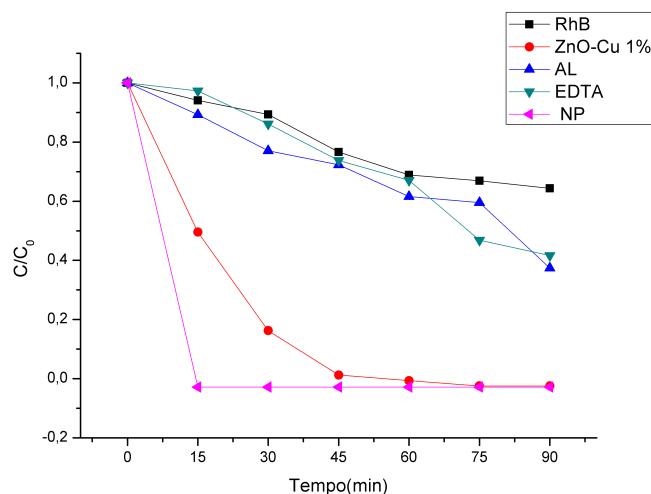


Figura 20 – Descoloração RhB utilizando ZnO dopado com 1% de Cu, com e sem os sequestradores de grupos reativos.

Na tabela 10 pode ser observada a porcentagem de descoloração da RhB utilizando ZnO dopado com 1% de Cu, com e sem a adição de espécies sequestradores da grupos reativos.

Tabela 10 – Descoloração RhB utilizando ZnO dopado com 1% de Cu, com e sem sequestradores de grupos reativos.

Amostra	%D.45min	%D.90min
Fotólise RhB	23,37	35,65
ZnO-Cu 1%	98,75	100
AL	27,69	62,61
EDTA	26,20	58,38
NP	100	100

5.6.1.4 Sequestradores: ZnO-Cu 1,5%

Na Figura 21 pode ser observado o gráfico da fotocatálise do corante RhB utilizando ZnO dopado com 1,5% de Cu, com e sem a adição de espécies sequestradores da grupos reativos.

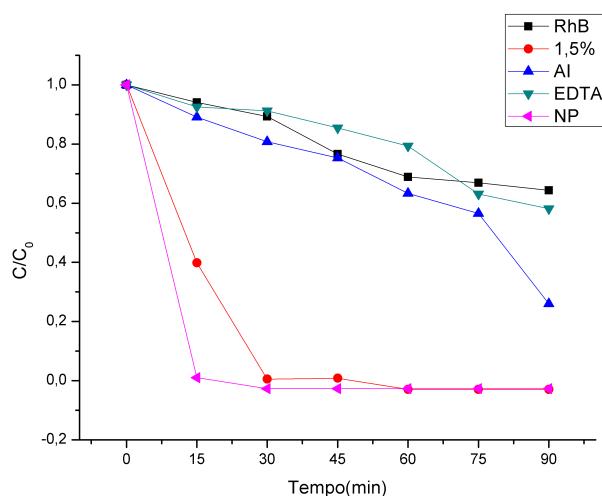


Figura 21 – Descoloração RhB utilizando ZnO dopado com 1,5% de Cu, com e sem os sequestradores de grupos reativos.

Na tabela 11 pode ser observada a porcentagem de descoloração da RhB utilizando ZnO dopado com 1,5% de Cu, com e sem a adição de espécies sequestradoras de grupos reativos.

Tabela 11 – Descoloração RhB utilizando ZnO dopado com 1,5% de Cu, com e sem sequestradores de grupos reativos.

Amostra	%D.45min	%D.90min
Fotólise RhB	23,37	35,65
ZnO-Cu 1,5%	100	100
AI	24,68	74,02
EDTA	55,3	58,12
NP	100	100

5.6.1.5 Sequestradores álcool isopropílico(AI), ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) e nitrato de prata(NP)

Na Figuras 22, 23 e 24 podem ser observados os gráficos de fotocatálise do corante RhB utilizando os sequestradores de espécies ativas álcool isopropílico, EDTA e nitrato de prata, respectivamente, para o ZnO não dopado e dopado com 0,5%, 1% e 1,5% de Cu.

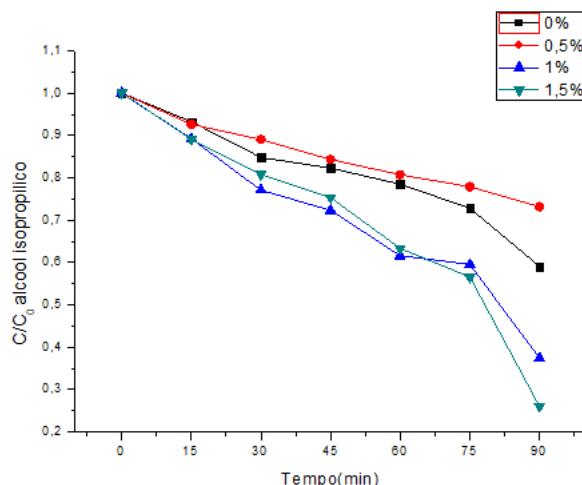


Figura 22 – Fotocatálise heterogênea utilizando sequestrador de espécies ativas álcool isopropílico, para ZnO não dopado; dopado com 0,5% de Cu ; dopado com 1% de Cu ; dopado com 1,5% de Cu

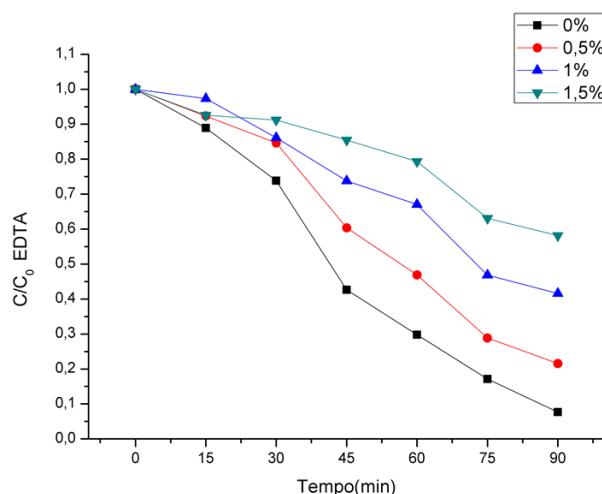


Figura 23 – Fotocatálise heterogênea utilizando sequestrador de espécies ativas EDTA, para ZnO não dopado; dopado com 0,5% de Cu ; dopado com 1% de Cu ; dopado com 1,5% de Cu

Ao comparar os comportamentos photocatalíticos da RhB na presença dos semicondutores ZnO não dopado e dopado com 0,5%, 1% e 1,5% de Cu é possível verificar que os radicais hidroxila são espécies ativas mais importantes na reação de fotocatálise utilizando ZnO não dopado e dopado com 0,5% de Cu. Já quando foi utilizado o EDTA, notou-se que os buracos são mais importantes na reação de fotocatálise utilizando os semicondutores ZnO dopados com 1% e 1,5% de Cu. Enquanto, quando foi utilizado o sequestrador de espécies ativas nitrato de prata, pode-se verificar que os elétrons recombinantes atrapalham a reação de fotocatálise heterogênea, visto que, eliminando a presença deles, o processo de fotocatálise heterogênea se deu em menos de 20 minutos para degradação de 100% do corante RhB.

