



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE
OXIDO DE ZINCO DOPADO COM
NIÓBIO E FUCOSE PARA
TRATAMENTO DA ÁGUA**

LAURA JINETH ZIPA ROMERO

Dissertação de Mestrado

Recife - PE
2025

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA

LAURA JINETH ZIPA ROMERO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE OXIDO DE ZINCO
DOPADO COM NIÓBIO E FUCOSE PARA
TRATAMENTO DA ÁGUA**

Trabalho apresentado ao Programa de PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS do CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA da UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em CIÊNCIA DE MATERIAIS.

Orientador: *JOSÉ ALBINO OLIVEIRA DE AGUIAR*
Co-orientador: *PRISCYLA LIMA DE ANDRADE*

Recife - PE
2025

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Romero, Laura Jineth Zipa.

Síntese e caracterização de oxido de zinco dopado com nióbio e fucose para tratamento da água / Laura Jineth Zipa Romero. - Recife, 2025.

218f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Programa de Pós-Graduação em de Materiais, 2025.

Orientação: José Albino Oliveira de Aguiar.

Coorientação: Priscyla Lima de Andrade.

Inclui referências.

1. Contaminantes emergentes; 2. Co-precipitação; 3. Atividade fotocatalítica. I. Aguiar, José Albino Oliveira de. II. Andrade, Priscyla Lima de. III. Título.

UFPE-Biblioteca Central

LAURA JINETH ZIPA ROMERO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE ZINCO DOPADO COM NIÓBIO E FUCOSE PARA TRATAMENTO DA ÁGUA.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestra em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 17 / 02 / 2025

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente



PRISCYLA LIMA DE ANDRADE

Data: 17/02/2025 13:35:27-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dr^a. Priscyla Lima de Andrade (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Documento assinado digitalmente



MICHAEL CABRERA BAEZ

Data: 17/02/2025 11:36:55-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^o. Dr^o. Michael Cabrera Baez (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Documento assinado digitalmente



JULIAN ANDRES MUNEVAR CAGIGAS

Data: 17/02/2025 11:02:22-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^o. Dr^o. Julian Andres Munevar Cagigas (Examinador Externo)
Universidade Federal do ABC

A todas as pessoas que fizeram parte da minha trajetória acadêmica e da minha vida, com suas presenças, companheirismo e conselhos, que contribuíram de forma significativa para cada etapa do meu crescimento pessoal. À minha família, que sempre foi e continuará sendo a razão pela qual sigo lutando pelos meus sonhos: aos meus queridos pais, Ambrosio Abel Zipa Maldonado e Martha Cecilia Romero Ramírez, pelo amor, sacrifício e dedicação incansáveis em me guiar com coragem rumo à conquista do mestrado em materiais. Às minhas irmãs, Johana Zipa Romero, Paola Zipa Romero e Katherin Zipa Romero, pelo apoio constante e por serem as melhores pessoas que meus pais poderiam me oferecer. A Julian Castro Chaparro, pelo apoio incondicional, gestos de carinho e por ser meu companheiro nesta importante fase da minha vida.

Minha eterna gratidão a todos vocês...

Agradecimentos

Mais uma vez, agradeço profundamente à minha família pelo constante apoio no meu desenvolvimento como físico e, agora, como mestre em materiais.

Ao professor José Albino, pela confiança, orientação e paciência, guiando-me com seus valiosos ensinamentos e proporcionando uma experiência enriquecedora no Brasil. À professora Priscyla Andrade, por ser uma grande mulher e, acima de tudo, uma líder, que me auxiliou na superação dos meus desafios. À Valdeene Silva, pela acolhida e companhia sempre presente. Às minhas queridas amigas brasileiras, agradeço à vida por tê-las encontrado no meu caminho: Poliana, Daiana, Daniella, Mari, Núbia e Mario, que estiveram sempre dispostos a me ajudar nos momentos de necessidade.

À UFPE, que me proporcionou a oportunidade de fortalecer meus conhecimentos, não apenas no campo acadêmico, mas também na minha vida pessoal, permitindo-me conhecer pessoas incríveis do Brasil.

Por fim, aos alunos e professores do grupo de Supercondutividade, cujas contribuições, de diferentes formas, foram fundamentais para a conclusão desta dissertação. A CAPES, que me acompanhou durante esses dois anos de estudos, foi um fator motivador constante para não desistir.

"O cosmos não está dentro de nós. Somos feitos da mesma matéria das estrelas. Somos uma forma das estrelas, criados pela mesma poeira estelar que compõe tudo o que nos cerca. Nossa existência está profundamente entrelaçada com a do universo"

—CARL SAGAN (1980)

Resumo

O ser humano, em sua busca contínua por evolução, alcançou avanços significativos, especialmente na criação de produtos que facilitam a vida cotidiana. No entanto, esse progresso gerou um crescimento acelerado da economia e urbanização, com impactos profundos no meio ambiente. A Terceira Lei de Newton pode ser aplicada ao comportamento humano, pois afirma que toda ação gera uma reação de igual intensidade, mas em direção oposta. Um exemplo disso é a criação de poluentes, conhecidos como contaminantes emergentes (CEs), que representam riscos à saúde humana e ao equilíbrio ambiental. Estudos sobre nanopartículas demonstraram que algumas têm o potencial de prevenir a poluição da água, interagindo e reduzindo os CEs. A nanociência e nanotecnologia têm diversas aplicações, como em biomedicina, diagnóstico e catálise. O óxido de zinco (ZnO) é um material promissor, devido à sua atividade fotocatalítica superior a materiais tradicionais. Estratégias como dopagem são utilizadas para modificar e melhorar suas propriedades de superfície. A pesquisa tem como objetivo desenvolver nanopartículas de ZnO funcionalizadas com nióbio (Nb) e fucose ($C_6H_{12}O_5$), analisando suas propriedades físicas e químicas para avaliar a aplicação contra CEs sob irradiação de luz visível, onde a principal motivação para estudar esta incorporação destes três elementos é poder melhorar as propriedades fotocatalíticas. A combinação de ZnO, fucose e cloreto de nióbio melhora a degradação de corantes em água, aumentando a capacidade fotocatalítica de decompor compostos orgânicos em águas residuais, facilitando sua remoção de forma mais eficiente. O novo composto apresenta estabilidade aprimorada, acelerando as reações, purificação e reduzindo a pegada ecológica dos corantes nos ecossistemas aquáticos. Durante o processo, as amostras preparadas com diferentes proporções e concentrações, contendo fucose, ZnO, $NbCl_5$, $Zn(NO_3)_2$, NaOH, álcool isopropílico e etílico. As reações ocorreram em forno a diferentes temperaturas e tempos. As amostras foram caracterizadas por técnicas como difração de raios X (DRX), espectroscopia por energia dispersiva (EDS), microscopia eletrônica de varredura (MEV), FTIR, espectroscopia Raman, magnetometria MPMS-SQUID, RPE e UV-Vis. Os resultados mostraram que o ZnO nanométrico funcionalizado com $NbCl_5$ e fucose, produzido pelo método de co-precipitação, manteve a estrutura cristalina de wurtzita do ZnO, mesmo após a dopagem. A dopagem alterou propriedades como o tamanho das partículas e a distribuição de vacâncias de oxigênio. Os fotocatalisadores à base de ZnO apresentaram partículas com tamanhos entre 31 e 36 nm, com o band gap reduzido de 4,37 eV

para 1,18 eV, efeito atribuído ao NbCl_5 e fucose, bem como às vacâncias de oxigênio geradas. A terceira etapa do processo obteve uma remoção fotocatalítica máxima de 85% do poluente azul de metileno em 120 minutos de irradiação de luz, um aumento de eficiência de 40% e uma taxa de remoção 1,86 vezes mais rápida do que o ZnO não dopado. Essa pesquisa sugere que a combinação de ZnO dopado com NbCl_5 e fucose pode ser uma solução eficaz para a remoção de contaminantes emergentes da água, representando uma alternativa sustentável e eficiente no tratamento de águas residuais.

Palavras-chave: Contaminantes emergentes, nanopartículas, óxido de zinco, dopagem, fucose, nióbio, atividade fotocatalítica, co-precipitação, caracterização de materiais.

Abstract

O human being, in its continuous search for evolution, has achieved significant advances, especially in the creation of products that facilitate everyday life. However, this progress has led to rapid economic growth and urbanization, with profound impacts on the environment. Newton's Third Law can be applied to human behavior, as it states that every action generates a reaction of equal intensity, but in the opposite direction. An example of this is the creation of pollutants, known as emerging contaminants (ECs), which pose risks to human health and environmental balance. Studies on nanoparticles have shown that some have the potential to prevent water pollution by interacting with and reducing ECs. Nanoscience and nanotechnology have various applications, such as in biomedicine, diagnostics, and catalysis. Zinc oxide (ZnO) is a promising material due to its photocatalytic activity superior to traditional materials. Strategies such as doping are used to modify and enhance its surface properties. The research aims to develop ZnO nanoparticles functionalized with niobium (Nb) and fucose ($C_6H_{12}O_5$), analyzing their physical and chemical properties to assess their application against ECs under visible light irradiation, where the main motivation for studying the incorporation of these three elements is to improve photocatalytic properties. The combination of ZnO, fucose, and niobium chloride enhances the degradation of dyes in water, increasing the photocatalytic capacity to decompose organic compounds in wastewater, facilitating their removal more efficiently. The new compound exhibits improved stability, accelerating reactions, purification, and reducing the ecological footprint of dyes in aquatic ecosystems. During the process, the samples were prepared with different proportions and concentrations containing fucose, ZnO, $NbCl_5$, $Zn(NO_3)_2$, NaOH, isopropyl alcohol, and ethyl alcohol. The reactions occurred in a furnace at different temperatures and times. The samples were characterized by techniques such as X-ray diffraction (XRD), energy dispersive spectroscopy (EDS), scanning electron microscopy (SEM), FTIR, Raman spectroscopy, MPMS-SQUID magnetometry, EPR, and UV-Vis. The results showed that the nanometric ZnO functionalized with $NbCl_5$ and fucose, produced by the co-precipitation method, maintained the wurtzite crystal structure of ZnO even after doping. The doping altered properties such as particle size and the distribution of oxygen vacancies. The ZnO-based photocatalysts exhibited particles with sizes ranging from 31 to 36 nm, with the band gap reduced from 4.37 eV to 1.18 eV, an effect attributed to $NbCl_5$ and fucose, as well as the oxygen vacancies generated. The third stage of the process

achieved a maximum photocatalytic removal of 85% of the methylene blue pollutant in 120 minutes of light irradiation, an efficiency increase of 40%, and a removal rate 1.86 times faster than the undoped ZnO. This research suggests that the combination of ZnO doped with NbCl₅ and fucose can be an effective solution for removing emerging contaminants from water, representing a sustainable and efficient alternative in wastewater treatment.

Keywords: Emerging contaminants, nanoparticles, zinc oxide, doping, fucose, niobium, photocatalytic activity, co-precipitation, material characterization.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	5
2.1	DINÂMICAS DO ECOSSISTEMA	5
2.1.1	Visão geral da contaminação	5
2.1.2	Contaminação da água	6
2.1.3	Contaminantes emergentes(CE)	8
2.1.4	Tratamento de água	9
2.1.4.1	Métodos físicos	10
2.1.4.2	Métodos químicos	10
2.1.4.3	Métodos biológicos	11
2.2	FOTOCATÁLISE	11
2.2.1	MATERIAIS FOTOCATALÍTICOS	13
2.3	ÓXIDO DE ZINCO	14
2.4	MÉTODOS DE SÍNTESE NANOESTRUTURADO DE ÓXIDO DE ZINCO	18
2.4.1	Síntese via co-precipitação	18
2.4.2	Síntese via deposição química e física	18
2.4.3	Síntese hidrotérmica	18
2.4.4	Síntese via sol-gel	19
2.5	Aplicações de ZnO Nanoestruturado	19
2.6	“DOPAGEM” MODIFICAÇÃO DO ÓXIDO DE ZINCO	20
2.6.1	Ferro (Fe)	20
2.6.2	Cobalto (Co)	21
2.6.3	Níquel (Ni)	21
2.6.4	Cobre (Cu)	21
2.6.5	Nióbio (Nb)	21
2.7	NIÓBIO	22

2.8	FUCOSE	24
2.9	MÉTODO EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	26
2.9.1	Método de Co-Precipitação	26
2.9.2	Técnica de difração de raios-X (DRX)	27
2.9.2.1	Identificação de fase	29
2.9.2.2	Constantes de rede	29
2.9.2.3	Lei de Bragg	29
2.9.2.4	Tamanhos de cristalitos	30
2.9.2.5	Microdeformações	31
2.9.2.6	Densidade de deslocamento	31
2.9.2.7	Orientação preferencial	32
2.9.2.8	Pureza do material	33
2.9.2.9	Transformação de fase	33
2.9.3	Técnica de espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS)	34
2.9.4	Técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV)	36
2.9.5	Técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	37
2.9.6	Técnica de espectroscopia Raman	39
2.9.7	Técnica magnetometria de propriedades físicas baseada em dispositivo de interferência quântica supercondutora (MPMS-SQUID)	42
2.9.8	Técnica ressonância paramagnética eletrônica (RPE)	44
2.9.9	Técnica espectroscopia ultravioleta-visível-infravermelho próximo (UV-Vis-NIR)	46
2.9.9.1	Transições Eletrônicas	47
2.9.9.2	Determinação da concentração do analito utilizando a absorvância medida (Lei de Beer-Lambert)	48
2.9.9.3	Cálculo da energia da banda proibida (E_g)	49
2.9.9.4	Estudos da atividade fotocatalítica do ZnO	50
3	OBJETIVOS	52
3.1	Objetivo principal	52
3.2	Objetivos específicos	52

4	MATERIAIS E METODOLOGIA	53
4.1	MATERIAIS	53
4.1.1	Substâncias químicas	53
4.1.2	Dispositivos e elementos utilizados	55
4.2	METODOLOGIA	56
4.2.1	Nanopartículas comerciais de ZnO dopadas com nióbio e fucose (etapa 1)	56
4.2.2	Nanopartículas comerciais de ZnO dopadas com nióbio (diluído em ácido acético) e fucose (etapa 2)	57
4.2.3	Síntese de nanopartículas óxido de zinco dopado com nióbio e fucose (etapa 3)	58
4.2.4	Caracterização de Nanopartículas de ZnO: parâmetros das técnicas utilizadas na produção por mistura básica e método de co-precipitação	60
4.2.4.1	Técnica de difração de raios-X (DRX)	60
4.2.4.2	Técnica de espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) e técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV)	61
4.2.4.3	Técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	63
4.2.4.4	Técnica de espectroscopia Raman	64
4.2.4.5	Técnica magnetometria de propriedades físicas baseada em dispositivo de interferência quântica supercondutora (MPMS-SQUID)	65
4.2.4.6	Técnica ressonância paramagnética eletrônica (RPE)	65
4.2.4.7	Técnica espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis)	67
4.2.5	Avaliação da atividade fotocatalítica	68
5	RESULTADOS	71
5.1	TÉCNICA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	71
5.1.1	Nanopartículas comerciais de ZnO dopadas com nióbio e fucose (etapa 1)	71
5.1.1.1	Refinamento teórico-experimental (etapa 1)	74
5.1.1.2	Comparação dos parâmetros de rede	75