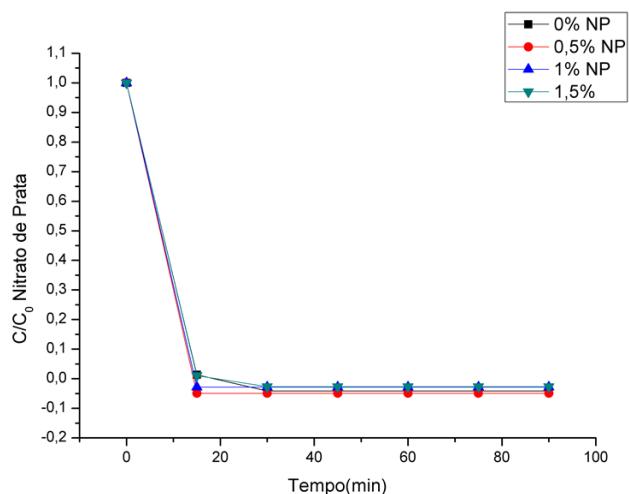


Figura 24 – Fotocatálise heterogênea utilizando sequestrador de espécies ativas nitrato de prata, para ZnO não dopado; dopado com 0,5% de Cu ; dopado com 1% de Cu ; dopado com 1,5% de Cu

5.6.2 Reúso

Foram realizados ensaios de fotocatálise utilizando os pós semicondutores restantes das fotocatálises de RhB utilizando cada um dos pós semicondutores produzidos.

Na tabela 12 pode ser observada a porcentagem de descoloração da RhB realizada utilizando ZnO não dopado e dopado com 0,5%, 1% e 1,5% de Cu, utilizando o material semicondutor que restou após a fotocatálise de RhB com cada um dos pós semicondutores produzidos(reúso), bem como a fotólise da RhB.

Tabela 12 – Descoloração RhB utilizando ZnO não dopado, utilizando o material semicondutor que restou após a fotocatálise(reúso), bem como a fotólise da RhB.

Amostra	%D.45min	%D.90min
Fotólise RhB	23,37	35,65
ZnO	96,37	100
Reuso ZnO	48,09	87,5
ZnO-Cu 0,5%	89,69	100
Reuso ZnO-Cu 0,5%	30	86,6
ZnO-Cu 1%	98,75	100
Reuso ZnO-Cu 1%	47	74,9
ZnO-Cu 1,5%	100	100
Reuso ZnO-Cu 1,5%	63	99,48

Pode-se observar que houve degradação do corante RhB em todos os reusos, contudo essa degradação foi consideravelmente menos eficiente que com os 50mg de semicondutor, devido a isso, acredita-se que a baixa concentração de semicondutor, em torno de 20mg para cada 100ml de solução de corante, tenha prejudicado o processo de fotocatálise heterogênea de RhB utilizando tanto o ZnO não dopado quanto os dopados com Cu, sendo que houveram diferenças entre eles, mas em geral houve perda de eficiência fotocatalítica para todas as amostras.

Um fator que pode ter contribuído para que houvesse uma perda em torno de 50% na massa de cada semicondutor é que o ZnO dopado ou não, se dispersa na solução de corante durante o ensaio de fotocatálise, o que faz com que uma certa quantidade de pó seja retirada juntamente com o corante em cada uma das alíquotas retiradas.

Nas Figuras 25, 26,27 e 28 podem ser observados os gráficos comparativos da fotólise de RhB, da fotocatálise da RhB para cada amostra de ZnO, dopado ou não e do reúso de cada um desses materiais.

5.6.2.1 Reúso ZnO não dopado

Na Figura 25 pode ser observado o gráfico da fotocatálise da RhB, realizada utilizando ZnO não dopado, utilizando o material semicondutor que restou após a fotocatálise, bem como a fotólise da RhB.

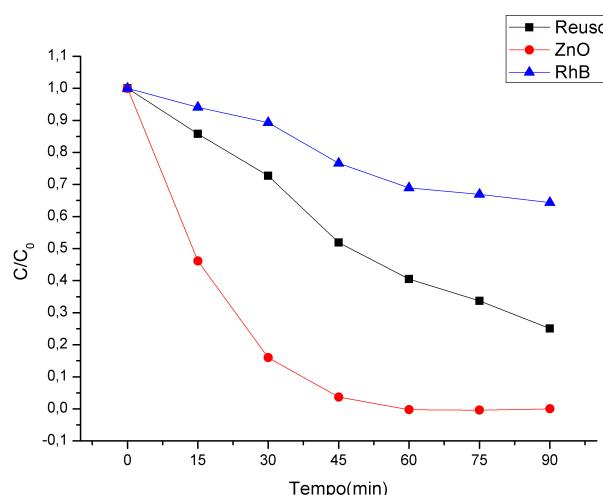


Figura 25 – Fotocatálise da RhB, realizada utilizando ZnO não dopado, utilizando o material semicondutor que restou após a fotocatálise(reúso), bem como a fotólise da RhB.

5.6.2.2 Reúso ZnO-Cu 0,5%

Na Figura 26 pode ser observado o gráfico da fotocatálise da RhB, realizada utilizando ZnO dopado com 0,5% de Cu, utilizando o material semicondutor que restou após a fotocatálise, bem como a fotólise da RhB.

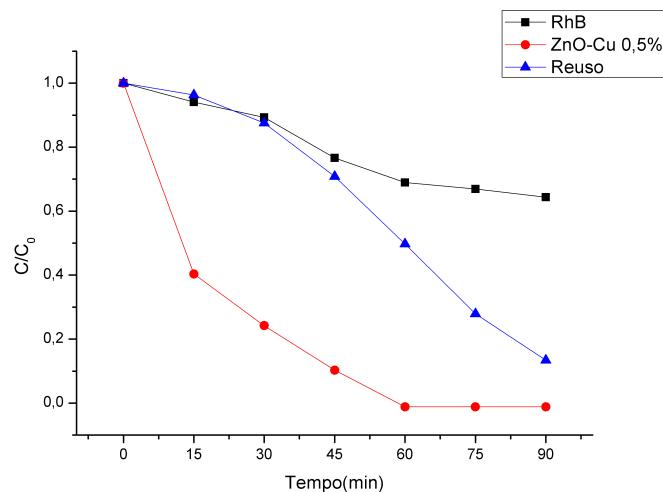


Figura 26 – da RhB, realizada utilizando ZnO dopado com 0,5% de Cu, utilizando o material semicondutor que restou após a fotocatálise(reúso), bem como a fotólise da RhB.

5.6.2.3 Reúso ZnO-Cu 1%

Na Figura 27 pode ser observado o gráfico da fotocatálise da RhB, realizada utilizando ZnO dopado com 1% de Cu, utilizando o material semicondutor que restou após a fotocatálise, bem como a fotólise da RhB.

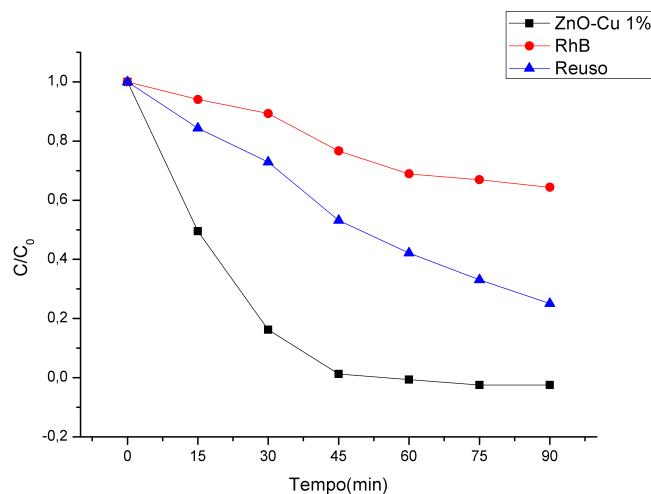


Figura 27 – Fotocatálise da RhB, realizada utilizando ZnO dopado com 1% de Cu, utilizando o material semicondutor que restou após a fotocatálise(reúso), bem como a fotólise da RhB.

5.6.2.4 Reúso ZnO-Cu 1,5%

Na Figura 28 pode ser observado o gráfico da fotocatálise da RhB, realizada utilizando ZnO dopado com 1,5% de Cu, utilizando o material semicondutor que restou após a fotocatálise, bem como a fotólise da RhB.