5.1.2	Nanopartículas comerciais de ZnO dopadas com nióbio (diluído em ácido acético) e fucose (etapa 2)	76
5.1.2.1	Refinamento teórico-experimental (etapa 2)	78
5.1.2.2	Comparação dos parâmetros de rede	79
5.1.3	Síntese de nanopartículas oxido de zinco dopado com nióbio e fucose (etapa 3)	80
5.1.3.1	Refinamento teórico-experimental (etapa 3)	83
5.1.3.2	Comparação dos parâmetros de rede	85
5.2	TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA DE RAIOS-X (EDS)	86
5.2.1	Nanopartículas comerciais de ZnO dopadas com nióbio e fucose (etapa 1)	86
5.2.2	Nanopartículas comerciais de ZnO dopadas com nióbio (diluído em ácido acético) e fucose (etapa 2)	88
5.2.3	Síntese de nanopartículas oxido de zinco dopado com nióbio e fucose (etapa 3)	90
5.3	TÉCNICA DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	93
5.3.1	Nanopartículas comerciais de ZnO dopadas com nióbio e fucose (etapa 1)	93
5.3.2	Nanopartículas comerciais de ZnO dopadas com nióbio (diluído em ácido acético) e fucose (etapa 2)	94
5.3.3	Síntese de nanopartículas oxido de zinco dopado com nióbio e fucose (etapa 3)	95
5.4	TÉCNICA ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR)	97
5.4.1	Nanopartículas comerciais de ZnO dopadas com nióbio e fucose (etapa 1)	97
5.4.2	Nanopartículas comerciais de ZnO dopadas com nióbio (diluído em ácido acético) e fucose (etapa 2)	99
5.4.3	Síntese de nanopartículas oxido de zinco dopado com nióbio e fucose (etapa 3)	100
5.5	TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA RAMAN	102

5.5.1	Nanopartículas comerciais de ZnO dopadas com nióbio e fucose (etapa 1)	102
5.5.2	Nanopartículas comerciais de ZnO dopadas com nióbio (diluído em ácido acético) e fucose (etapa 2)	104
5.5.3	Síntese de nanopartículas oxido de zinco dopado com nióbio e fucose (etapa 3)	106
5.6	TÉCNICA MAGNETOMETRIA DE PROPRIEDADES FÍSICAS(MPMS-SQUID)	109
5.6.1	Magnetização em função do campo magnético (etapas 1 e 3)	109
5.6.2	Magnetização em função da temperatura (etapas 1 e 3)	111
5.7	TÉCNICA RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)	112
5.7.1	Temperatura ambiente	112
5.7.1.1	Nanopartículas comerciais de ZnO dopadas com nióbio e fucose (etapa 1)	113
5.7.1.2	Nanopartículas comerciais de ZnO dopadas com nióbio (diluído em ácido acético) e fucose (etapa 2)	114
5.7.1.3	Síntese de nanopartículas oxido de zinco dopado com nióbio e fucose (etapa 3)	115
5.7.2	Temperatura de resfriamento	116
5.7.2.1	Nanopartículas comerciais de ZnO dopadas com nióbio e fucose (etapa 1)	117
5.7.2.2	Nanopartículas comerciais de ZnO dopadas com nióbio (diluído em ácido acético) e fucose (etapa 2)	120
5.7.2.3	Síntese de nanopartículas oxido de zinco dopado com nióbio e fucose (etapa 3)	122
5.8	TÉCNICA ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS)	125
5.8.1	Nanopartículas comerciais de ZnO dopadas com nióbio e fucose (etapa 1)	126
5.8.2	Nanopartículas comerciais de ZnO dopadas com nióbio (diluído em ácido acético) e fucose (etapa 2)	130
5.8.3	Síntese de nanopartículas oxido de zinco dopado com nióbio e fucose (etapa 3)	133

5.9	AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA	137
5.9.1	Nanopartículas comerciais de ZnO dopadas com nióbio e fucose (etapa 1)	138
5.9.2	Nanopartículas comerciais de ZnO dopadas com nióbio (diluído em ácido acético) e fucose (etapa 2)	142
5.9.3	Síntese de nanopartículas oxido de zinco dopado com nióbio e fucose (etapa 3)	145
5.9.4	Análise Final	149
6	CONCLUSÕES	151
7	PERSPECTIVAS FUTURAS	154
A	Difração de Raios-X	155
A.1	Difratograma de óxido de zinco (ZnO)	155
A.2	Difratograma da fucose (C ₆ H ₁₂ O ₅)	156
A.3	Difratograma do cloreto de nióbio (NbCl ₅)	158
B	AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA	161
B.1	Nanopartículas comerciais de ZnO (etapa 1)	161
B.2	Nanopartículas comerciais de ZnO (etapa 2)	162
B.3	Síntese de nanopartículas oxido de zinco (etapa 3)	163
	Referências Bibliográficas	165

Lista de Figuras

1	Um desenho esquemático mostrando o ciclo de fito remediação no ar (material particulado e compostos orgânicos voláteis), solo (metais pesados) e água (metais pesados e matéria orgânica).	6
2	Estudo estadístico das mortes por poluição em alguns principais países ao redor do mundo.	7
3	Concentrações de contaminantes emergentes em são paulo.	9
4	Representação esquemática do processo fotocatalítico.	12
5	Evolução anual da prevalência de titânia na ciência sobre fotocatalise.	14
6	Estrutura cristalina tipo wurtzita do oxido de zinco (ZnO).	15
7	Evolução das publicações sobre ZnO como fotocatalisador.	16
8	Gráfico estatístico de publicações indexadas relacionadas a nanoestruturas de ZnO.	17
9	Consumo de nióbio por produtos.	23
10	Estrutura da L-fucose.	24
11	Estrutura da fucana segundo Percival & McDowell e por Patankar.	25
12	Etapas envolvidas no método de co-precipitação.	26
13	Descritores de células unitárias e constantes de rede. a) Célula unitária e constantes de rede: a, b, c e α, β, γ ; b) Célula unitária cúbica onde $a = b = c$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.	29
14	Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios-X.	30
15	Esquema ilustrativo da orientação preferencial em uma estrutura cristalina.	33
16	Comportamento físico da técnica EDS.	35
17	Interação no dispositivo de medição EDS.	35
18	Todos os componentes MEV.	36
19	Componente básico no espectrômetro infravermelho de transformada de Fourier.	38
20	Esquema geral da dispersão Raman.	39

21	Sistema de espalhamento Raman aprimorado por superfície.	40
22	Modos vibracionais dos fônons ópticos na zona de Brillouin de ZnO.	42
23	Diagrama do sistema SQUID mostrando elementos importantes.	43
24	Esquema dos momentos magnético, orbital e spin.	45
25	Esquema dos fenômenos de absorção ultravioleta-visível (UV-vis). (A é absorbância, T é transmitância)	47
26	Representação esquemática dos níveis de energia eletrônica.	48
27	Elementos usados. a) Balança, b) Placa de aquecimento, c) Homogeneizador, d) Estufa, e) Pistilo e almofariz, f) Fita de PH, g) Pinças, h) Barra magnética lisa, i) termômetro, j) Espátula.	55
28	Esquema da mistura de óxido de zinco com cloreto de nióbio e fucose.	56
29	Esquema da mistura de óxido de zinco com cloreto de nióbio (diluído em ácido acético) e fucose.	57
30	Esquema da etapa do método de co-precipitação para produção de nanopartículas de óxido de zinco dopadas com cloreto de nióbio e fucose, fonte autor.	58
31	Difratômetro Rigaku SmartLab.	60
32	Metalização das nanopartículas, a) sem cobertura ouro, b) com cobertura ouro. fonte autor	61
33	Equipamento de medição, a) Microscópio eletrônico de varredura (MEV), b) Energia dispersiva de raios-X (EDS).	62
34	Espectrômetro infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).	63
35	Espectrômetro Raman.	64
36	Espectrômetro de ressonância paramagnética eletrônica.	66
37	Espectrômetro ultravioleta visível e infravermelho próximo (UV-Vis-NIR).	67
38	a) Esquema experimental representativo desta pesquisa; b) Espectro de absorbância do azul de metileno.	69
39	Difratogramas de raios-X das amostras de óxido de zinco com $2\theta = 31,82^\circ$, $34,51^\circ$, $36,31^\circ$, $47,62^\circ$, $56,66^\circ$, $62,95^\circ$, $66,44^\circ$, $67,98^\circ$, $69,10^\circ$, $72,56^\circ$ e $76,99^\circ$ (etapa 1), a) ZnO; b) $C_6H_{12}O_5$; c) $ZnO + C_6H_{12}O_5$; d) $NbCl_5$; e) $ZnO+NbCl_5$ e f) $ZnO+NbCl_5+C_6H_{12}O_5$.	72

- 40 Refinamento dos Difractogramas de raios-X teórico e experimental das amostras de óxido de zinco (etapa 1), a) ZnO; b) ZnO + C₆H₁₂O₅. 74
- 41 Comparação dos parâmetros de rede das amostras preparadas. 75
- 42 Difractogramas de raios-X das amostras de óxido de zinco (etapa 2), a) ZnO; b) C₆H₁₂O₅; c) ZnO + C₆H₁₂O₅; d) NbCl₅; e) ZnO+NbCl₅. 76
- 43 Refinamento dos Difractogramas de raios-X teórico e experimental das amostras de óxido de zinco (etapa 2), a) ZnO; b) ZnO + C₆H₁₂O₅. 78
- 44 Comparação dos parâmetros de rede das amostras preparadas. 79
- 45 Difractogramas de raios-X das amostras de óxido de zinco (etapa 3), a) ZnO; b) C₆H₁₂O₅; c) ZnO + C₆H₁₂O₅; d) NbCl₅; e) ZnO+NbCl₅ e f) ZnO+NbCl₅+C₆H₁₂O₅. 80
- 46 Refinamento dos Difractogramas de raios-X teórico e experimental das amostras de óxido de zinco (etapa 3), a) ZnO; b) ZnO + C₆H₁₂O₅; c) ZnO+NbCl₅ e d) ZnO+NbCl₅+C₆H₁₂O₅. 84
- 47 Comparação dos parâmetros de rede das amostras preparadas. 85
- 48 Espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (etapa 1), a) ZnO; b) ZnO + C₆H₁₂O₅; c) ZnO+NbCl₅ e d) ZnO+NbCl₅+C₆H₁₂O₅. 87
- 49 Espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (etapa 2), a) ZnO; b) ZnO + C₆H₁₂O₅ e c) ZnO+NbCl₅. 89
- 50 Espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (etapa 3), a) ZnO; b) ZnO + C₆H₁₂O₅; c) ZnO+NbCl₅ e d) ZnO+NbCl₅+C₆H₁₂O₅. 91
- 51 Micrografias eletrônicas de varredura com ampliação de 100X (etapa 1), a) ZnO; b) ZnO + C₆H₁₂O₅; c) ZnO+NbCl₅ e d) ZnO+NbCl₅+C₆H₁₂O₅. 93
- 52 Micrografias eletrônicas de varredura com ampliação de 100X (etapa 2), a) ZnO; b) ZnO + C₆H₁₂O₅ e c) ZnO+NbCl₅. 94
- 53 Micrografias eletrônicas de varredura com ampliação de 100X (etapa 3), a) ZnO; b) ZnO + C₆H₁₂O₅; c) ZnO+NbCl₅ e d) ZnO+NbCl₅+C₆H₁₂O₅. 95
- 54 Espectros de FTIR para a etapa 1, com seus grupos funcionais das amostras; a) ZnO; b) ZnO + C₆H₁₂O₅; c) ZnO+NbCl₅ e d) ZnO+NbCl₅+C₆H₁₂O₅. 97
- 55 Espectros de FTIR para a etapa 2, com seus grupos funcionais das amostras; a) ZnO; b) ZnO + C₆H₁₂O₅ e c) ZnO+NbCl₅. 99

- 56 Espectros de FTIR para a etapa 3, com seus grupos funcionais das amostras; a) ZnO; b) ZnO + C₆H₁₂O₅; c) ZnO+NbCl₅ e d) ZnO+NbCl₅+C₆H₁₂O₅. 101
- 57 Espectros de Raman (etapa 1), onde cada triângulo colorido representa cada modo vibracional das amostras, a) ZnO; b) ZnO + C₆H₁₂O₅; c) ZnO+NbCl₅ y d) ZnO+NbCl₅+C₆H₁₂O₅. 102
- 58 Espectros de Raman (etapa 2), onde cada triângulo colorido representa cada modo vibracional das amostras, a) ZnO; b) ZnO + C₆H₁₂O₅ e c) ZnO+NbCl₅. 105
- 59 Espectros de Raman (etapa 3), onde cada triângulo colorido representa cada modo vibracional das amostras, a) ZnO; b) ZnO + C₆H₁₂O₅; c) ZnO+NbCl₅ y d) ZnO+NbCl₅+C₆H₁₂O₅. 107
- 60 Magnetização em função do campo magnético (etapas 1 e 3) 109
- 61 Magnetização em função da temperatura (etapas 1 e 3), a) M(T)- H_{ext}= 200 Oe e b) M(T)- H_{ext}=1000 Oe. 111
- 62 Derivada da absorção em unidades arbitrárias em função do campo magnético e amplificação do comportamento (etapa 1), a) ZnO; b) ZnO + C₆H₁₂O₅; c) ZnO+NbCl₅ e d) ZnO+NbCl₅+C₆H₁₂O₅. 113
- 63 Derivada da absorção em unidades arbitrárias em função do campo magnético e amplificação do comportamento(etapa 2) , a) ZnO; b) ZnO + C₆H₁₂O₅ e c) ZnO+NbCl₅. 114
- 64 Derivada da absorção em unidades arbitrárias em função do campo magnético e amplificação do comportamento (etapa 3),a) ZnO; b) ZnO + C₆H₁₂O₅; c) ZnO+NbCl₅ e d) ZnO+NbCl₅+C₆H₁₂O₅. 116
- 65 Derivada da absorção em unidades arbitrárias em função do campo magnético e amplificação do comportamento (etapa 1), a) ZnO; b) ZnO + C₆H₁₂O₅; c) ZnO+NbCl₅ e d) ZnO+NbCl₅+C₆H₁₂O₅ 117
- 66 Parâmetros clássicos na ressonância paramagnética eletrônica (etapa 1), a) fator g em função das amostras; b) largura da linha em função das amostras. 119
- 67 Derivada da absorção em unidades arbitrárias em função do campo magnético e amplificação do comportamento (etapa 2), a) ZnO; b) ZnO + C₆H₁₂O₅ e c) ZnO+NbCl₅. 120
- 68 Parâmetros clássicos na ressonância paramagnética eletrônica (etapa 2), a) fator g em função das amostras; b) largura da linha em função das amostras 122