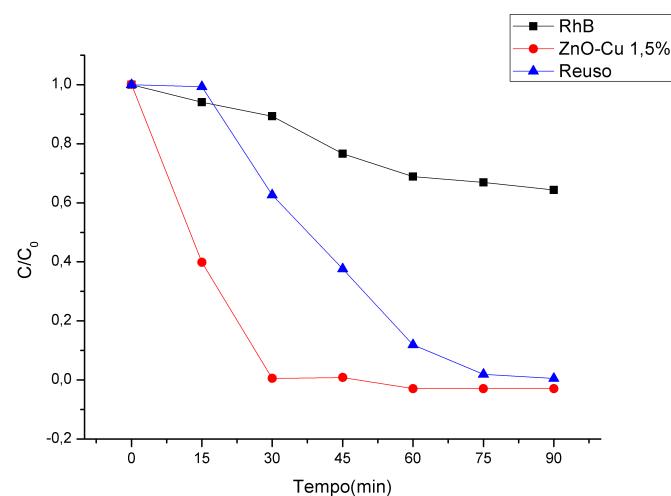


Figura 28 – Fotocatálise da RhB, realizada utilizando ZnO dopado com 1,5% de Cu, utilizando o material semicondutor que restou após a fotocatálise(reúso), bem como a fotólise da RhB.

6 CONCLUSÃO

Ao final deste trabalho foi possível obter ZnO não dopado e dopado com 0,5%, 1% e 1,5% de Cu, utilizando síntese HAM a 160°C por 30 minutos, esses materiais apresentaram fase cristalina wurtzita hexagonal que foi confirmada por difração de raios X e por espectroscopia de espalhamento Raman, com a análise de microscopia eletrônica de varredura foi possível verificar que foi obtida uma morfologia em formato de cilindros hexagonais de extremidades planas, também foi possível observar que esse material apresentou alta aglomeração, que é característica do ZnO. Através da espectroscopia de ultravioleta visível foi possível obter os dados para o cálculo de *band gap* do material sintetizado, a variação de valores de *band gap* foi pequena, sendo assim, pode ser desconsiderada. Também foi realizada a análise de PCZ dos materiais e nela não houveram variações significativas entre as amostras, mas conclui-se que o melhor resultado de fotocatálise heterogênea para esses materiais seria em pH próximo ao neutro. Os ensaios antimicrobianos foram realizados apenas para o ZnO não dopado, onde foi apresentada excelente atividade inibidora de bactérias e excelente atividade bactericida do material, o que é interessante quando se trata de remover contaminação do ambiente aquático. Na fotocatálise heterogênea, apenas o ZnO dopado com 1,5% de cobre apresentou melhoria no tempo de descoloração do corante rodamina B, sendo a descoloração em aproximadamente 30 minutos para essa dopagem e em aproximadamente 45 minutos para os demais materiais sintetizados. Sendo assim, foi possível realizar melhoria no ZnO com a dopagem com Cu para a aplicação em fotocatálise heterogênea do corante RhB.

REFERÊNCIAS

- ACEDO-MENDOZA, A. et al. Photodegradation of methylene blue and methyl orange with CuO supported on ZnO photocatalysts: The effect of copper loading and reaction temperature. **Materials science in semiconductor processing**, [S.I.], v.119, p.105257, 2020.
- ADHIKARI, S.; KIM, D.-H. Heterojunction C₃N₄/MoO₃ microcomposite for highly efficient photocatalytic oxidation of Rhodamine B. **Applied Surface Science**, [S.I.], v.511, p.145595, 2020.
- AFTAB, U. et al. Decolourization and degradation of textile azo dyes by Corynebacterium sp. isolated from industrial effluent. **Pakistan Journal of Zoology**, [S.I.], v.43, n.1, 2011.
- AGARWAL, S. et al. Gas sensing properties of ZnO nanostructures (flowers/rods) synthesized by hydrothermal method. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [S.I.], v.292, p.24–31, 2019.
- AHMAD, I. et al. Microwave-assisted one-pot hydrothermal synthesis of V and La co-doped ZnO/CNTs nanocomposite for boosted photocatalytic hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S.I.], v.47, n.34, p.15505–15515, 2022.
- AHMED, M.; ZHAO, R.; DU, J. et al. Nanostructural ZnO-based Electrochemical Sensor for Environmental Application. **Journal of The Electrochemical Society**, [S.I.], 2022.
- AKKARI, M. et al. Reprint of ZnO/sepiolite heterostructured materials for solar photocatalytic degradation of pharmaceuticals in wastewater. **Applied Clay Science**, [S.I.], v.160, p.3–8, 2018.
- AL-GHEETHI, A. A. et al. Sustainable approaches for removing Rhodamine B dye using agricultural waste adsorbents: A review. **Chemosphere**, [S.I.], v.287, p.132080, 2022.
- ALATAWI, N. et al. Enhanced solar photocatalytic performance of Cu-doped nanosized ZnO. **Polyhedron**, [S.I.], v.197, p.115022, 2021.

- ALMEIDA, W. L. d. Síntese e caracterização de pós nanométricos de óxidos de zinco e titânio pelo método sol-gel assistido por amido de mandioca (tapioca). , [S.I.], 2020.
- ALSHAMRI, A. M.; ALQARAGULLY, M. B.; ALJEBOREE, A. M.; ALKAIM, A. F. Zinc oxide assisted photocatalytic decolorization methyl violet dye: As a model for water treatment. **Materials Today: Proceedings**, [S.I.], 2021.
- ALVES, L. C. **Conversão catalítica por desidratação do glicerol a bioproductos utilizando sólidos a base de ZnO/Al₂O₃**. 2022. B.S. thesis — Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- ARAÚJO, E. R. D. et al. Avaliação do potencial antimicrobiano de extrato hidroalcoólico e aquoso da espécie *Anadenanthera colubrina* frente à bactérias gram negativa e gram positiva. **Biota Amazônia (Biote Amazonie, Biota Amazonia, Amazonian Biota)**, [S.I.], v.5, n.3, p.66–71, 2015.
- ARAÚJO, K. S. d. et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente & Água**, [S.I.], v.11, p.387–401, 2016.
- BASNET, P.; CHATTERJEE, S. Structure-directing property and growth mechanism induced by capping agents in nanostructured ZnO during hydrothermal synthesis—A systematic review. **Nano-Structures & Nano-Objects**, [S.I.], v.22, p.100426, 2020.
- BATISTELA, V. R. Síntese, caracterização e atividade de fotocatalisadores suportados de óxido de zinco em zeólitas. , [S.I.], 2016.
- BENKHAYA, S.; M'RABET, S.; EL HARFI, A. A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. **Inorganic Chemistry Communications**, [S.I.], v.115, p.107891, 2020.
- BHARAT, T. et al. Synthesis of doped zinc oxide nanoparticles: a review. **Materials Today: Proceedings**, [S.I.], v.11, p.767–775, 2019.
- BHAT, S. A. et al. Highly efficient catalytic reductive degradation of Rhodamine-B over Palladium-reduced graphene oxide nanocomposite. **Chemical Physics Letters**, [S.I.], v.754, p.137724, 2020.
- BIASOTTO, G. DESENVOLVIMENTO DE NANOESTRUTURAS E FILMES DE ZnO PARA APLICAÇÃO COMO SENSORES E NANOGERADORES. , [S.I.], 2015.
- BORGES, S. S.; XAVIER, L. P.; SILVA, A. C. d.; AQUINO, S. F. d. Imobilização de dióxido de titânio em diferentes materiais suporte para o emprego em fotocatálise heterogênea. **Química Nova**, [S.I.], v.39, p.836–844, 2016.

BREGADIOLLI, B. A.; FERNANDES, S. L.; GRAEFF, C. F. d. O. Easy and fast preparation of TiO₂-based nanostructures using microwave assisted hydrothermal synthesis. **Materials Research**, [S.I.], v.20, p.912–919, 2017.

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

CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais**: Uma Introdução, rev. [S.I.]: LTC, 2002.

CAMPOS, M. F. et al. **Fotocatalisadores magnéticos ZnO-Ag/CoFe₂O₄ aplicados na degradação de ibuprofeno**. 2021. Dissertação (Mestrado em Ciência da Computação) — Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

CHANDEKAR, K. V. et al. A facile one-pot flash combustion synthesis of La@ ZnO nanoparticles and their characterizations for optoelectronic and photocatalysis applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [S.I.], v.395, p.112465, 2020.