- 69 Derivada da absorção em unidades arbitrárias em função do campo magnético e amplificação do comportamento (etapa 3), a) ZnO; b) ZnO + C₆H₁₂O₅; c) ZnO+NbCl₅ e d) ZnO+NbCl₅+C₆H₁₂O₅. 123
- 70 Parâmetros clássicos na ressonância paramagnética eletrônica (etapa 3), a) fator g em função das amostras; b) largura da linha em função das amostras 125
- 71 Espectros de absorção UV-vis para nanopartículas (etapa 1), a) Azul de metileno (AM); b) AM+ ZnO (comercial); c) AM+ ZnO+ Fuc. 126
- 72 Espectros de absorção UV-vis para nanopartículas (etapa 1), a) AM+ ZnO+ NbCl₅; b) AM+ ZnO+ NbCl₅+ Fuc. 127
- 73 Gráfico Tauc para determinação do band gap de nanopartículas (etapa 1), a) Azul de metileno (AM); b) AM+ ZnO (comercial); c) AM+ ZnO+ Fuc. 128
- 74 Gráfico Tauc para determinação do band gap de nanopartículas (etapa 1), a) AM+ ZnO+ NbCl₅; b) AM+ ZnO+ NbCl₅+ Fuc. 129
- 75 Espectros de absorção UV-vis para nanopartículas (etapa 2), a) Azul de metileno (AM); b) AM+ ZnO (comercial); c) AM+ ZnO+ Fuc; d) AM+ ZnO+ NbCl₅. 130
- 76 Gráfico Tauc para determinação do band gap de nanopartículas (etapa 2), a) Azul de metileno (AM); b) AM+ ZnO (comercial); c) AM+ ZnO+ Fuc; d) AM+ ZnO+ NbCl₅. 131
- 77 Espectros de absorção UV-vis para nanopartículas (etapa 3), a) Azul de metileno (AM); b) AM+ ZnO (sintético); c) AM+ ZnO+ Fuc. 133
- 78 Espectros de absorção UV-vis para nanopartículas (etapa 3), a) AM+ ZnO+ NbCl₅; B) AM+ ZnO+ NbCl₅+ Fuc. 134
- 79 Gráfico Tauc para determinação do band gap de nanopartículas (etapa 3), a) Azul de metileno (AM); b) AM+ ZnO (comercial); c) AM+ ZnO+ Fuc. 135
- 80 Gráfico Tauc para determinação do band gap de nanopartículas (etapa 3), a) AM+ ZnO+ NbCl₅; b) AM+ ZnO+ NbCl₅+ Fuc. 135
- 81 Experimento da pesquisa de investigação de todas as etapas. 138
- 82 Degradação do AM em 120 min (etapa 1), a) Azul de metileno (AM); b) AM+ ZnO; c) AM+ ZnO+ Fuc; d) AM+ ZnO+ NbCl₅; e) AM+ ZnO+ NbCl₅+ Fuc. 139

83	Eficiência de degradação do AM em 120 min (etapa 1), a) Azul de metileno (AM); b) AM+ ZnO (comercial); c) AM+ ZnO+ Fuc; d) AM+ ZnO+ NbCl ₅ ; e) AM+ ZnO+ NbCl ₅ + Fuc.	140
84	Concentrações do AM das partículas em diferentes tempos (etapa 1), a) Tempo; b) Temperatura.	141
85	Degradação do AM em 120 min (etapa 2), a) Azul de metileno (AM); b) AM+ ZnO (comercial); C) AM+ ZnO+ Fuc; d) AM+ ZnO+ NbCl ₅ ; e) AM+ ZnO+ NbCl ₅ + Fuc.	142
86	Eficiência de degradação do AM em 120 min (etapa 2), a) Azul de metileno (AM); b) AM+ ZnO (comercial); c) AM+ ZnO+ Fuc; d) AM+ ZnO+ NbCl ₅ ; e) AM+ ZnO+ NbCl ₅ + Fuc.	143
87	Concentrações do AM das partículas em diferentes tempos (etapa 2), a) Tempo; b) Temperatura.	144
88	Degradação do AM em 120 min (etapa 3), a) Azul de metileno (AM); b) AM+ ZnO (sintetizado); c) AM+ ZnO+ Fuc; d) AM+ ZnO+ NbCl ₅ ; e) AM+ ZnO+ NbCl ₅ + Fuc	145
89	Eficiência de degradação do AM em 120 min (etapa 3), a) Azul de metileno (AM); b) AM+ ZnO (sintetizado); c) AM+ ZnO+ Fuc; d) AM+ ZnO+ NbCl ₅ ; e) AM+ ZnO+ NbCl ₅ + Fuc.	146
90	Concentrações do AM das partículas em diferentes tempos (etapa 3), a) Tempo; b) Temperatura.	147
91	Cor resultante da atividade fotocatalítica, a) Etapa 1; b) Etapa 2 e c) Etapa 3.	149
92	Difratograma de raios-X do óxido de zinco puro (ZnO).	155
93	Estrutura cristalina oxido de zinco (ZnO).	156
94	Difratograma de raios-X da fucana (C ₆ H ₁₂ O ₅).	157
95	Estrutura da fucana (C ₆ H ₁₂ O ₅).	158
96	Difratograma de Raios-X do cloreto de nióbio (NbCl ₅).	159
97	Estrutura da cloreto de nióbio (NbCl ₅).	160
98	Eficiência de degradação do AM em 30, 60 e 90 min (etapa 1), a) Azul de metileno (AM); b) AM+ ZnO (comercial); c) AM+ ZnO+ Fuc; d) AM+ ZnO+ NbCl ₅ ; e) AM+ ZnO+ NbCl ₅ + Fuc.	162

- 99 Eficiência de degradação do AM em 30, 60 e 90 min (etapa 2), a) Azul de metileno (AM); b) AM+ ZnO (comercial); c) AM+ ZnO+ Fuc; d) AM+ ZnO+ NbCl₅. 163
- 100 Eficiência de degradação do AM em 30, 60 e 90 min (etapa 3), a) Azul de metileno (AM); b) AM+ ZnO (comercial); c) AM+ ZnO+ Fuc; d) AM+ ZnO+ NbCl₅; e) AM+ ZnO+ NbCl₅+ Fuc. 164

Lista de Tabelas

1	Valores típicos de FTIR usados, faixa de absorção (cm^{-1}), grupo funcional e tipo de vibração.	38
2	Valores típicos de Raman usados, Faixa de Deslocamento Raman (cm^{-1}), Grupo Funcional/ Modo de Vibração.	40
3	Comprimento de onda e faixas de frequência para UV, VIS e NIR.	46
4	Tipos de absorção e suas características.	48
5	Estudos de fotocatalise com ZnO e compostos químicos.	50
6	Características dos compostos usados nesta pesquisa.	54
7	Informações das amostras de óxido de zinco (etapa 1).	73
8	Informações das amostras de óxido de zinco (etapa 2).	77
9	Informações das amostras de óxido de zinco (etapa 3).	82
10	Parâmetros da rede e os respectivos raios iônicos das amostras.	86
11	Porcentagem de peso de elemento químico em cada amostra (etapa 1).	88
12	Porcentagem de peso de elemento químico em cada amostra (etapa 2).	90
13	Porcentagem de peso de elemento químico em cada amostra (etapa 3).	92
14	Modos vibracionais em amostras puras e dopadas(etapa 1).	103
15	Modos vibracionais em amostras puras e dopadas(etapa 2).	106
16	Modos vibracionais em amostras sintetizadas e dopadas(etapa 3).	108
17	Informações das amostras (etapa 1), campo magnético da vaga, fator g e largura de linha.	118
18	Informações das amostras (etapa 2), campo magnético da vaga, fator g e largura de linha.	121
19	Informações das amostras (etapa 3), campo magnético da vaga, fator g e largura de linha.	124
20	Eficiência de degradação do azul de metileno (etapa 1), a) (AM); b) AM+ ZnO; c) AM+ ZnO+ Fuc; d) AM+ ZnO+ NbCl ₅ ; e) AM+ ZnO+ NbCl ₅ + Fuc.	139

- 21 Concentrações (mol/L) do azul de metileno das amostras nos diferentes tempos de tratamento ao sol (etapa 1), 1) Azul de metileno (AM); 2) AM+ ZnO; 3) AM+ ZnO+ Fuc; 4) AM+ ZnO+ NbCl₅; 5) AM+ ZnO+ NbCl₅+ Fuc. 141
- 22 Concentrações do AM das amostras nos diferentes tempos de tratamento ao sol (etapa 2), a) (AM); b) AM+ ZnO; c) AM+ ZnO+ Fuc; d) AM+ ZnO+ NbCl₅. 143
- 23 Concentrações (mol/L) do azul de metileno das amostras nos diferentes tempos de tratamento ao sol (etapa 2), 1) Azul de metileno (AM); 2) AM+ ZnO (comercial); 3) AM+ ZnO+ Fuc; 4) AM+ ZnO+ NbCl₅. 144
- 24 Eficiência de degradação do azul de metileno (etapa 3), a) (AM); b) AM+ ZnO (sintetizado); c) AM+ ZnO+ Fuc; d) AM+ ZnO+ NbCl₅; e) AM+ ZnO+ NbCl₅+ Fuc. 146
- 25 Concentrações (mol/L) do azul de metileno das amostras nos diferentes tempos de tratamento ao sol (etapa 3), 1) Azul de metileno (AM); 2) AM+ ZnO (sintetizado); 3) AM+ ZnO+ Fuc; 4) AM+ ZnO+ NbCl₅; 5) AM+ ZnO+ NbCl₅+ Fuc. 147

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Atualmente a poluição é um dos contratempos mais preocupantes enfrentados pela humanidade. À medida que aumenta a população, a indústria e a economia, o aumento significativo na contaminação do ar, água e solo é evidente no mundo todo. Esse óbice traz consigo muitas ameaças à saúde, à biodiversidade e ao equilíbrio ecológico, o que obriga a comunidade científica a estudar como neutralizar estes efeitos nocivos causados pela própria evolução (SILVA et al., 2020).

Uma das ações importantes tomadas por alguns países é a agenda 2030, onde os seus principais objetivos são exterminar a pobreza, proteger o planeta e promover o bem-estar de todos os humanos (BARBIERI, 2020). O Objetivo 6 (Água Potável e saneamento), é o principal foco de estudo desta pesquisa, basicamente nomeia: "melhorar a qualidade da água, reduzir a poluição, eliminar resíduos e minimizar a liberação de produtos químicos e materiais perigosos, reduzir a proporção de águas residuais não tratadas e substancialmente aumentar a reciclagem e a reutilização seguras em todo o mundo" (JOSHI et al., 2021).

Para reduzir o impacto das águas residuais, é essencial tratá-las adequadamente antes de serem lançadas em rios, lagos e mares, garantindo que o ciclo da água continue a beneficiar toda a humanidade. Na última década, diversas pesquisas foram realizadas sobre os diferentes tipos de contaminantes, com destaque para os **contaminantes emergentes (CE)**, que são principalmente causados por micropoluentes. Entre os CE, destacam-se os desreguladores endócrinos (EDs), pesticidas, produtos farmacêuticos, hormônios, toxinas e corantes sintéticos utilizados na indústria, bem como corantes que contêm poluentes perigosos (KHAN et al., 2022). Mesmo em baixas concentrações, esses contaminantes emergentes podem ter efeitos nocivos tanto para os seres humanos quanto para os organismos aquáticos. Processos convencionais de tratamento e atenuação natural não são capazes de remover esses micropoluentes, os quais são conhecidos por se bioacumular em macroinvertebrados (RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017). Além disso, as mudanças climáticas têm contribuído para impactos negativos, especialmente devido ao aumento e intensificação dos padrões de precipitação, o que limita as oportunidades de expandir as fontes convencionais de abastecimento de água para as zonas urbanas (PAL et al., 2014; LUNDQVIST, 2004).

No Brasil, um estudo aprofundado sobre contaminantes emergentes revelaram a detecção de 87 medicamentos farmacêuticos e produtos de higiene pessoal, 58 pesticidas, 8 hormônios,

2 drogas ilícitas, cafeína e bisfenol-A em matrizes distintas, ou seja, águas residuais, águas subterrâneas, água do mar, água da chuva, águas superficiais, água potável e efluentes hospitalares na última década (2011 –2021) (MARSON et al., 2022). Além disso, outro estudo mostrou que a verificação dos corantes emitidos dentro da descarga de uma planta de processamento de corantes estava contribuindo para a mutagenicidade repetidamente encontrada no Rio Cristais, São Paulo, Brasil; considerando que 20% dos corantes utilizados para atividades de coloração podem ser perdidos para águas residuais e sabendo que vários corantes têm atividade mutagênica (UMBUZEIRO et al., 2005).

Processos Avançados de Oxidação (POA) podem ser utilizados para descontaminação de contaminantes emergentes em matrizes aquosas contendo contaminantes orgânicos, classificados como biorecalcitrantes, e/ou para desinfecção através da eliminação de patógenos atuais e emergente (MALATO et al., 2009). A fotocatalise heterogênea tem sido amplamente explorada como POA, na qual o material fotocatalisador é ativado por uma fonte de luz e cria reações redox com contaminantes (DEWIL et al., 2017). A fotocatalise é uma tecnologia verde que converte energia solar limpa e renovável em reações químicas de forma eficiente sob condições relativamente amenas (GALVEZ; RODRIGUEZ, 1993). O óxido de zinco (ZnO), por exemplo, mostra perspectivas promissoras de pesquisa no campo de materiais ambientais e biomédicos devido aos atributos admiráveis, tais como a estabilidade mecânico-térmica, fotosensibilidade alta, baixo custo, potencial redox alto, bandgap grande que oferece uma força motriz excelente para induzir reações redox, não-toxicidade, torná-lo ideal para fotocatalise (SUN et al., 2023; KUMAR; RAO, 2015). Estratégias apropriadas foram desenvolvidas para tornar o ZnO capaz de capturar a luz solar ou a radiação de luz visível para ativar diretamente o sistema fotocatalítico e superar sua única capacidade de absorção de UV e os apenas 6% de luz UV que a luz solar (MAJUMDER et al., 2020).

De outro ponto de vista, a construção de materiais funcionais a partir de unidades fundamentais poderia ser de grande benefício para manter a ciência dos materiais em padrões de alta qualidade para combater a poluição. Basicamente, a inovação de sistemas de materiais funcionais ocorre em nanoescala por meio de combinações e seleções de processos unitários, como manipulações das propriedades químicas e físicas de alguns compostos químicos, através de seus átomos e moléculas (ARIGA et al., 2016). As combinações com outros materiais funcionais ou entre diferentes semicondutores, bem como as suas modificações morfológicas, dão origem a um enorme número de sistemas fotocatalíticos (FRESNO et al.,

2014). Os recentes desenvolvimentos sintéticos são relatados para cada novo fotocatalisador semicondutor dentro das quatro categorias diferentes, a saber: semicondutores puros, soluções sólidas, nanocompósitos de heterojunção tipo II e esquema Z (GOMES et al., 2022). Alguns fotocatalisadores têm sido investigados como semicondutores inorgânicos como ZnO, TiO₂ e WO₂ (STASINAKIS, 2008).