CHAVES, A. et al. Bandgap engineering of two-dimensional semiconductor materials. **npj 2D Materials and Applications**, [S.I.], v.4, n.1, p.29, 2020.

CHUKWUEMEKA-OKORIE, H. O. et al. Adsorption of tartrazine and sunset yellow anionic dyes onto activated carbon derived from cassava sieve biomass. **Applied Water Science**, [S.I.], v.11, n.2, p.1–8, 2021.

COCKERILL, F. R. et al. Methods for dilution antimicrobial susceptibility tests for bacteria that grow aerobically: approved standard. **(No Title)**, [S.I.], 2012.

DAS, A.; WARY, R. R.; NAIR, R. G. Cu modified ZnO nanoflakes: An efficient visible light-driven photocatalyst and a promising photoanode for dye sensitized solar cell (DSSC). **Solid State Sciences**, [S.I.], v.104, p.106290, 2020.

DHIMAN, P. et al. ZnO-based heterostructures as photocatalysts for hydrogen generation and depollution: a review. **Environmental Chemistry Letters**, [S.I.], p.1–35, 2022.

DI MAURO, A.; FRAGALA, M. E.; PRIVITERA, V.; IMPELLIZZERI, G. ZnO for application in photocatalysis: From thin films to nanostructures. **Materials Science in Semiconductor Processing**, [S.I.], v.69, p.44–51, 2017.

DIHOM, H. R. et al. Photocatalytic degradation of disperse azo dyes in textile wastewater using green zinc oxide nanoparticles synthesized in plant extract: A critical review. **Journal of Water Process Engineering**, [S.I.], v.47, p.102705, 2022.

DIVYA, M.; SOWMIA, C.; JOONA, K.; DHANYA, K. Synthesis of zinc oxide nanoparticle from Hibiscus rosa-sinensis leaf extract and investigation of its antimicrobial activity. **Res. J. Pharm. Biol. Chem.**, [S.I.], v.4, n.2, p.1137–1142, 2013.

DONG, H. et al. Progress of power field effect transistor based on ultra-wide bandgap Ga₂O₃ semiconductor material. **Journal of Semiconductors**, [S.I.], v.40, n.1, p.011802, 2019.

EBRAHIMI, R. et al. Photocatalytic degradation of organic dyes using WO₃-doped ZnO nanoparticles fixed on a glass surface in aqueous solution. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [S.I.], v.73, p.297–305, 2019.

ESGIN, H.; CAGLAR, Y.; CAGLAR, M. Photovoltaic performance and physical characterization of Cu doped ZnO nanopowders as photoanode for DSSC. **Journal of Alloys and Compounds**, [S.I.], v.890, p.161848, 2022.

FANG, M.; LIU, Z. Structure and properties variations in Zn_{1-x}Co_xO nanorods prepared by microwave-assisted hydrothermal method. **Materials Science in Semiconductor Processing**, [S.I.], v.57, p.233–238, 2017.

FARIAS, B. V. d. M. Propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas de ZnO dopadas com Co e Cr sintetizadas por sol-gel. , [S.I.], 2019.

FATIMAH, I. et al. Influencing Factors in the Synthesis of Photoactive Nanocomposites of ZnO/SiO₂-Porous Heterostructures from Montmorillonite and the Study for Methyl Violet Photodegradation. **Nanomaterials**, [S.I.], v.11, n.12, p.3427, 2021.

FATIMAH, I. et al. Enhanced Photocatalytic Activity of Zn-Al Layered Double Hydroxides for Methyl Violet and Peat Water Photooxidation. **Nanomaterials**, [S.I.], v.12, n.10, p.1650, 2022.

FUKURO, I. Y.; OKUSE, J. W. **Degradação do azul de metíleno por fotocatálise heterogênea utilizando ZnO como catalisador**. 2018. B.S. thesis — Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

GAUTAM, N.; GUPTA, H.; KAPOOR, A.; SINGH, F. Evolution of symmetry forbidden and silent Raman modes of cadmium doped zinc oxide films activated by swift heavy ion irradiation. **Physica B: Condensed Matter**, [S.I.], v.570, p.13–18, 2019.

GIRALDI, T. et al. Utilização de partículas de ZnO: Mn para a degradação do azul de metíleno por processo de fotocatálise. **Cerâmica**, [S.I.], v.62, p.345–350, 2016.

GOLIN, R. et al. Descoloração de Rodamina B via reação Fenton usando nanopartículas de ferro suportadas em biomassa da casca de Castanha-do-Brasil. **Matéria (Rio de Janeiro)**, [S.I.], v.27, p.e20220039, 2022.

- GUALBERTO, J. C. d. S. et al. Síntese e caracterização de ZnO pelo método de Pechini para aplicação em fotocatálise. , [S.I.], 2017.
- GUO, S.; HOU, Q.; ZHAO, C.; ZHANG, Y. Study of the effect of Cu heavy doping on band gap and absorption spectrum of ZnO. **Chemical Physics Letters**, [S.I.], v.614, p.15–20, 2014.
- HOLZAPFEL, P. D. et al. Avaliação de diferentes rotas de síntese de óxido de zinco nanoestruturado e sua aplicação em processo fotocatalítico. , [S.I.], 2023.
- HORZUM, S. et al. Monitoring the characteristic properties of Ga-doped ZnO by Raman spectroscopy and atomic scale calculations. **Journal of Molecular Structure**, [S.I.], v.1180, p.505–511, 2019.
- HOSEINPOUR, V.; SOURI, M.; GHAEMI, N.; SHAKERI, A. Optimization of green synthesis of ZnO nanoparticles by *Dittrichia graveolens* (L.) aqueous extract. **Health Biotechnol. Biopharma**, [S.I.], v.1, n.2, p.39–49, 2017.
- HOSSIENZADEH, K. et al. Sonocatalytic and photocatalytic efficiency of transition metal-doped ZnO nanoparticles in the removal of organic dyes from aquatic environments. **Korean Journal of Chemical Engineering**, [S.I.], v.36, p.1360–1370, 2019.
- ISLAM, M. R.; RAHMAN, M.; FARHAD, S.; PODDER, J. Structural, optical and photocatalysis properties of sol–gel deposited Al-doped ZnO thin films. **Surfaces and Interfaces**, [S.I.], v.16, p.120–126, 2019.
- ISLAM, T. et al. Impact of textile dyes on health and ecosystem: A review of structure, causes, and potential solutions. **Environmental Science and Pollution Research**, [S.I.], v.30, n.4, p.9207–9242, 2023.
- JEONG, H. I.; PARK, S.; YANG, H. I.; CHOI, W. Electrical properties of MoSe₂ metal-oxide-semiconductor capacitors. **Materials Letters**, [S.I.], v.253, p.209–212, 2019.
- JOSHI, K. et al. Band gap widening and narrowing in Cu-doped ZnO thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, [S.I.], v.680, p.252–258, 2016.
- KALPANA, V.; DEVI RAJESWARI, V. A review on green synthesis, biomedical applications, and toxicity studies of ZnO NPs. **Bioinorganic chemistry and applications**, [S.I.], v.2018, 2018.
- KARTHIK, K. et al. Green synthesis of Cu-doped ZnO nanoparticles and its application for the photocatalytic degradation of hazardous organic pollutants. **Chemosphere**, [S.I.], v.287, p.132081, 2022.

KATE, R. et al. Solid state low temperature synthesis approach for ZnO-ZnS nanohe-
terostructure with functionality as a photocatalyst for H₂ production and for DSSC.
Journal of Alloys and Compounds, [S.I.], v.858, p.158348, 2021.

KATHIRESAN, G. et al. Photocatalytic degradation efficiency of ZnO, GO and PVA
nanoadsorbents for crystal violet, methylene blue and trypan blue dyes. **Optik**, [S.I.],
v.238, p.166671, 2021.