As nanopartículas de óxido de zinco (ZnO), em particular, são favoráveis ao meio ambiente, oferecem fácil fabricação e não são tóxicos, bioseguros e biocompatíveis, tornando-os um candidato ideal para aplicações biológicas (JAMDAGNI; KHATRI; RANA, 2018). Pelas características únicas que o ZnO possui, é um candidato eficaz e promissor para tratar ecossistemas aquáticos e utilizá-lo como fotocatalisador. Os novos fotocatalisadores de ZnO proporcionam um grau de liberdade no preparo, pois possuem áreas onde está envolvida a absorção e compreensão da onda de excitação (MBENGA et al., 2022). Várias abordagens para a preparação de nanopós ZnO foram desenvolvidas, a saber, sol-gel, microemulsão, decomposição térmica de precursor orgânico, pirólise por spray, eletrodeposição, técnicas ultrassônicas assistidas por micro-ondas, deposição química de vapor e métodos hidrotérmicos e de precipitação (MBENGA et al., 2022). Ainda assim, a síntese de nanoestruturas de ZnO utilizando técnicas físicas e químicas pode ser limitada pela falta de controle de algumas de suas propriedades. Além disso, para seu preparo podem ser utilizados produtos químicos que não sejam ecologicamente corretos (SIDDIQUE et al., 2022).

Conseqüentemente, este trabalho fornece à comunidade científica uma nova perspectiva sobre como obter simultaneamente materiais de óxido de zinco (ZnO) em nanoescala dopados com nióbio (Nb) e fucana (C₆H₁₂O₅). Essas nanopartículas foram caracterizadas por meio de diversas técnicas avançadas para avaliar suas propriedades estruturais, químicas, morfológicas e ópticas. A Difração de Raios X (DRX) confirmou a estrutura cristalina do ZnO, revelando a fase hexagonal wurtzita e fornecendo dados sobre o tamanho dos cristais e a presença de fases secundárias, importantes para avaliar a qualidade e a aplicabilidade do material. A Espectrometria por Energia Dispersiva (EDS) validou a composição elementar das nanopartículas, garantindo a incorporação adequada de nióbio e fucana. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) examinou a morfologia das partículas, essencial para aplicações fotocatalíticas. A Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) detectou grupos funcionais e impurezas remanescentes, enquanto a Espectroscopia Raman ajudou a identificar os modos vibracionais e avaliar a pureza das nanopartículas.

A caracterização magnética foi realizada com o dispositivo SQUID, que mediu a susceptibilidade magnética e os momentos magnéticos das nanopartículas, fornecendo dados valiosos para aplicações em sistemas magnéticos e híbridos. A Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) foi usada para estudar defeitos eletrônicos e elétrons desemparelhados, fundamentais para entender as propriedades eletrônicas das partículas. Por fim, a Espectroscopia UV-Vis analisou a absorção óptica e possíveis fenômenos de absorção negativa, que indicam uma maior eficiência fotocatalítica, além de explorar as propriedades de emissão de luz nas amostras.

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 DINÂMICAS DO ECOSISTEMA

2.1.1 Visão geral da contaminação

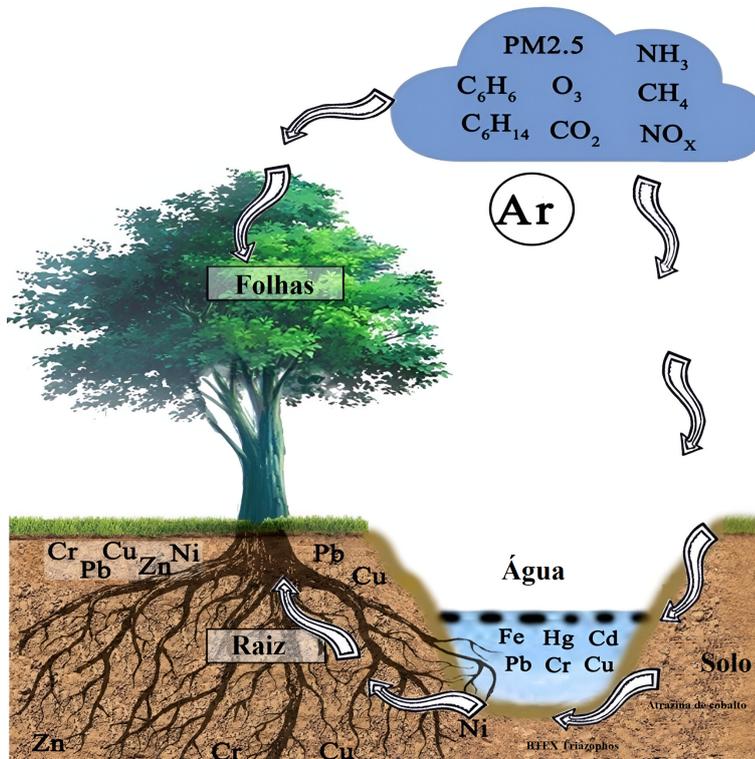
A contaminação do meio ambiente é originada pela emissão de produtos químicos provenientes do uso de combustíveis fósseis, resíduos domésticos e industriais, mineração e práticas agrícolas, que impactam diretamente o ar, a água e o solo. Esses contaminantes químicos podem ter implicações graves para a saúde e segurança humanas, além de comprometerem o bem-estar das populações e o valor dos ecossistemas naturais (WELDESLASSIE et al., 2018). A poluição resultante afeta a biodiversidade, alterando os ciclos naturais e comprometendo a qualidade de vida.

Os principais contaminantes dos corpos aquáticos, como metais pesados, esgoto e inseticidas, causam a degradação dos ecossistemas aquáticos, diminuindo os recursos de água doce e prejudicando a biodiversidade. Além disso, essas substâncias podem ser bioacumulativas, impactando a saúde humana e gerando doenças transmitidas pela água, como cólera e hepatite (XU et al., 2019).

Dependendo destas anomalias socioeconômicas, a procura de produtos provenientes de recursos naturais é considerada muito volátil (GUAN et al., 2021). O mundo tem enfrentado muitos desafios desde o início do século XXI, nomeadamente a crise financeira global de 2007-2008 e doenças infecciosas, como a pandemia COVID-19, que afetam todas as atividades econômicas, sociais e ambientais (HORDOFA et al., 2022). Como a pandemia se espalhou pelas economias mundiais, primeiro nos países industrializados e depois nos Nações em desenvolvimento, é inegável que as economias emergentes estão no processo de evolução, porque a sua saúde e serviços são menos avançados que os dos industrializados e que as suas condições macroeconômicas não são suficientes para resistir a tais impactos sociais e econômicos a longo prazo (ÇAKAR; GEDIKLI; ERDOĞAN, 2021).

Na figura 1, o ciclo ambiental através da taxa de remoção de poluentes pelas plantas é afetado pelas espécies vegetais e pela concentração de poluentes. As plantas ajudam a curar o ar principalmente através da absorção, degradação e transformação de partículas em folhas e estômatos (ZHANG; WANG; NIU, 2015).

Figura 1 Um desenho esquemático mostrando o ciclo de fito remediação no ar (material particulado e compostos orgânicos voláteis), solo (metais pesados) e água (metais pesados e matéria orgânica).



Fonte: (WEI et al., 2021).

2.1.2 Contaminação da água

A água é o recurso natural mais importante do nosso planeta, essencial para todos os organismos vivos. A água doce da Terra corresponde a apenas 2,5% de toda a água que cobre a superfície terrestre. E uma quantidade rara de apenas 0,002% poderia ser considerada humanamente acessível. A escassez deste recurso é ainda intensificada pela crescente demanda relacionada às mudanças naturais atribuídas pelo desenvolvimento do consumo vinculado às necessidades e atividades humanas (ALRUMMAN; KESHK; KOTT, 2016). Com o rápido desenvolvimento, as indústrias e as tecnologias cresceram e se expandiram em grande parte do mundo. Por seu lado, a água doce da terra está cada vez mais contaminada com diversos produtos químicos e contaminantes que têm possíveis efeitos nocivos cumulativos para a saúde humana (BAALOUDJ et al., 2021; BOYD, 2019).

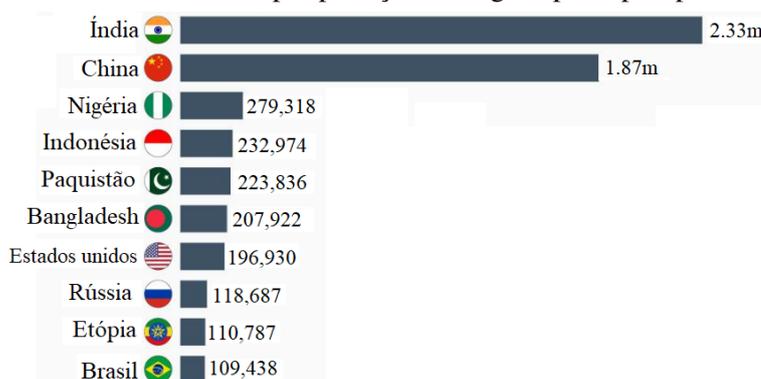
O Serviço Geológico dos Estados Unidos define contaminantes emergentes como “produtos químicos de origem sintética ou natural, ou qualquer microrganismo patogênico que não é monitorado no meio ambiente, normalmente presente em quantidades baixas ou vestigiais,

mas com potencial para causar um problema adverso ou letal no meio ambiente e sistemas de saúde humana” (GOMES et al., 2022). Essencialmente, compostos farmacêuticos, como antibióticos ou analgésicos, são formulados para serem capazes de interação ativa com os receptores humanos ou animais ou tóxicos o suficiente para as bactérias infecciosas, parasitas ou fungos: a maioria dessas substâncias é pouco absorvida, sendo 40-90% eliminadas e atingindo o meio ambiente sob seu princípio ativo (POLIANCIUC et al., 2020).

A Sociedade de Toxicologia e Química Ambiental conduziu estudos nos quais coletou amostras de diferentes rios ao redor do mundo. Verificou-se que 65% deles contêm vestígios de pelo menos uma das 14 moléculas principais dos antibióticos. Têm uma tendência para a bioacumulação e persistir no ambiente aquático, induzindo riscos ligados a um sistema endócrino (OGUNSONA et al., 2020; WILKINSON et al., 2022). Por outro lado, o impacto ambiental da tinta é diverso. Os materiais e processos de pintura tradicionais podem ter efeitos nocivos para o ambiente, incluindo a utilização de tintas e aditivos. A tinta é classificada como produto químico perigoso, e contém produtos orgânicos voláteis que são prejudiciais ao meio ambiente (SHIKHA, 2016). Podem ser tomadas medidas para reduzir o impacto ambiental, estimando com precisão as quantidades de tinta desperdiçada e utilizando produtos ecológicos, como tintas e revestimentos sustentáveis.

A figura 2, é um gráfico fornecido por estatista (MCCARTHY, 2019). Ele ilustra os efeitos da poluição no mundo todo, ar, água, entre outros. As três principais nações com o maior número de mortes relacionadas à poluição por ano são Índia, China e Nigéria, com a Índia sendo responsável por 2,33 milhões de mortes e a Nigéria sendo responsável por 279.318 defunções por ano. Isso é apenas em 2019, e algumas formas de poluição continuam aumentando a cada ano (MCCARTHY, 2019).

Figura 2 Estudo estadístico das mortes por poluição em alguns principais países ao redor do mundo.



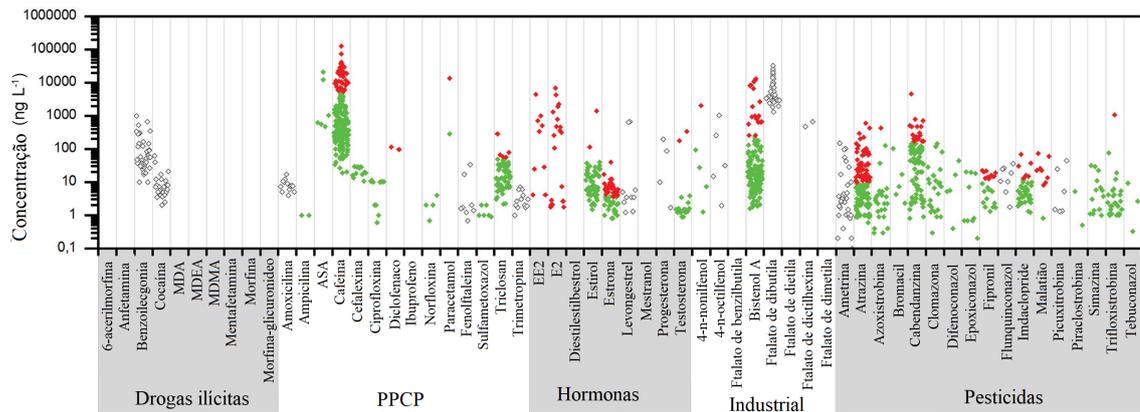
Fonte: (MCCARTHY, 2019).

2.1.3 Contaminantes emergentes(CE)

os contaminantes emergentes são substâncias naturais ou sintéticas que não são comumente monitoradas no ambiente e que têm efeitos indesejáveis conhecidos ou suspeitos em humanos e no ecossistema. Este grupo inclui compostos como produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais, pesticidas e hormônios que têm efeitos adversos nos sistemas endócrinos humanos e da vida selvagem (RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017). A atenuação natural e os processos de tratamento convencionais não são capazes de removê os micropoluentes de águas residuais e de superfície e água potável, e são relatados para bioacumular em macro invertebrados, outros organismos da rede alimentar aquática e humanos (ANNAMALAI; NAMASIVAYAM, 2015; HUERTA et al., 2015; RUHÍ et al., 2016).

Atualmente, os CE não são regulamentadas no mundo todo, mas existem algumas tentativas na UE e na América do Norte de fazer uma lista de prioridades e reduzir a sua libertação para o ambiente (TAHERAN et al., 2018). A importância desta questão deve ser considerada no contexto dos crescentes efeitos adversos das alterações climáticas sobre a precipitação e agravada pelas possibilidades limitadas de expandir as fontes de água convencionais para melhorar a situação urbana. abastecimento de água (PAL et al., 2014; LIU et al., 2013). Em sua revisão bianual de CEs na água, Richardson e Ternes incluem uma grande variedade de compostos para o grupo CE, incluindo sucralose e outros adoçantes artificiais, e, nanomateriais, compostos perfluorados, água potável e subprodutos da desinfecção da piscina, protetores solares e filtros UV, retardadores de chama, benzotriazóis e benzotiazóis, siloxanos, ácidos naftênicos, musks, toxinas de algas, e líquidos iônicos e priões (RICHARDSON, 2009).

Em um estudo foram coletadas 329 (trezentas e vinte e nove) amostras de águas superficiais no estado de São Paulo entre 2006 e 2015. A Figura 3 mostra uma representação gráfica das concentrações de drogas ilícitas, produtos farmacêuticos e de higiene pessoal, hormônios, compostos industriais e pesticidas em amostras de águas superficiais coletadas no estado de São Paulo entre 2006 e 2015. Verde representa a concentração abaixo dos critérios de qualidade da água (WQC), vermelho representa as concentrações superiores ao WQC e cinza as concentrações de compostos sem WQC (MONTAGNER et al., 2019).

Figura 3 Concentrações de contaminantes emergentes em São Paulo.

Fonte: (MONTAGNER et al., 2019).

2.1.4 Tratamento de água

Tratamento de Água é um conjunto de procedimentos físicos e químicos que são aplicados na água para que ela fique em condições específicas para que a água se torne potável. Os métodos de tratamento da água livram-na de qualquer tipo de contaminação, evitando assim a transmissão de doenças (RICHTER; NETTO, 2021).

No Brasil, o erro mais comum no projeto de instalações de tratamento de água é basear a pesquisa apenas nos resultados de um único teste de água. A qualidade da água muda ao longo do tempo, exigindo testes em diferentes épocas do ano para controlar e apenas repeti-los pode reduzir o impacto da variação nos resultados (RICHTER; NETTO, 2021). Muitas vezes, no caso de grandes massas de água com múltiplos usos, pode-se usar a experiência adquirida com outros usos, tanto a montante como a jusante. Sempre que possível, o projeto de estações de tratamento de efluentes deve ser precedido de experimentos e testes laboratoriais.

Esses recursos ajudam a melhorar a engenharia do projeto, reduzir custos e tornar as soluções adotadas mais seguras (RICHTER; NETTO, 2021). A pesquisa laboratorial pode fornecer os subsídios e contribuições mais valiosos para questões como o comportamento da água em relação a diferentes procedimentos de limpeza e condições de coagulação, floculação, deposição, filtração e esterilização, entre outros (MACHADO et al., 2016).

O principal objetivo do tratamento de água é reduzir a contaminação das águas subterrâneas e superficiais, combatendo uma variedade de riscos para a sociedade, o que leva não só a uma menor incidência de doenças, mas também ao aumento da disponibilidade de água e à recuperação dos aquíferos, que são estratégicos para a sustentabilidade hídrica da

sociedade (PEIXOTO, 2020). Na literatura científica existem alguns métodos podem ser classificados em tecnologias físicas, químicas, biológicos, esses métodos são:

2.1.4.1 Métodos físicos

- **Filtração:** utiliza materiais como areia, carvão ou resinas para capturar partículas suspensas, e sedimentação, onde os sólidos pesados são depositados no fundo de um tanque devido à gravidade. Outra técnica física relevante é a flutuação, que permite separar materiais menos densos através de bolhas de ar (DESILVA, 2000).
- **Ultrafiltração e osmose inversa:** são processos avançados que empregam membranas semipermeáveis para eliminar micro-organismos, toxinas e outros contaminantes a nível molecular. Esses métodos não só contribuem para a purificação da água, mas também são essenciais para cumprir os padrões de qualidade exigidos para o consumo humano e a proteção do meio ambiente (DESILVA, 2000).

2.1.4.2 Métodos químicos

- **Cloração:** O principal objetivo da cloração é a desinfecção microbiana. No entanto, o cloro também atua como oxidante e pode eliminar ou ajudar a eliminar alguns produtos químicos, por exemplo, pode decompor pesticidas facilmente oxidados, pode oxidar espécies dissolvidas, como o manganês, e formar produtos insolúveis, também é capaz de oxidar espécies dissolvidas em formas mais facilmente removidas (CARRASCO; MORALES, 2019).
- **Ozonização:** é técnica que usa o ozônio como um oxidante eficaz no tratamento de água e esgoto e também na purificação do ar. É um fato bem conhecido que a ozonização pode prosseguir através de duas rotas: reações moleculares diretas de ozônio e/ou via indireta que leva à decomposição do ozônio e à geração de radicais hidroxila (NAWROCKI; KASPRZYK-HORDERN, 2010).
- **Fotocatálise avançados de oxidação:** são definidos como os processos de oxidação que envolvem a geração de radicais hidroxila em quantidade suficiente para efetuar a purificação da água (DENG; ZHAO, 2015). Nos estágios de avançados de oxidação fotocatalíticos, pares de elétrons altamente reativos (h^+) e elétrons (e^-) são formados

nas bordas da banda de valência (BV) e da banda de condução (BC) respectivamente do fotocatalisador, com a absorção de fótons. Os elétrons fotoexcitados promoverão reações de redução em CB, enquanto h^+ participa no processo de oxidação em VB. Isso pode levar à ativação de O dissolvidos e H_2O_2 , liberando radicais ativos (por exemplo, radicais hidroxila) (LIU; WANG; WANG, 2020).

2.1.4.3 Métodos biológicos

- **Lodo:** Na sua forma mais comum, o lodo das estações de tratamento de água é basicamente o produto da coagulação da água bruta e, assim, tem uma composição aproximada daquela, acrescido dos produtos resultantes do coagulante utilizado, principalmente hidróxidos de alumínio ou de ferro. Outra origem importante de lodo é a precipitação de carbonatos no processo de abrandamento nas estações para remoção de dureza (RICHTER; NETTO, 2021).

2.2 FOTOCATÁLISE

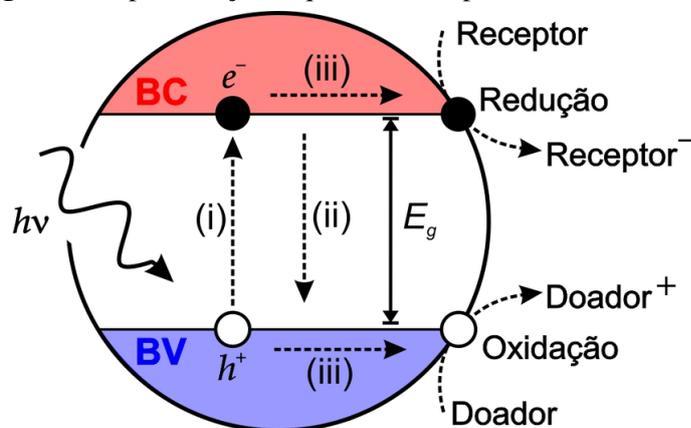
Os processos avançados de oxidação (PAOs) têm atraído grande interesse e se mostraram uma tecnologia eficaz em comparação com as abordagens convencionais. Os PAOs são econômicos porque o processo em si não consome muita energia, é simples e tem atividade catalítica sem compostos poluentes orgânicos e inorgânicos (OLUWOLE; OLATUNJI, 2022). PAOs incluem ozonização, processos baseados em irradiação ultravioleta, fenton oxidação, oxidação foto-fenton, remediação eletroquímica, sonólise, tecnologia fotocatalítica e várias combinações dessas tecnologias (KUMAR; SHAH, 2021). No contexto de sistemas heterogêneos dos POAs, pode-se citar a fotocatalise como um mecanismo atrativo a ser explorado.

A fotocatalise heterogênea é descrita desde 1970, a partir do desenvolvimento de células fotoeletroquímicas para produção de combustíveis através da conversão de energia solar (FUJISHIMA; HONDA, 1972; PRUDEN; OLLIS, 1983). O processo da fotocatalise solar utiliza a absorção da luz solar pelo catalisador semiconductor para sua ativação. Após a irradiação com luz (energia do fóton) maior ou igual à sua energia de bandgap, o fotocatalisador semiconductor gera um elétron e^- e buraco h^+ par (EHP). Esses EHPs fotogerados promoveriam diferentes reações redox, facilitando a degradação dos poluentes (PRASHANTH et al., 2021).

A definição de "fotocatálise" é uma abordagem química sustentável, que utiliza fontes de energia renováveis, como a luz, para promover reações de decomposição de contaminantes. Também inclui o processo de "fotossensibilização", ou seja, um processo pelo qual ocorre uma alteração em uma espécie química como resultado da absorção inicial da radiação por outra espécie química chamada fotossensibilizador (MILLS; HUNTE, 1997). A fotocatalise tem uma vasta gama de aplicações como antibacteriano, desodorizante, purificador de ar, antiembaçante, auto-limpeza, purificação de água, etc. A água é a necessidade básica dos seres humanos, animais e plantas (AMETA et al., 2018).

Na figura 4, mostra-se um esquema ilustrativo de um processo de fotocatalise em uma nanopartícula mediante a irradiação de um fóton com energia $h\nu$. Caso a energia do fóton seja maior que a energia de gap, teremos o processo (i) onde ocorre a formação de par elétron-buraco (e^- , h^+), (ii) representa a recombinação do par elétron-buraco, (iii) é o onde temos a difusão dos portadores de carga até a superfície da partícula, que eles poderão promover uma oxidação ou uma reação de redução de poluentes (MALATO et al., 2009)

Figura 4 Representação esquemática do processo fotocatalítico.



Fonte: (MALATO et al., 2009).

Portanto, as principais características inerentes à fotocatalise que sustentam o processo de tratamento de efluentes antrópicos para enfrentar os desafios mundiais e os anseios futuros de remediação ambiental com menos custos e menores danos residem em: (I) as reações ocorrem à temperatura ambiente e todo o oxigênio vem da atmosfera; (II) a oxidação das substâncias pode ser completa; (III) o material semiconductor é barato, reutilizável e incorporável em diversos tipos de matrizes inertes; e (IV) a fonte de luz para a fotoexcitação do material poderá ser obtida a partir da luz solar, como fonte de energia renovável (TROVO et al., 2009).

2.2.1 MATERIAIS FOTOCATALÍTICOS

O desenvolvimento de materiais fotocatalíticos eficientes está entre as tendências de pesquisa mais vibrantes da última década. Para alcançar este objetivo, os pesquisadores modificam estruturas de vários compostos semicondutores para produzir materiais capazes de absorver e converter energia de luz UV e visível (SHAMILOV et al., 2024). Como principal contribuição da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), a definição de fotocatalisador é um "É um material que absorve luz, elevando seus elétrons a um nível energético mais alto, e utiliza essa energia para fornecer uma substância reagente, promovendo assim uma reação química" (GOLD et al., 1987).

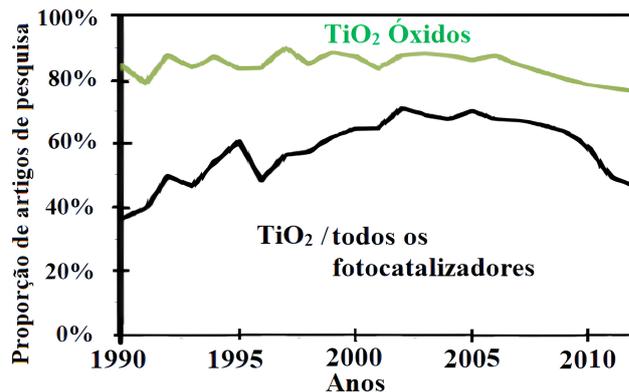
A aplicabilidade de um material como fotocatalisador está intrinsecamente ligada a suas propriedades como: **estrutura de banda eletrônica, faixa de absorção de luz, área superficial, tamanho de partícula, morfologia, antibacterianas, antimicrobianas e termorreguladoras** (HASSAAN et al., 2023). No campo da ciência e engenharia de materiais, áreas multidisciplinares de pesquisa têm se concentrado no desenvolvimento de materiais fotocatalíticos avançados, em abordagens que reúnem nanotecnologia, engenharia e heteroestrutura entre materiais para apoiar e responder a aplicações fotocatalíticas (BENSAUDE-VINCENT, 2016).

De acordo com a definição de fotocatalisador, existem diversos materiais que contêm esta propriedade. Esses materiais podem ser montados em semicondutores fotocatalíticos padrão, como TiO_2 , ZnO , SiC , WO_3 , CdS e CuO_2 , fotoeletrônica emergente, ou seja, partículas nanoescala metálicas plasmônicas (por exemplo, Ag , Au e Al), pontos quânticos, que incluem materiais à base de carbono e materiais fotocatalíticos 2D, que quando acoplados à primeira categoria constroem materiais compósitos fotocatalíticos ou heterojunções (LIU et al., 2018). Até agora, mais de 190 semicondutores diferentes foram testados como fotocatalisadores adequados.

Na figura 5, apresenta-se a evolução anual da predominância do titânio na ciência, destacando a necessidade de combinar este material com outros materiais funcionais ou diferentes semicondutores, além de modificar suas características morfológicas, a fim de obter resultados mais eficazes (FRESNO et al., 2014). Infelizmente, o baixo rendimento quântico e eficiência energética de muitos processos fotoativados, especialmente do TiO_2 , limitam a absorção de fótons à faixa UVA-B (280–315 nm) da luz solar, resultando em apenas até 6% da energia

solar incidente sendo aproveitada com esse material popular (FRESNO et al., 2014). Está clara desvantagem é a principal motivação para a busca por fotocatalisadores novos e mais eficientes, ativos sob iluminação de luz visível. O óxido de zinco (ZnO) é uma alternativa promissora ao TiO_2 , com benefícios como baixo custo, alta eficiência quântica e melhor desempenho nas reações fotocatalisadas em pH neutro (KUMAR; RAO, 2015).

Figura 5 Evolução anual da prevalência de titânia na ciência sobre fotocatalise.



Fonte: (FRESNO et al., 2014).

Outro ponto de interesse do óxido de zinco como fotocatalisador tem sido visto como uma alternativa interessante em comparação com outras soluções do mercado, como a prata (Ag). Sua baixa toxicidade, biodegradabilidade e métodos de síntese de baixo custo o tornam uma opção ecologicamente correta e eficaz para a fotodegradação de poluentes em nanoescala (CHANG et al., 2020; KUBIAK et al., 2019). Além disso, o óxido de zinco demonstrou alta atividade antimicrobiana na ausência de luz devido à presença de defeitos superficiais e elevada área superficial, permitindo uma maior fixação e contato do poluente no material, conhecido como catálise escura (PRASANNA; VIJAYARAGHAVAN, 2015).