KAYA, S. I.; CETINKAYA, A.; OZKAN, S. A. Latest advances on the nanomaterials-
based electrochemical analysis of azo toxic dyes Sunset Yellow and Tartrazine in food
samples. **Food and Chemical Toxicology**, [S.I.], v.156, p.112524, 2021.

KHALFALLAH, B.; RIAHI, I.; CHAABOUNI, F. Effect of Cu doping on the structural,
optical and electrical properties of ZnO thin films grown by RF magnetron sputtering:
application to solar photocatalysis. **Optical and Quantum Electronics**, [S.I.], v.53, n.5,
p.238, 2021.

KHAN, S. H.; PATHAK, B. Zinc oxide based photocatalytic degradation of persistent
pesticides: A comprehensive review. **Environmental Nanotechnology, Monitoring &
Management**, [S.I.], v.13, p.100290, 2020.

KIBAMBE, M. G. et al. Efficiency of selected wastewater treatment processes in re-
moving estrogen compounds and reducing estrogenic activity using the T47D-KBLUC
reporter gene assay. **Journal of environmental management**, [S.I.], v.260, p.110135,
2020.

KUMAR, O. P. et al. Nanoscale ZrRGOCuFe layered double hydroxide composites for
enhanced photocatalytic degradation of dye contaminant. **Materials Science in Semi-
conductor Processing**, [S.I.], v.128, p.105748, 2021.

KUMAR, S.; KARTHIKEYAN, S.; LEE, A. F. g-C₃N₄-based nanomaterials for visible
light-driven photocatalysis. **Catalysts**, [S.I.], v.8, n.2, p.74, 2018.

KUMAR, S. et al. Structural, Morphological, Optical and Magnetic Studies of Cu-Doped
ZnO Nanostructures. **Materials**, [S.I.], v.15, n.22, p.8184, 2022.

KURIAKOSE, S.; SATPATI, B.; MOHAPATRA, S. Highly efficient photocatalytic degra-
dation of organic dyes by Cu doped ZnO nanostructures. **Physical Chemistry Chemi-
cal Physics**, [S.I.], v.17, n.38, p.25172–25181, 2015.

LAHMAR, H. et al. Photocatalytic degradation of methyl orange on the novel hetero-
system La₂NiO₄/ZnO under solar light. **Chemical Physics Letters**, [S.I.], v.742,
p.137132, 2020.

LANG, X.; CHEN, X.; ZHAO, J. Heterogeneous visible light photocatalysis for selective organic transformations. **Chemical Society Reviews**, [S.I.], v.43, n.1, p.473–486, 2014.

LE, A. T.; AHMADIPOUR, M.; PUNG, S.-Y. A review on ZnO-based piezoelectric nanogenerators: Synthesis, characterization techniques, performance enhancement and applications. **Journal of Alloys and Compounds**, [S.I.], v.844, p.156172, 2020.

LEICHTWEIS, J. et al. Avaliação dos compósitos CuFe₂O₄/Biochar e ZnFe₂O₄/Biochar na degradação de rodamina B via processo foto-Fenton. **Processos Químicos e Biotecnológicos Volume 6**, [S.I.], p.50, 2020.

LENG, Y. **Materials characterization**: introduction to microscopic and spectroscopic methods. [S.I.]: John Wiley & Sons, 2009.

LI, Y. et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of copper oxide-based gas-sensitive nanostructures. **Rare Metals**, [S.I.], v.40, n.6, p.1477–1493, 2021.

LIMA, M. A. d. **Degradação de agrotóxico por fotocatálise heterogênea**. 2019. B.S. thesis — Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

LIMA, N. A. et al. Caracterização estrutural e magnética do ZnO do sistema ZnO: Mn. , [S.I.], 2016.

LIZ, M. V. d. Estudo da potencialidade da fotocatálise heterogênea (TiO₂ e ZnO) e dos processos Fenton para remediação de águas contaminadas pelos estrogênios estrona, 17B-estradiol e 17a-etinilestradiol. , [S.I.], 2013.

LUSTOSA, G. M. M. M. Síntese via método dos precursores poliméricos e caracterização multifuncional de nanopartículas de SnO₂ modificadas com zinco-nióbio e cobalto-nióbio. , [S.I.], 2017.

LYON, L. A. et al. Raman spectroscopy. **Analytical Chemistry**, [S.I.], v.70, n.12, p.341–362, 1998.

MA, W.; XU, L.; TIAN, Z.; ZANG, A. Changes in photocatalytic activity and optical properties of ZnO whiskers induced by UV irradiation. **Journal of Luminescence**, [S.I.], p.119015, 2022.

MACHADO, L. V. R.; MELO COSTA, A. C. F. de. OBTENÇÃO POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO DE SEMICONDUTORES MAGNÉTICOS DILUÍDOS (SMDs) A PARTIR DO SISTEMA Z_{1-x}F_xO DOPADO COM 0, 0; 0, 05; 0, 10; 0, 15; 0, 20; 0, 25; 0, 30; 0, 35 E 0, 40MOL DE ÍONS DE FE 3. , [S.I.], 2019.

- MAIA, G. et al. Aperfeiçoamento da produção de partículas de óxido de zinco para aplicação em células solares. **Cerâmica**, [S.I.], v.62, p.91–97, 2016.
- MALEKI, A. et al. The photocatalytic removal of diazinon from aqueous solutions using tungsten oxide doped zinc oxide nanoparticles immobilized on glass substrate. **Journal of Molecular Liquids**, [S.I.], v.297, p.111918, 2020.
- MANKES, R.; SILVER, C. Hospital antibiotic wasting and evaluation of potential ecological effects. **Peertechz J Environ Sci Toxicol** 1 (1): 012, [S.I.], v.22, 2016.
- MAO, Y. et al. Solvothermal synthesis and photocatalytic properties of ZnO micro/nanostructures. **Ceramics International**, [S.I.], v.45, n.2, p.1724–1729, 2019.
- MARQUES, F. C.; STUMBO, A. M.; CANELA, M. C. Estratégias e materiais utilizados em fotocatálise heterogênea para geração de hidrogênio através da fotólise da água. **Química Nova**, [S.I.], v.40, p.561–571, 2017.
- MEDINA-RAMÍREZ, I. E. et al. Enhanced photocatalytic and antifungal activity of ZnO–Cu²⁺ and Ag@ ZnO–Cu²⁺ materials. **Ceramics International**, [S.I.], v.48, n.9, p.12660–12674, 2022.
- MERAT, L. M. O. C.; MENEZES, L. R. de; SILVA, E. O. da. Efeito de nanopartículas de SiO₂ e ZnO sobre propriedades ópticas e mecânicas do policarbonato visando sua aplicação em lentes oftálmicas. **Brazilian Journal of Development**, [S.I.], v.6, n.3, p.13977–13984, 2020.
- MOHARAM, M. M. et al. Semiconductors as effective electrodes for dye sensitized solar cell applications. **Topics in Current Chemistry**, [S.I.], v.379, p.1–17, 2021.
- MOTA, F. S.; OLIVEIRA, H. A. d.; SOUTO, R. C. F. Perfil e prevalência de resistência aos antimicrobianos de bactérias Gram-negativas isoladas de pacientes de uma unidade de terapia intensiva. **RBAC**, [S.I.], v.50, n.3, p.270–277, 2018.
- MUGUNTHAN, E.; SAIDUTTA, M.; JAGADEESHBABU, P. Photocatalytic activity of ZnO-WO₃ for diclofenac degradation under visible light irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [S.I.], v.383, p.111993, 2019.
- MUKAI, K. N. et al. Síntese e caracterização de homojunções pn baseadas em filmes finos de aerogéis de ZnO-Na/ZnO-Al. , [S.I.], 2022.
- MULVANEY, S. P.; KEATING, C. D. Raman spectroscopy. **Analytical Chemistry**, [S.I.], v.72, n.12, p.145–158, 2000.

MUTALIK, C. et al. High uv-vis-nir light-induced antibacterial activity by heterostructured TiO₂-FeS₂ nanocomposites. **International Journal of Nanomedicine**, [S.I.], v.15, p.8911, 2020.