2.3 ÓXIDO DE ZINCO

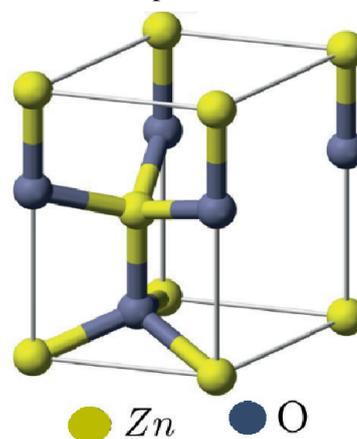
O progresso acelerado dos materiais nanoestruturados de óxido de zinco é atribuído às suas promissoras aplicações em diversas áreas tecnológicas, incluindo eletrônica, catálise, cerâmica, fotodetectores, sensores e células solares (CAI; HE; ZHANG, 2008; ZHU et al., 2014). Entretanto, é imprescindível a investigação aprofundada das propriedades intrínsecas, das condições de síntese e das funcionalidades práticas desses materiais, a fim de garantir um desenvolvimento seguro e eficaz dessas tecnologias inovadoras (UDOM et al., 2013). Um

material que vem se destacando devido as suas propriedades mecânicas, elétricas, magnéticas, ópticas e químicas é o óxido de zinco (ZnO). No óxido de zinco tais propriedades dependem principalmente do tamanho e morfologia de suas partículas (MAYRINCK et al., 2014).

Na ciência de materiais, o óxido de zinco é um composto inorgânico branco, pouco solúvel em água, mas solúvel em ácidos, não tóxico, estável a temperatura ambiente e sua cor pode mudar para amarelo quando é aquecido. Após o resfriamento, ele volta à cor branco original. Possui boas propriedades mecânicas (dureza, rigidez, fragilidade, piezoeletricidade, alta elasticidade, baixa tenacidade, resistência ao desgaste e condutividade térmica) e de desempenho (UIKEY; VISHWAKARMA, 2016). O óxido de zinco (ZnO) possui propriedades como estabilidade mecânica e térmica, fotossensibilidade, força motriz para reações redox e abundância natural (MORKOÇ; ÖZGÜR, 2008). O óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor do grupo II-VI, com uma mistura de ligações iônicas e covalentes. O óxido de zinco (ZnO) cristaliza na estrutura hexagonal da wurtzita (grupo espacial $P6_3mc$, a e $b = 3,25\text{Å}$, $c = 5,20\text{Å}$).

O óxido de zinco é um material multifuncional devido às suas muitas propriedades interessantes (piezo-piroelétricas), uma ampla gama de absorção UV e alta fotoestabilidade, biocompatibilidade e biodegradabilidade. (KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA; JESIONOWSKI, 2014). Essas propriedades físico-químicas, optoeletrônicas específicas do ZnO estimulam suas aplicações em tais campos: diodos emissores de luz, células solares, sensores de gás, materiais luminescentes, pigmentos, materiais de proteção UV, filtros de ondas acústicas de superfície, materiais biomédicos, antifúngicos e geradores piezoelétricos (ÖZGÜR et al., 2005; SUN et al., 2008). Na figura 6 é mostrada a estrutura cristalina do ZnO.

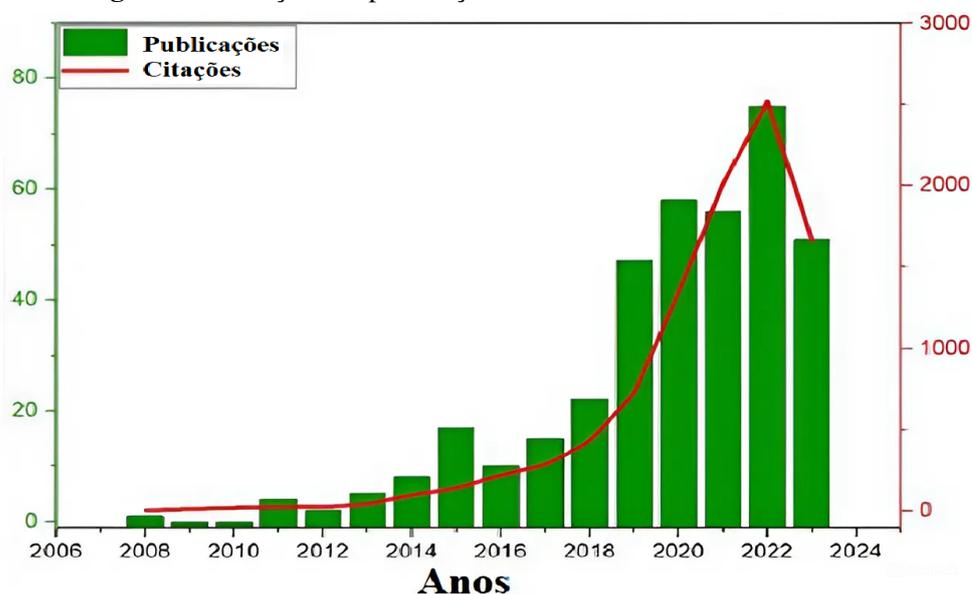
Figura 6 Estrutura cristalina tipo wurtzita do óxido de zinco (ZnO).



Fonte: (JAIMES; RINCÓN; PEÑA-PEDRAZA,).

De maneira geral, uma extensa investigação sobre o ZnO como fotocatalisador para aplicações ambientais e em energias renováveis tem sido conduzida. A revisão da literatura abrange publicações de 2000 a 2023, com ênfase na síntese verde do ZnO. O número de citações cresceu consideravelmente, superando 10.000 a partir de 2020. Ao adicionar a palavra-chave 'fotocatálise', o número de artigos foi reduzido para 371, mas a tendência de crescimento continuou desde 2020. O impacto positivo das pesquisas nesta área é refletido pelo número crescente de citações. A figura 7 apresenta os dados da plataforma Web of Science (MATEI et al., 2023). As investigações se concentram em diferentes aspectos do ZnO, como métodos de síntese, composição química, morfologia, tamanho, superfície específica, porosidade e fase cristalina, com o objetivo de aprimorar sua atividade fotocatalítica entre os anos de 2000 e 2023. O crescimento exponencial desses processos é atribuído ao desenvolvimento tecnológico em nanoescala, que possibilita a produção de nanopartículas semicondutoras com características físico-químicas excepcionais. (AHMAD et al., 2014; WANG et al., 2022; WANG et al., 2021; SYNNOTT, 2019).

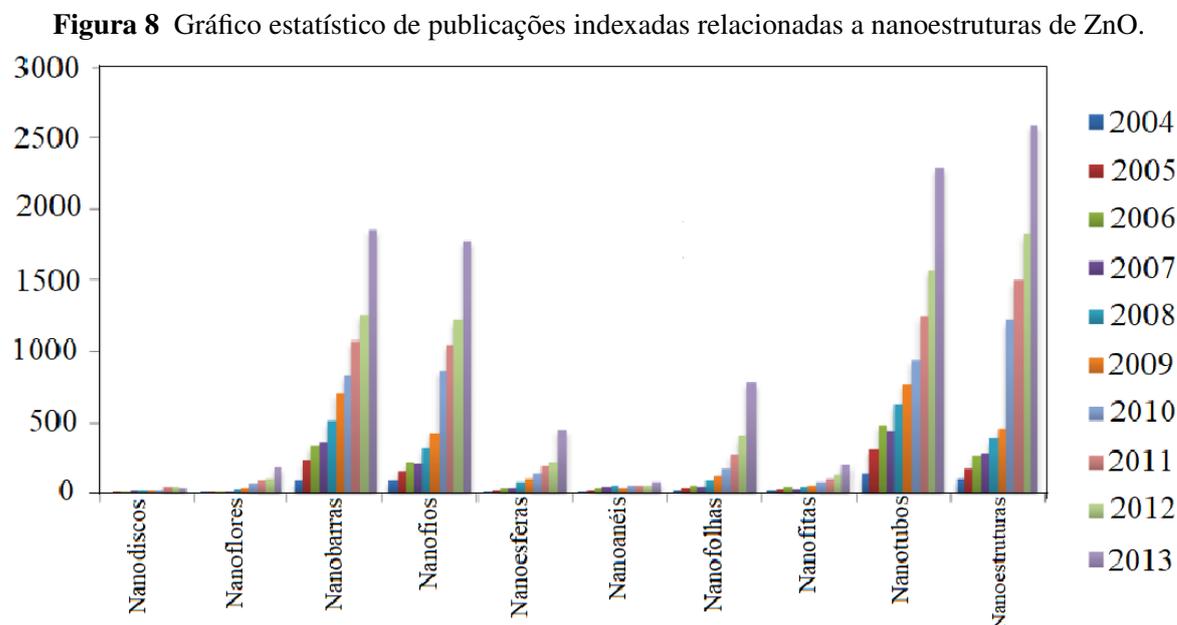
Figura 7 Evolução das publicações sobre ZnO como fotocatalisador.



Fonte: (MATEI et al., 2023).

Os autores Matei, Șăulean e Râpă realizaram uma revisão abrangente sobre os principais métodos de síntese empregados para a obtenção de diferentes nanoestruturas de ZnO. Alguns desses métodos exigem condições rigorosas, técnicas avançadas e o uso de substratos caros, e em alguns casos, até perigosos. A pesquisa sobre o ZnO tem se intensificado de forma contínua. A Figura 8 apresenta a evolução do número de publicações indexadas na base de

dados Web of Science entre 2004 e 2013, relacionadas às nanoestruturas de ZnO (MAYRINCK et al., 2014).



Fonte: (MAYRINCK et al., 2014).

Recentemente, os pesquisadores têm se dedicado ao desenvolvimento de técnicas verdes para a síntese de nanopartículas de óxido de zinco, devido ao fato de que a atividade fotocatalítica do ZnO é significativamente potencializada quando suas partículas estão na faixa nanoscópica, entre 1 e 100 nm, em comparação com partículas de tamanho macroscópico (ISLAM et al., 2019). O ZnO, um material semiconductor do grupo II-VI, apresenta propriedades físico-químicas excepcionais, como alta dureza, rigidez e uma estrutura cristalina que favorece a fotocatalise. A sua capacidade de gerar elétrons excitados quando exposto à luz UV o torna um excelente fotocatalisador para a degradação de poluentes ambientais, como corantes e contaminantes emergentes (KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA; JESIONOWSKI, 2014; ALI et al., 2021). Além disso, suas propriedades piezoelétricas e sua estabilidade térmica o tornam uma escolha promissora para diversas aplicações tecnológicas. Métodos como sol-gel, hidro/solvotérmico, ablação a laser e síntese assistida por micro-ondas são comumente empregados para a obtenção dessas nanopartículas (KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA; JESIONOWSKI, 2014; ALI et al., 2021). Esses processos não apenas controlam o tamanho e a morfologia das partículas, mas também influenciam diretamente sua eficiência fotocatalítica, destacando a importância das técnicas de síntese na otimização das propriedades do ZnO.

2.4 MÉTODOS DE SÍNTESE NANOESTRUTURADO DE ÓXIDO DE ZINCO

2.4.1 Síntese via co-precipitação

As nanoesferas, nanobastões, nanofolhas, estruturas híbridas, nanopartículas porosas, nanofios e nanocristais cúbicos ou tetragonais de ZnO com elevada produção de nanopartículas metálicas fotocatalíticas têm sido obtidas pelo método de co-precipitação gera vantagens significativas na através de nucleação simultânea, posterior crescimento e eventual aglomeração de núcleos muito pequenos (NASER et al., 2023).

2.4.2 Síntese via deposição química e física

Na deposição física de vapor, o material de partida é aquecido em um tubo com gás inerte como argônio ou nitrogênio. O vapor gerado é conduzido por um gás de arraste até regiões mais frias, onde condensa e forma nanoestruturas no substrato (CHANG et al., 2004). Já na deposição química de vapor, gases reativos como oxigênio substituem o gás inerte. Além disso, catalisadores metálicos como ouro, cobre, estanho e silício são utilizados para orientar o crescimento das nanopartículas em ambos os métodos. No geral, a deposição física de vapor envolve aquecer o material de partida com um gás inerte, enquanto a deposição química de vapor usa gases reativos e catalisadores metálicos para direcionar o crescimento das nanoestruturas (CHANG et al., 2004; LYU et al., 2003).

2.4.3 Síntese hidrotérmica

A síntese hidrotérmica é comum na produção de nanoestruturas de ZnO, sendo um método simples e efetivo (KIM; CHO; KIM, 2011). Este método se refere a reações heterogêneas em fase aquosa realizadas em autoclave, utilizando água/vapor sob pressão e temperaturas elevadas para acelerar as reações entre sólidos. A água atua como transmissora de pressão e solvente. Alguns reagentes são parcialmente solúveis em água sob pressão, permitindo que as reações ocorram em líquido ou vapor, ou com auxílio dos mesmos. Sem água, as reações só ocorreriam em altas temperaturas (WANG et al., 2007).

2.4.4 Síntese via sol-gel

Neste método, materiais são sintetizados a partir de uma transição do sistema sol-gel, formando agregados esféricos. Meios químicos produzem compostos misturados que são hidrolisados em géis, os quais podem ser depositados em superfícies para formar camadas finas de revestimento após aquecimento. Esta técnica é útil para revestir grandes áreas com compostos em escala nanométrica bem definida (LEE et al., 2009).

2.5 Aplicações de ZnO Nanoestruturado

O óxido de zinco é um material importante na indústria devido às suas propriedades físico-químicas. Além de adesivos e borracha, é usado em catalisadores, cerâmicas, pigmentos, absorvedores de energia e mais, ampliando seu uso além de décadas passadas (DJURIŠIĆ; NG; CHEN, 2010; RODRIGUES et al., 2012). A seguir, apresentamos brevemente aplicações recentes de ZnO envolvendo interação com a radiação solar, as quais tem sido aplicações de alto interesse tecnológico nos últimos anos (PIMENTEL et al., 2014).

Partículas nanométricas de óxido de zinco são utilizadas na indústria cosmética como agentes atenuantes da radiação ultravioleta (UV) (DJURIŠIĆ; NG; CHEN, 2010). Em razão do apelo ambiental, óxidos metálicos são eficazes na fotocatalise. O comportamento fotocatalítico de ZnO em várias formas, como nanofios, nanodiscos, nanoplacas e nanotubos, tem estudado (XU et al., 2006; ZENG; JIN; WANG, 2009; BARRECA et al., 2007; WANG et al., 2008). Especialmente, o ZnO nanoestruturado se destaca entre outros óxidos devido à sua versatilidade em morfologias (nanoesferas, nanorods, nanofolhas, nanofios, nanocristais (cúbicos, hexagonais), nanoesferas porosas e estruturas híbridas ou compostas), características elétricas (semicondutor tipo n, alta mobilidade eletrônica, piezoeletricidade) e magnéticas (ferromagnetismo, superparamagnetismo) promissoras. Essas propriedades são cruciais para sua aplicação em eletrônica, catálise, fotodetectores, sensores, células solares, optoeletrônicos, entre outros (MAYRINCK et al., 2014).

2.6 “DOPAGEM” MODIFICAÇÃO DO ÓXIDO DE ZINCO

Diversas estratégias são utilizadas para melhorar a estabilidade e a eficiência de fotocatalisadores nanoestruturados de ZnO sob luz visível, como a adaptação de defeitos intrínsecos, funcionalização de superfícies, dopagem com íons estranhos, deposição de metais nobres e modificações com nanoestruturas de carbono. Essas técnicas visam acelerar a transferência de elétrons, promover a separação de cargas e reduzir barreiras termodinâmicas (WEI et al., 2020; SINGH; KUMAR; SINGH, 2019).