NASROLLAHZADEH, M. S.; HADAVIFAR, M.; GHASEMI, S. S.; ARAB CHAMJAN-GALI, M. Synthesis of ZnO nanostructure using activated carbon for photocatalytic degradation of methyl orange from aqueous solutions. **Applied Water Science**, [S.I.], v.8, n.4, p.1–12, 2018.

NEMIWAL, M.; ZHANG, T. C.; KUMAR, D. Recent progress in g-C₃N₄, TiO₂ and ZnO based photocatalysts for dye degradation: Strategies to improve photocatalytic activity. **Science of the total environment**, [S.I.], v.767, p.144896, 2021.

NOGUEIRA, R. F.; JARDIM, W. F. Heterogeneous photocatalysis and its environmental applications. **Química Nova**, [S.I.], v.21, p.69–72, 1998.

PASCARIU, P. et al. Novel rare earth (RE-La, Er, Sm) metal doped ZnO photocatalysts for degradation of Congo-Red dye: Synthesis, characterization and kinetic studies. **Journal of environmental management**, [S.I.], v.239, p.225–234, 2019.

PIRHASHEMI, M.; HABIBI-YANGJEH, A. Ultrasonic-assisted preparation of plasmonic ZnO/Ag/Ag₂WO₄ nanocomposites with high visible-light photocatalytic performance for degradation of organic pollutants. **Journal of colloid and interface science**, [S.I.], v.491, p.216–229, 2017.

PUNZI, M. et al. Degradation of a textile azo dye using biological treatment followed by photo-Fenton oxidation: evaluation of toxicity and microbial community structure. **Chemical engineering journal**, [S.I.], v.270, p.290–299, 2015.

QI, K. et al. Sonochemical synthesis of photocatalysts and their applications. **Journal of Materials Science & Technology**, [S.I.], v.123, p.243–256, 2022.

RABBANI, M.; SHOKRAIYAN, J.; RAHIMI, R.; AMROLLAHI, R. Comparison of photocatalytic activity of ZnO, Ag-ZnO, Cu-ZnO, Ag, Cu-ZnO and TPPS/ZnO for the degradation of methylene blue under UV and visible light irradiation. **Water Science and Technology**, [S.I.], v.84, n.7, p.1813–1825, 2021.

RAFIQ, A. et al. Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [S.I.], v.97, p.111–128, 2021.

RAHMAN, Q. I.; AHMAD, M.; MISRA, S. K.; LOHANI, M. Effective photocatalytic degradation of rhodamine B dye by ZnO nanoparticles. **Materials Letters**, [S.I.], v.91, p.170–174, 2013.

- RAIZADA, P. et al. Visible light assisted photodegradation of 2, 4-dinitrophenol using Ag₂CO₃ loaded phosphorus and sulphur co-doped graphitic carbon nitride nanosheets in simulated wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**, [S.I.], v.13, n.1, p.3196–3209, 2020.
- RAJENDRACHARI, S. et al. Antimicrobial investigation of CuO and ZnO nanoparticles prepared by a rapid combustion method. **Physical chemistry research**, [S.I.], v.7, n.4, p.799–812, 2019.
- REIS DARCIE, L. dos et al. Utilização de biomassa lignocelulósica como potencial removedor de Rodamina B Utilization of lignocellulosic biomass as a potential Rhodamine B remover. **Brazilian Journal of Development**, [S.I.], v.7, n.7, p.66756–66771, 2021.
- RODRIGUES, C. S.; MADEIRA, L. M.; BOAVENTURA, R. A. Treatment of textile dye wastewaters using ferrous sulphate in a chemical coagulation/flocculation process. **Environmental technology**, [S.I.], v.34, n.6, p.719–729, 2013.
- ROMEIRO, F. d. C. et al. Obtenção de nanoestruturas de Zn_{1-x}M_xO (M= Mn²⁺ e Co²⁺) pelo método hidrotérmico: estrutura e propriedades ópticas e magnéticas. , [S.I.], 2014.
- ROSA, A. L. et al. Effect of synthesis temperature on crystallinity, morphology and cell viability of nanostructured hydroxyapatite via wet chemical precipitation method: Effect of temperature on hydroxyapatite properties. **International Journal of Advances in Medical Biotechnology-IJAMB**, [S.I.], v.5, n.1, p.29–35, 2022.
- RUAS, B. d. O. Análise microestrutural do óxido de zinco e do óxido de zinco dopado. , [S.I.], 2018.
- SAAD, A. M. et al. Photocatalytic degradation of malachite green dye using chitosan supported ZnO and Ce–ZnO nano-flowers under visible light. **Journal of environmental management**, [S.I.], v.258, p.110043, 2020.
- SALAH, N. et al. Size controlled, antimicrobial ZnO nanostructures produced by the microwave assisted route. **Materials Science and Engineering: C**, [S.I.], v.99, p.1164–1173, 2019.
- SANAKOUSAR, F.; VIDYASAGAR, C.; JIMÉNEZ-PÉREZ, V.; PRAKASH, K. Recent progress on visible-light-driven metal and non-metal doped ZnO nanostructures for photocatalytic degradation of organic pollutants. **Materials Science in Semiconductor Processing**, [S.I.], v.140, p.106390, 2022.

- SANTOS, A. L. d. et al. Estudo dos métodos de síntese, sonoquímica e precursores poliméricos, na evolução estrutural e morfológica do ZnWO₄. , [S.I.], 2021.
- SANTOS, K. d. C. G. **Remoção do corante Azo Direct Black 22 utilizando fungos Aspergillus**. 2021. B.S. thesis — Brasil.
- SCHMIDT, R.; PRADO-GONJAL, J.; MORÁN, E. Microwave Assisted Hydrothermal Synthesis of Nanoparticles. **arXiv preprint arXiv:2203.02394**, [S.I.], 2022.
- SCHNEIDER, R. et al. Dye Adsorption Capacity of MoS₂ Nanoflakes Immobilized on Poly (lactic acid) Fibrous Membranes. **ACS Applied Nano Materials**, [S.I.], v.4, n.5, p.4881–4894, 2021.
- SELVARAJ, V.; KARTHIKA, T. S.; MANSIYA, C.; ALAGAR, M. An over review on recently developed techniques, mechanisms and intermediate involved in the advanced azo dye degradation for industrial applications. **Journal of molecular structure**, [S.I.], v.1224, p.129195, 2021.
- SEMENSATO, L. M. S. et al. Avaliação física e fotocatalítica para degradação de corante por meio de peças porosas de ZnO obtidas por rota não convencional. , [S.I.], 2022.
- SHARMA, J. et al. Pharmaceutical residues: One of the significant problems in achieving 'clean water for all' and its solution. **Environmental Research**, [S.I.], p.114219, 2022.
- SHARMA, P. K.; KUMAR, M.; PANDEY, A. C. Green luminescent ZnO: Cu²⁺ nanoparticles for their applications in white-light generation from UV LEDs. **Journal of Nanoparticle Research**, [S.I.], v.13, p.1629–1637, 2011.
- SILVA, B. L. da et al. Increased antibacterial activity of ZnO nanoparticles: Influence of size and surface modification. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, [S.I.], v.177, p.440–447, 2019.
- SILVA, F. M. d. et al. **Degradação de corante azo Acid black 210 Na por meio de eletro-oxidação com eletrodos de grafite**. 2022. Dissertação (Mestrado em Ciência da Computação) — Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
- SILVA, F. O. et al. O ESTADO DA ARTE DA SÍNTESE DE SEMICONDUTORES NANOCRISTALINOS COLOIDAIS. **Quim. Nova**, [S.I.], v.33, n.9, p.1933–1939, 2010.
- SILVA NETO, I. F. da; SOUZA, M. N. C.; ALMEIDA, S. C. X. de. DEGRADAÇÃO DE CORANTES POR PROCESSOS FOTOCATALÍTICOS NO TRATAMENTO DE EFLuentes INDUSTRIAS: UMA REVISÃO INTEGRATIVA. **BIOFARM-Journal of Biology & Pharmacy and Agricultural Management**, [S.I.], v.16, n.4, p.365–373, 2020.