A dopagem é uma estratégia viável no desenvolvimento de novos materiais com propriedades específicas, como no caso do ZnO. Ele altera a estrutura da banda eletrônica e a mobilidade dos portadores de carga, além de permitir um controle mais eficiente dos fótons incidentes. Isso impacta positivamente as vias fotocatalíticas. A dopagem é a introdução intencional de um heteroátomo em um material para modular suas propriedades. No ZnO, isso modifica o ambiente de coordenação dos íons e a estrutura da banda eletrônica, afetando a mobilidade dos portadores de carga e a eficiência fotocatalítica (KUMAR; RAO, 2015; KOWALSKA; WEI; JANCZAREK, 2018). A dopagem de ZnO tem sido amplamente estudada, onde um não-metal ou metal de transição pode substituir os átomos de zinco na rede ZnO ou ocupar um sítio intersticial (KHATAEE et al., 2014). A continuação apresenta-se os estudos sobre dopagem de óxido de zinco com metais de transição com diferentes métodos.

2.6.1 Ferro (Fe)

Partículas nanométricas de óxido de zinco com diversas nanoestruturas foram sintetizadas e descobriu-se que à medida que a concentração de Fe^{+3} aumenta, o tamanho dos cristalitos diminui e a rede é submetida a deformação por tração devido à substituição do dopante. A razão para aumentar a atividade fotocatalítica é introduzir níveis intermediários de energia nas faixas proibidas do ZnO, ampliando o intervalo de absorção da luz solar (JEYACHITRA; SENTHILNATHAN; SENTHIL, 2018).

2.6.2 Cobalto (Co)

Quando o óxido de zinco se dopa com cobalto o aumento da deformação da rede por dopagem está associado ao aumento da densidade de discordâncias e a separação eficiente de pares de elétrons e lacunas acelera reações redox. A atividade fotocatalítica é possível por separação eficiente de pares de elétrons e lacunas que acelera reações redox (MEKY et al., 2023).

2.6.3 Níquel (Ni)

Compartilham a mesma estrutura cristalina hexagonal, evidenciando todas as amostras de nanopó exibem uma fase wurtzita e orientação preferencial ao longo do eixo (100). O aumento no teor de Ni (9,37% e 12,5%) leva à formação de uma fase secundária de Ni e desloca o pico característico para ângulos de difração mais elevados. A atividade fotocatalítica, o material atua como facilitador de reações de transferência de carga para decompor poluentes (AMARI et al., 2022).

2.6.4 Cobre (Cu)

O artigo "Aumento da atividade de fotossensibilização e degradação fotocatalítica de nanopartículas de ZnO dopadas com Cu preparadas pelo método de coprecipitação", o tamanho do cristalito da amostra de ZnO não dopada foi de 44 nm, que é reduzido para 36 nm com dopagem com 5% de Cu. A amostra de ZnO dopada com 5% em peso de Cu apresentou eficiência máxima de degradação de 85% em 75 min e taxa de degradação de $0,02 \text{ min}^{-1}$. A razão para aumentar a atividade fotocatalítica é através da condutividade do ZnO, para melhorar eficiência na separação de pares de elétrons e lacunas (GANESH et al., 2023).

2.6.5 Níbio (Nb)

O método hidrotérmico de síntese de nanopartículas foi eficaz na produção de ZnO puro e dopado com Nb, sem formação de fases secundárias. Os íons Nb foram incorporados à rede ZnO, mas o doping aumentou a desordem e distorção, criando defeitos que reduziram o crescimento de partículas. A razão para aumentar a atividade fotocatalítica é a eficácia da resposta

fotocatalítica em regiões de comprimento de onda mais longos, reduzindo recombinação (SILVA et al., 2024).

2.7 NIÓBIO

Foi o primeiro elemento desse grupo notável a ser isolado no século XIX, sendo descoberto em 1801 pelo químico inglês Charles Hatchett (GRIFFITH; MORRIS, 2003; OLIVEIRA, 2011). Este elemento é pouco abundante na crosta terrestre e é encontrado em minerais como piroclorita e columbita. Brasil e Canadá são os principais produtores mundiais de nióbio, com o Brasil sendo responsável por mais de 95% da produção global e possuindo cerca de 98% das reservas mundiais. A maior parte do nióbio extraído no Brasil é exportada para países como União Europeia, EUA, China e Japão (SHABALIN; SHABALIN, 2014).

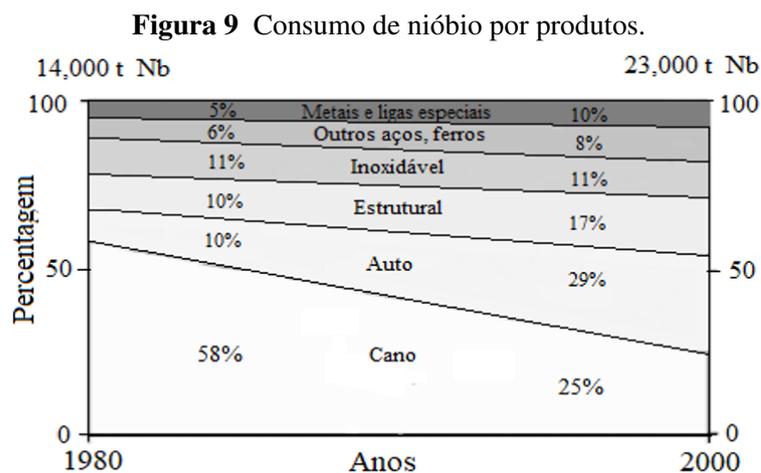
O nióbio é o elemento N° 41 da tabela periódica, pertencente ao período 5 e ao grupo dos metais de transição, semelhante ao tântalo. Sua configuração eletrônica é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^4 5s^1$. Os estados de oxidação mais comuns do nióbio em compostos químicos são $+3$ e $+5$ (GREENWOOD, 2003).

À temperatura ambiente, o nióbio não reage com hidrogênio, ar, água ou ácidos, exceto com o ácido fluorídrico e sua mistura com ácido nítrico. Quando aquecido, ele reage com a maioria dos elementos não metálicos, formando produtos intersticiais e não estequiométricos. Além disso, é resistente a bases fundidas, mas não a ácidos minerais (AYANDA; ADEKOLA et al., 2011). As propriedades do nióbio são semelhantes às do tântalo, o que torna difícil sua separação, sendo que um dos métodos utilizados para isso é o uso de metil-isobutil-cetona em meio ácido (hidrometalurgia) (HEISTERKAMP; CARNEIRO, 2001).

Entre as propriedades físicas do nióbio, destaca-se seu alto ponto de fusão (2750°C) e ponto de ebulição (5017°C), tornando-o adequado para aplicações em altas temperaturas. Sua densidade é de 8.57 g/cm^3 , e apresenta-se como um sólido de cor prateada à temperatura ambiente. Seu raio atômico é de 146 pm, com raio covalente de 145 pm e raio de Van der Waals de 207 pm. Sua estrutura cristalina é cúbica de corpo centrado (CCC), e sua dureza é de 6 na escala de Mohs. O nióbio também possui uma excelente condutividade elétrica ($47.7 \times 10^6 \text{ S/m}$) e térmica ($53.7 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$), além de ser paramagnético, ou seja, é fracamente atraído por campos magnéticos (GREENWOOD, 2003).

Essas propriedades fazem do nióbio um material de grande valor para a indústria, especialmente em aplicações que demandam resistência a altas temperaturas, alta condutividade elétrica e resistência à corrosão. Além disso, o nióbio se torna supercondutor a temperaturas extremamente baixas, abaixo de 9,25 K (aproximadamente $-263,9\text{ }^{\circ}\text{C}$), momento em que perde completamente sua resistência elétrica e exibe características supercondutoras. Isso o torna ideal para aplicações em ímãs supercondutores e imagens por ressonância magnética. Sua biocompatibilidade também o torna valioso em implantes médicos, enquanto sua capacidade de formar ligas o torna um componente essencial na fabricação de aço de alta resistência e outros materiais avançados (BEGLEY; BECHTOLD, 1961; AYANDA; ADEKOLA et al., 2011; JACOB et al., 2010).

O nióbio é amplamente utilizado na indústria devido às suas propriedades peculiares, como densidade baixa e maleabilidade, que melhoram as propriedades mecânicas do aço. Ele é utilizado na fabricação de ligas, especialmente em aços de alta resistência para aplicações na indústria automobilística, naval e na construção civil. Na indústria aeroespacial, é utilizado em superligas para motores a jato de alto desempenho comerciais e militares (SOUSA; FERNANDES; GUERRA, ; BEGLEY; BECHTOLD, 1961). O consumo de subprodutos do nióbio se enquadra em três áreas principais: aços micro ligados, aços inoxidáveis e superligas mais metal (figura 9).



Fonte: (HEISTERKAMP; CARNEIRO, 2001).

Nos últimos 20 anos, houve um processo de otimização na fabricação de aço, laminação e no desenvolvimento de ligas, o que resultou na redução do consumo de matéria-prima por tonelada de produto acabado. Isso indica que a aplicação de aço microligado com nióbio

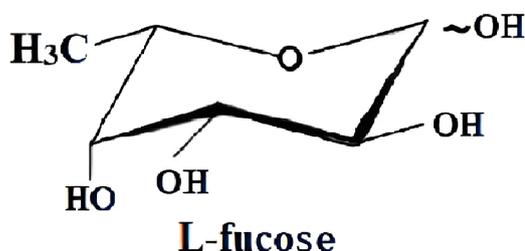
aumentou sem um correspondente aumento no consumo de nióbio (HEISTERKAMP; CARNEIRO, 2001). Pequenas adições de nióbio têm um efeito significativo, como no refinamento de grãos por meio do retardamento da recristalização da austenita. O uso crescente do nióbio como metal industrial em ligas para as indústrias aeronáutica e elétrica está diretamente relacionado aos excelentes resultados alcançados no desenvolvimento técnico (HEISTERKAMP; CARNEIRO, 2001).

2.8 FUCOSE

As algas marinhas contêm uma quantidade significativa de polissacarídeos, como a fucose, que é predominante em várias espécies. Dentre as diferentes classes de algas, as Phaeophyceae destacam-se por terem alcançado o maior desenvolvimento morfológico e estrutural, sendo ricas em fucanos, que são polissacarídeos complexos que contêm unidades de fucose (ROUND, 1983). Esta classe produz polissacarídeos ácidos que são classificados em não sulfatos (ácido algínico) e sulfatos (fucana). Comparadas com os polissacarídeos sulfatados de Pheophyceae, as fucanas se destacam por exibir diversas atividades biológicas (YOON et al., 2007).

As fucanas são polissacarídeos de sulfato ácido solúveis em água que são os principais constituintes das algas marrons (YOON et al., 2007; ARAÚJO et al., 2004). As fucanas são diversificados carboidratos classificados em homofucanas (com L-fucose) e heterofucanas (com L-fucose e outros açúcares). Estas substâncias também podem conter sulfato, sendo o L-fucose o açúcar principal (figura 10) (PERCIVAL; MCDOWELL, 1967).

Figura 10 Estrutura da L-fucose.



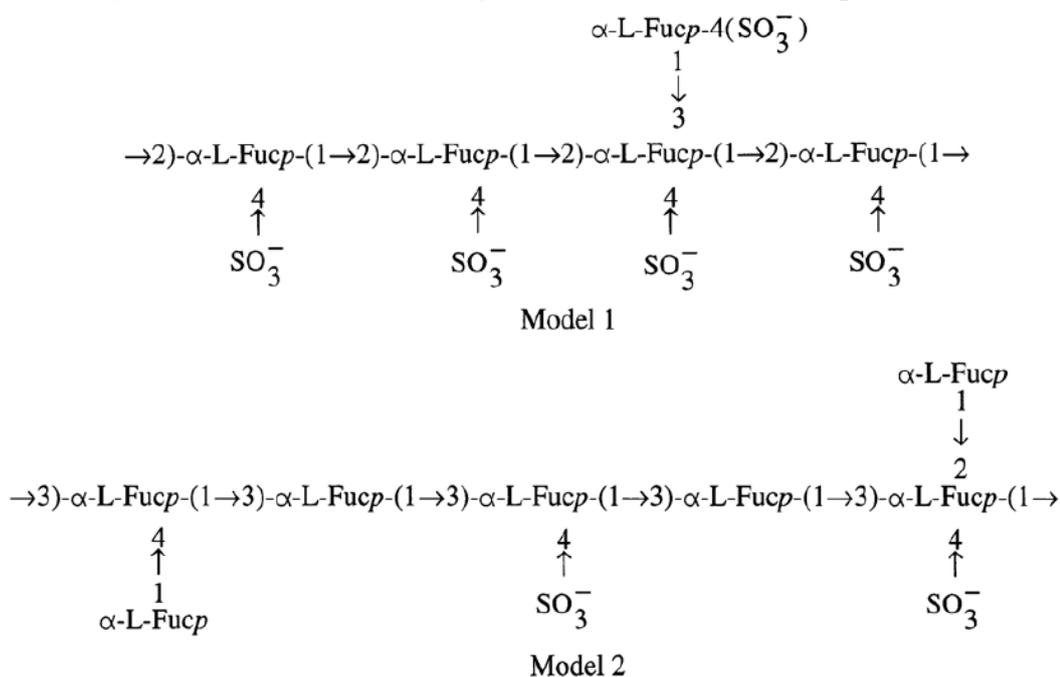
Fonte: (VANHOOREN; VANDAMME, 1999).

Atualmente, a fucose está sendo amplamente investigada por suas propriedades bioativas, incluindo efeitos anti-inflamatórios, antioxidantes e antitumorais. Estas substâncias têm demonstrado potencial na prevenção e tratamento de doenças como o câncer, ao inibir a

proliferação celular, e na melhoria da saúde digestiva e cardiovascular, graças aos seus benefícios como fibra alimentar. Além disso, devido às suas propriedades hidratantes e antioxidantes, o fucana também é utilizado na indústria cosmética para cuidados com a pele.

Os compostos possuem estrutura complicada devido às várias ligações entre monossacarídeos e ao grupo sulfato. A composição química dos polissacarídeos pode variar devido ao método de extração e à polaridade do solvente, resultando em fucanas puras com características estruturais únicas, com potencial para novos fármacos (ROCHA et al., 2001). A fucana possui grupos funcionais que podem ligar moléculas ativas, sendo útil na imobilização destas (ARAÚJO, 2018). Atualmente, não há uma estrutura definida para o polissacarídeo, apenas modelos de possíveis estruturas propostas por Percival & McDowell em 1967 e Patankar em 1993 (figura 11) (ANDRADE, 2009).

Figura 11 Estrutura da fucana segundo Percival & McDowell e por Patankar.



Fonte: (ANDRADE, 2009).