- SILVA, R. A. d. Síntese de nanoestruturas de ZnO por redução carbotérmica e hidrotermal, assistido por micro-ondas: caracterização como sensor. , [S.I.], 2012.
- SOUTO, R. S.; LEIJNSE, M.; SCHRADE, C. Josephson diode effect in supercurrent interferometers. **Physical Review Letters**, [S.I.], v.129, n.26, p.267702, 2022.
- SOUZA, E. F. d.; PORTO, M. B.; POMPERMAYER, N. B.; BERGAMO, M. H. d. S. Comparação dos processos de síntese e do desempenho de photocatalisadores para a degradação do corante rodamina B. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, [S.I.], v.23, p.791–799, 2018.
- SOUZA, M. A. d. et al. Influência do método de síntese nas propriedades físico-químicas e no desempenho fotocatalítico do Nb₂O₅. , [S.I.], 2023.
- SRUTHI, L.; JANANI, B.; KHAN, S. S. Ibuprofen removal from aqueous solution via light-harvesting photocatalysis by nano-heterojunctions: A review. **Separation and Purification Technology**, [S.I.], v.279, p.119709, 2021.
- STAROBOR, A.; MIRONOV, E.; PALASHOV, O.; BALABANOV, S. Thermal lens in magneto-active ZnS, ZnSe and CdSe semiconductor media. **Optical Materials**, [S.I.], v.138, p.113740, 2023.
- STRACHOWSKI, T. et al. Luminescence Properties of Nano Zinc Oxide Doped with Al (III) Ions Obtained in Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis. **Materials**, [S.I.], v.15, n.4, p.1403, 2022.
- SUJINNAPRAM, S.; WONGRERKDEE, S. Synergistic effects of structural, crystalline, and chemical defects on the photocatalytic performance of Y-doped ZnO for carbaryl degradation. **Journal of Environmental Sciences**, [S.I.], v.124, p.667–677, 2023.
- TAHIR, M.; ALI, S.; RIZWAN, M. A review on remediation of harmful dyes through visible light-driven WO₃ photocatalytic nanomaterials. **International Journal of Environmental Science and Technology**, [S.I.], v.16, n.8, p.4975–4988, 2019.
- TAHIR, M. B.; NABI, G.; RAFIQUE, M.; KHALID, N. Nanostructured-based WO₃ photocatalysts: recent development, activity enhancement, perspectives and applications for wastewater treatment. **International Journal of Environmental Science and Technology**, [S.I.], v.14, n.11, p.2519–2542, 2017.
- TAUC, J. Absorption edge and internal electric fields in amorphous semiconductors. **Materials Research Bulletin**, [S.I.], v.5, n.8, p.721–729, 1970.
- TEIXEIRA, A. R. F. A. Role of active species on photocatalytic degradation of remazol golden yellow textile dye employing SrSnO₃ or TiO₂ as catalyst. , [S.I.], 2015.

- THANG, N. Q. et al. High-efficient photocatalytic degradation of commercial drugs for pharmaceutical wastewater treatment prospects: A case study of Ag/g-C₃N₄/ZnO nanocomposite materials. **Chemosphere**, [S.I.], v.282, p.130971, 2021.
- THEMA, F.; MANIKANDAN, E.; DHLAMINI, M.; MAAZA, M. Green synthesis of ZnO nanoparticles via Agathosma betulina natural extract. **Materials Letters**, [S.I.], v.161, p.124–127, 2015.
- TROMMER, R. M. Obtenção de óxido de zinco nanoestruturado por aspersão de solução em chama e caracterização de propriedades e da atividade photocatalítica. , [S.I.], 2011.
- TRUONG, T. T.; PHAM, T. T.; TRUONG, T. T. T.; PHAM, T. D. Synthesis, characterization of novel ZnO/CuO nanoparticles, and the applications in photocatalytic performance for rhodamine B dye degradation. **Environmental Science and Pollution Research**, [S.I.], p.1–13, 2022.
- ÜCKER, C. L. et al. Photocatalytic degradation of rhodamine B using Nb₂O₅ synthesized with different niobium precursors: factorial design of experiments. **Ceramics International**, [S.I.], v.47, n.14, p.20570–20578, 2021.
- ÜCKER, C. L. et al. Facile preparation of Nb₂O₅/TiO₂ heterostructures for photocatalytic application. **Chemical Physics Impact**, [S.I.], p.100079, 2022.
- UMPIERRES, C. S. et al. Microwave-activated carbons from tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) seed for efficient removal of 2-nitrophenol from aqueous solutions. **Environmental technology**, [S.I.], v.39, n.9, p.1173–1187, 2018.
- VINAYAGAM, R. et al. Synthesis of photocatalytic zinc oxide nanoflowers using *Peltaphorum pterocarpum* pod extract and their characterization. **Applied Nanoscience**, [S.I.], p.1–11, 2021.
- VISHNUKUMAR, P.; VIVEKANANDHAN, S.; MISRA, M.; MOHANTY, A. Recent advances and emerging opportunities in phytochemical synthesis of ZnO nanostructures. **Materials Science in Semiconductor Processing**, [S.I.], v.80, p.143–161, 2018.
- VITTAL, R.; HO, K.-C. Zinc oxide based dye-sensitized solar cells: A review. **Renewable and Sustainable energy reviews**, [S.I.], v.70, p.920–935, 2017.
- WAGHCHAURE, R. H.; ADOLE, V. A.; JAGDALE, B. S. Photocatalytic degradation of methylene blue, rhodamine B, methyl orange and Eriochrome black T dyes by modified ZnO nanocatalysts: A concise review. **Inorganic Chemistry Communications**, [S.I.], p.109764, 2022.

- WEERATHUNGA, H. et al. Nanostructure Shape-Effects in ZnO heterogeneous photocatalysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S.I.], v.606, p.588–599, 2022.
- WELDEGEBRIEAL, G. K. Synthesis method, antibacterial and photocatalytic activity of ZnO nanoparticles for azo dyes in wastewater treatment: A review. **Inorganic Chemistry Communications**, [S.I.], v.120, p.108140, 2020.
- WITKIEWICZ, Z.; JASEK, K.; GRABKA, M. Semiconductor gas sensors for detecting chemical warfare agents and their simulants. **Sensors**, [S.I.], v.23, n.6, p.3272, 2023.
- XIN, Z.; LI, L.; ZHANG, X.; ZHANG, W. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of chrysanthemum-like Ag/ZnO prismatic nanorods and their photocatalytic properties with multiple modes for dye degradation and hydrogen production. **RSC advances**, [S.I.], v.8, n.11, p.6027–6038, 2018.
- ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. **Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento**. [S.I.]: Ed. Cultura Acadêmica: São Paulo, 2016.
- ZARHRI, Z. et al. Comparative study of optical properties of ZnO Zinc Blend and Rock Salt structures, TB-mBJ and GGA approximations. **Physica B: Condensed Matter**, [S.I.], v.634, p.413798, 2022.
- ZHANG, L. et al. Adsorption of dyes brilliant blue, sunset yellow and tartrazine from aqueous solution on chitosan: Analytical interpretation via multilayer statistical physics model. **Chemical Engineering Journal**, [S.I.], v.382, p.122952, 2020.
- ZHU, B. et al. Copper sulfide as an excellent co-catalyst with K₂S₂O₈ for dye decomposition in advanced oxidation process. **Separation and Purification Technology**, [S.I.], v.233, p.116057, 2020.
- ZHU, L.; LI, Y.; ZENG, W. Hydrothermal synthesis of hierarchical flower-like ZnO nanostructure and its enhanced ethanol gas-sensing properties. **Applied Surface Science**, [S.I.], v.427, p.281–287, 2018.
- ZNAIDI, L. Sol–gel-deposited ZnO thin films: A review. **Materials Science and Engineering: B**, [S.I.], v.174, n.1-3, p.18–30, 2010.

Anexos

ANEXO A – Ensaio Antimicrobiano

Para averiguar o potencial inibidor e o potencial bactericida do ZnO, foram realizados ensaios antimicrobianos no pó semicondutor em questão. Os ensaios foram o MIC (Concentração Inibitória Mínima, do inglês Minimum Inhibitory Concentration) e o MBC (Concentração Bactericida Mínima, do inglês Minimum Bactericidal Concentration).

A.1 Minimum Inhibitory Concentration (MIC)

As MIC de ZnO foram determinadas pelo método de microdiluição em caldo, conforme relatado por (COCKERILL et al., 2012). Foram utilizadas placas de microtitulação de 96 poços, onde primeiro foram adicionados 100 μ L de caldo Muellher-hinton (MHB, Himedia) em todos os poços. Em seguida, a solução estoque do composto foi adicionada em cada poço da primeira coluna da placa, realizando uma diluição seriada transferindo 100 μ L de uma coluna da placa para as demais, sucessivamente. Em seguida, foram adicionados 5uL de inóculo bacteriano em todos os poços da placa, com exceção dos controles negativos, e em seguida as placas foram incubadas a 35 mais ou menos 2°C por 24 horas em câmara úmida. Os controles positivo e negativo foram representados por poços contendo apenas inóculo bacteriano e meio de cultura, respectivamente, com todas as análises realizadas em triplicata. Ao final do período de incubação, 20 μ L de solução aquosa de cloreto de trifentetrazólio (TTC) a 2% foram adicionados a todos os poços da placa de microdiluição e incubados por 3 horas a 35 mais ou menos 2°C. O desenvolvimento de cor rosa nos poços indicou crescimento bacteriano e a sua ausência indicou inibição bacteriana. A concentração correspondente ao primeiro poço onde não havia cor representou a MIC do composto. Os poços também foram verificados visualmente quanto à turbidez do meio, quando os poços permaneceram incolores após incubação com TTC.

A.2 Minimum Bactericidal Concentration (MBC)

Após a incubação das placas de microdiluição, os poços foram fortificados utilizando um replicador, transferindo 10 μ L de cada poço para placas de petri contendo ágar Muller-hinton (MH, Himedia), que foram incubadas a 35 mais ou menos 2°C por 24 horas. Após esse tempo, foi analisada a formação de manchas bacterianas nas

placas, e a concentração correspondente à primeira mancha onde não houve crescimento representou o MBC.

A.3 Resultados para MIC e para MBC

O composto apresentou alta atividade inibitória para *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*, com faixa de MIC <0,1 a 2 mg/mL, sem atividade para *Pseudomonas aeruginosa* (MIC > 50 mg/mL). O mesmo resultado foi observado para a atividade bactericida, com faixa de MBC de 0,1 a 0,4 mg/mL para *S. aureus* e *E. coli*, respectivamente, enquanto não houve atividade bactericida observada para *P. aeruginosa* ATCC 27853.

Na Figura 29 pode ser visto o ensaio de concentração inibitória mínima *minimum inhibitory concentration* de ZnO para *S. aureus* e *E. coli*, enquanto a Figura 30 mostra o ensaio de concentração inibitória mínima *minimum inhibitory concentration* de ZnO para *P. aeruginosa*.

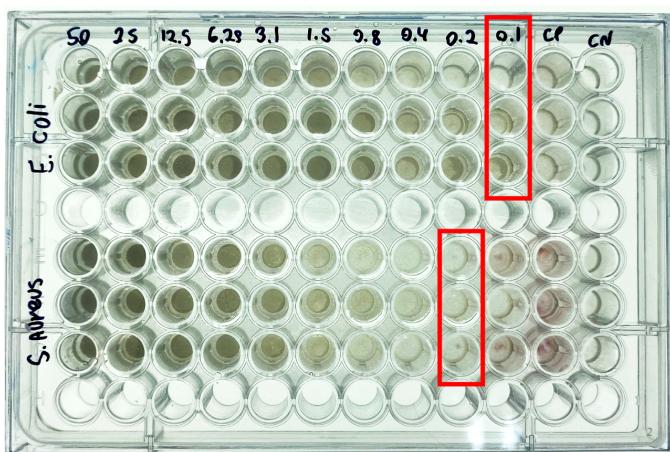


Figura 29 – Concentração inibitória mínima de ZnO para *E. coli* e *S. aureus* a); Concentração inibitória mínima de ZnO para *P. aeruginosa* b)



Figura 30 – Concentração inibitória mínima de ZnO para *P. aeruginosa*

Na Figura 31 a) pode ser visto o ensaio de concentração bactericida mínima *minimum bactericidal concentration* de ZnO para *S. aureus* e *E. coli*, enquanto a Figura 31 b) mostra o ensaio de concentração bactericida mínima *minimum bactericidal concentration* de ZnO para *P. aeruginosa*

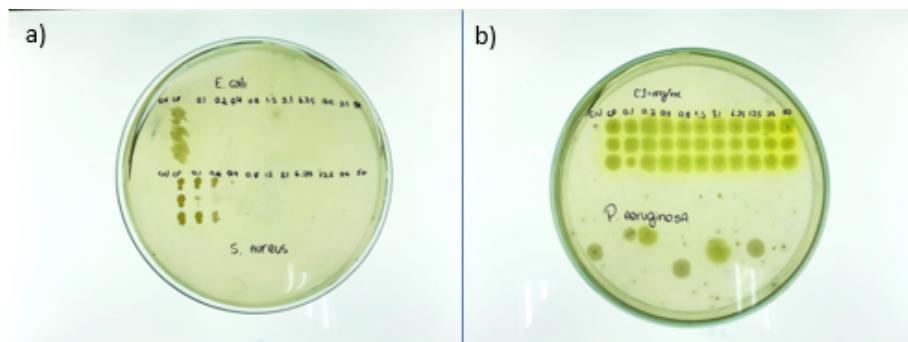


Figura 31 – Concentração bactericida mínima para *E. coli* e *S. aureus* a); Concentração bactericida mínima para *P. aeruginosa* b).

Para o ensaio de concentração inibitória mínima, o ZnO não dopado apresentou inibição até 0,2mg/mL para *S. aureus* ATCC 25923; Não foram apresentadas atividade inibitória nem bactericida para o fungo (*P. aeruginosa* ATCC 27853) nas concentrações de solução de ZnO testadas. Os resultados apresentados podem ser comparados com os encontrados na literatura, onde foi relatado que a atividade antibacteriana das nanopartículas de ZnO envolve tanto a produção de espécies reativas de oxigenio, superóxido e hidroxila, quanto o acúmulo de nanopartículas no citoplasma ou na membrana externa das bactérias e o rompimento da membrana dessas bactérias devido aos radicais hidroxila, superóxido e as espécies reativas de oxigênio (SALAH et al., 2019), essa formação de radicais hidroxila e superóxido é comprovada nos resultados de fotocatálise heterogênea, já que essas espécies são necessárias para que o processo de fotocatálise heterogênea ocorra . Também é reportado que quando células da bactéria *E. coli* e *S. aureus* são "tratadas" com ZnO, essas células passam a apresentar danos pela formação de pits na parede celular das bactérias, bem como são gerados danos na membrana bacteriana (DIVYA et al., 2013; SILVA et al., 2019). Devido aos mecanismos que acabam degradando e/ou destruindo as membranas celulares das células das bactérias *E. coli* e *S. aureus*, também acaba ocorrendo a ação bactericida do ZnO nessas bactérias, basicamente, após destruir as membranas das células dessas bactérias as bactérias não sobrevivem (SILVA et al., 2019). É interessante ressaltar que o grupo ao qual os microorganismos pertencem não teve influência nos ensaios de MIC e MBC, visto que as *E. coli* e *P. aeruginosa* são gram negativas, o que lhes confere uma estrutura de endotoxina (MOTA; OLIVEIRA; SOUTO, 2018), enquanto *E. aureus* pertence ao grupo das gram positivas, e é uma exotoxina (ARAÚJO et al., 2015).