Estrutura da fucana segundo Percival & McDowell, refere-se ao modelo teórico que descreve a organização e o comportamento da molécula ou do material em questão, com base em interações atômicas ou moleculares específicas. Percival & McDowell, em seu trabalho, sugerem uma abordagem que examina a estrutura em termos de ligações químicas e disposição tridimensional das unidades constituintes, considerando as propriedades físicas e mecânicas do sistema (PERCIVAL; MCDOWELL, 1990). Já Patankar oferece uma perspectiva

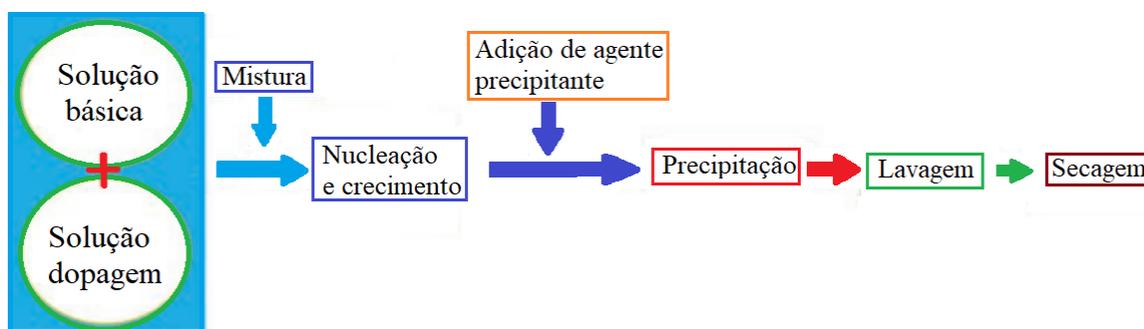
complementar, abordando as características de processos como a difusão e a reatividade das moléculas dentro de um determinado ambiente, como em soluções ou sólidos (PATANKAR et al., 1993).

2.9 MÉTODO EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.9.1 Método de Co-Precipitação

A co-precipitação é um método simples e econômico para sintetizar materiais com propriedades tecnológicas, e os nanomateriais podem ser criados sem etapas adicionais de aglomeração (RAFIQUE et al., 2020). Para sintetizar um material desejado, é necessário preparar uma solução aquosa dos precursores, misturando-as sob aquecimento e agitação. Depois, os precipitados formados são filtrados por centrifugação. Para obter os nanomateriais em pó, os precipitados filtrados são secos e calcinados a uma temperatura específica. Durante todo o processo de co-precipitação, ocorrem simultaneamente nucleação, crescimento, engrossamento e aglomeração, resultando em um grande número de pequenas partículas insolúveis (ZI et al., 2008; BADER; BENKHAYAL; ZIMMERMANN, 2014). A figura 12 mostra a etapa envolvida no método de co-precipitação e uma ilustração esquemática da técnica.

Figura 12 Etapas envolvidas no método de co-precipitação.



Fonte: (RAFIQUE et al., 2020).

Substâncias orgânicas e inorgânicas são utilizadas e misturadas no processo de co-precipitação (KANDPAL et al., 2014). A técnica de co-precipitação oferece vantagens

como simplicidade, controle de composição e tamanho das partículas, eficiência energética e homogeneidade (GAIKWAD et al., 2005). O processo de co-precipitação pode ser demorado e resultar em precipitados de impurezas nos produtos, podendo apenas espécies carregadas serem utilizadas (SWAPNA; REDDY, 2018). Processos de síntese de nanopartículas homogêneas baseados em co-precipitação produzem nanopartículas com uma ampla faixa de tamanho de 5 a 180nm (CHINNASAMY et al., 2003; KIM; KIM; LEE, 2003).

Este método consiste em dois principais processos: Nucleação (formação de centros de cristalização) e crescimento de grãos (AUZANS et al., 1999). A proporção relativa desses dois processos determina o tamanho e a dispersão das partículas resultantes. O tamanho da partícula é controlado na etapa de nucleação e crescimento. É crucial especificar as condições de teste para reproduzir os resultados. A velocidade de agitação da solução influencia no tamanho das partículas, onde uma maior agitação resulta em um diâmetro médio menor. Isso sugere que o mecanismo de crescimento das partículas é determinado pela difusão eficiente de nanopartículas no meio (MORAIS et al., 2001).

As nanopartículas produzidas por este método resultam em alta pureza e controle na composição e tamanho das nanopartículas. do precipitado: obtendo assim eficiência em tempo e energia na sua produção. Estas características tornam esta técnica bastante atrativa e versátil para sintetizar materiais (RANE et al., 2018). Além disso, o pH da solução é modificado dentro de uma faixa designada, geralmente entre 7 e 11, para desencadear a precipitação de íons zinco. O tipo de reagente de precipitação afeta a formação de partículas de ZnO, influenciando sua velocidade de nucleação, morfologia e cristalinidade. A cristalinidade diminui com o aumento da taxa de volume do reagente (*NaOH*), levando a uma mudança na morfologia das nanopartículas de ZnO (BEKKARI et al., 2017). Esta abordagem resulta em nanopartículas com uma presença significativa de moléculas de água ligadas, apresentando desvantagens como desafios de reprodutibilidade entre lotes, um amplo espectro de tamanhos de partículas e tendências pronunciadas de aglomeração (MOSTAFAVI; BABAEI; ATAIE, 2015).

2.9.2 Técnica de difração de raios-X (DRX)

Os raios-X foram descobertos por **Wilhelm Conrad Röntgen**, o 8 de novembro de 1895, ao investigar os efeitos dos raios sobre uma tela revestida com platinocianeto de bário, ele

notou que uma radiação invisível, que não obedecia a nenhum fenômeno conhecido, era capaz de atravessar materiais opacos e deixar impressões em chapas fotográficas (MOULD, 1995). Röntgen nomeou essa radiação de raios X, devido à sua natureza desconhecida. Sua descoberta revolucionou a medicina e a ciência, permitindo pela primeira vez observar o interior do corpo humano sem a necessidade de cirurgia. Por sua descoberta, ele recebeu o primeiro Prêmio Nobel de Física em 1901 (MOULD, 1995).

Raios-X consistem em campos eletrostáticos e eletromagnéticos que oscilam em ciclos periódicos em planos perpendiculares entre si e à sua direção de propagação através do espaço. Raios-X, com comprimentos de onda da ordem de 10^{-3} a 101 nm, são gerados dentro de um tubo de raios-X evacuado por bombardeamento de um alvo de metal (ânodo) com elétrons de alta velocidade. Raios-X monocromáticos utilizados para difração têm energia finita e comprimento de onda característico para o metal alvo específico (CULLITY, 1978).

Também, graças aos experimentos de **Max von Laue** com raios-X confirmaram a natureza ondulatória e a disposição periódica dos átomos nos cristais. As estruturas cristalinas consistem em um arranjo sistemático e periódico de átomos em uma matriz tridimensional. Cada cristal possui planos de átomos separados por distâncias constantes, características das espécies cristalinas (WHITTIG; ALLARDICE, 1986). A difração de raios-X é uma técnica usada para determinar a estrutura atômica e molecular de um cristal, na qual um feixe de raios-X de um determinada as informações estruturais adicionais podem ser obtidas por análise de difração de raios-X, incluindo parâmetros de células unitárias, tamanho de partícula, posição atômica e avaliação quantitativa de amostras heterogêneas (UNRUH; FORBES, 2019).

Difratômetros de raios-X são equipamentos especializados para medir ângulos de difração e registrar os padrões gerados quando os raios-X atingem uma amostra. Esses dispositivos incluem um gerador de raios-X, um sistema para orientar a amostra e um detector. Na difração de pó, as amostras são usadas na forma de pó, onde os cristais têm orientações aleatórias, gerando um padrão médio. Este método é comum na análise de materiais como minerais ou ligas (AHMAD et al., 2021; HOLDER; SCHAAK, 2019). Por outro lado, a difração de cristal único é realizada com um único cristal, permitindo a obtenção de um padrão mais detalhado e preciso para determinar a estrutura atômica do material (PATTERSON, 1955; ARRHENIUS, 1955). A partir de um difratograma de raios-X, as seguintes informações podem ser obtidas:

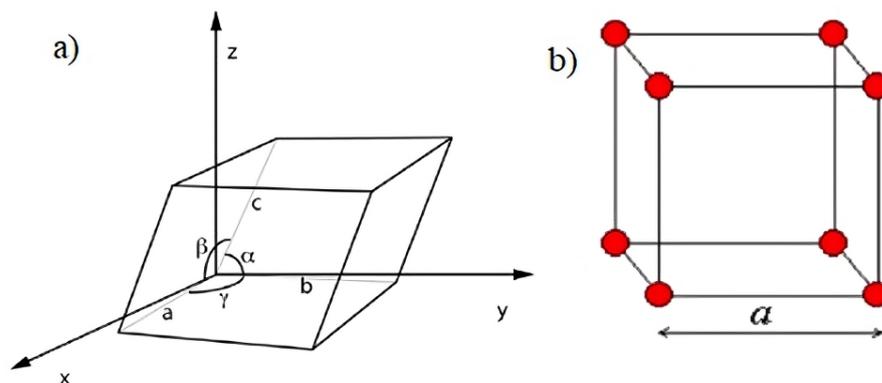
2.9.2.1 Identificação de fase

A fase cristalina é uma área regular com átomos, íons ou moléculas dispostas em um arranjo tridimensional regular. Fase são picos de difração que são comparados com padrões conhecidos de diferentes fases cristalinas em um difratograma, cada um com padrões de difração exclusivos ou impressões digitais dos ângulos de difração e intensidades de cada elemento (IBACH; LÜTH, 2013).

2.9.2.2 Constantes de rede

As constantes são os parâmetros essenciais que descrevem o arranjo tridimensional de átomos, íons ou moléculas em um cristal (figura 13). Essas constantes são referenciadas pelas letras (a , b , c) e pelos ângulos entre elas (α , β , γ), e são cruciais para caracterizar e identificar corretamente a estrutura cristalina e prever as propriedades físicas e químicas do material, como densidade, condutividade e resistência mecânica (LI et al., 2021).

Figura 13 Descritores de células unitárias e constantes de rede. a) Célula unitária e constantes de rede: a , b , c e α, β, γ ; b) Célula unitária cúbica onde $a = b = c$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.



Fonte: (LI et al., 2021).

2.9.2.3 Lei de Bragg

As constantes da rede cristalina se revelam nos picos de difração, sintonizados com os parâmetros de rede por meio da Lei de Bragg (figura14). Esta lei ilumina a difração da radiação eletromagnética, notavelmente Raios X, atravessando uma estrutura cristalina, foi formulada por **William Henry Bragg** e **William Lawrence Bragg** em 1913, que lhes rendeu o Prêmio Nobel de Física em 1915. (BRAGG, 2014). A difração ocorre de forma construtiva

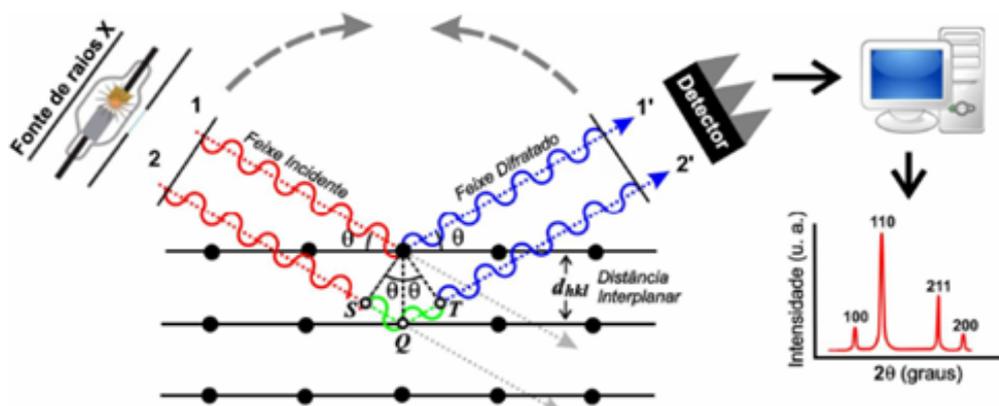
quando os raios incidentes seguem a relação matemática equação 1 e 2.

$$2d\sin(\theta) = n\lambda \quad (1)$$

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2)$$

Na equação 1, d representa a distância entre os planos do cristal (2 onde a é a constante da rede e h, k, l são os índices de Miller do plano), θ é o ângulo de incidência dos raios-X em relação aos planos cristalinos, n é um número inteiro que indica a ordem de difração e λ é o comprimento de onda da caracterização da estrutura cristalina dos materiais por meio de técnicas de difração (BRAGG, 2014). O processo de obtenção de um padrão de difração de raios-X começa com a geração de raios por um gerador especializado, que então atinge uma amostra cristalina (figura 14). Ao interagir com os planos atômicos do cristal, os raios-X difratam e geram um padrão característico que depende da estrutura interna do material. Esse padrão é capturado por um detector (como uma placa fotográfica ou um detector digital), e a posição e a intensidade dos picos de difração fornecem informações sobre as distâncias interatômicas e a simetria do cristal (BUNACIU; UDRIȘTIOIU; ABOUL-ENEIN, 2015; SURYANARAYANA et al., 1998).

Figura 14 Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios-X.



Fonte: (PIMENTA et al., 2021).

2.9.2.4 Tamanhos de cristalitos

O tamanho do cristalito é a dimensão média das regiões cristalinas em um material sólido, crucial para caracterizar materiais cristalinos. Pode ser estimado alongando dois picos do difratograma de raios-X (LANGFORD; WILSON, 1978). O método de **Peter J. W.**

Debye e Paul Scherrer (equação 3), permite estimar o tamanho médio de dois cristalitos a partir do estiramento de dois picos de difração em um difratograma. Cristalitos menores indicam materiais mais homogêneos e, conseqüentemente, maior resistência mecânica e menor condutividade elétrica (HE et al., 2018). A fórmula para determinar o tamanho do cristalito é:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (3)$$

Onde, D é o tamanho médio dos cristais na direção de difração (em nanômetros), K é uma constante estrutural que depende da forma dos cristais e do tipo de cristalino vermelho, λ é o comprimento de onda dos raios-X utilizados, β é a largura a meia altura do pico de difração e θ é o ângulo de difração.

2.9.2.5 Microdeformações

Microdeformações detectadas em um difratograma de raios-X indicam distorções locais na estrutura cristalina de um material. A microdeformação pode ser encontrada, Usando a equação 4.

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (4)$$

Onde, ε é microdeformação, β é a largura a meia altura do pico de difração e θ é o ângulo de difração. Estas distorções podem surgir de defeitos cristalinos, tensões residuais ou processos de deformação mecânica. Observa-se um alargamento assimétrico dos picos de difração, indicando microdeformação na rede cristalina, refletindo variações na orientação do cristal ou nas distâncias entre os átomos em nível local, mostrando tensões residuais e distorções locais (DUNNE; KIWANUKA; WILKINSON, 2012). Cientistas como **Paul Scherrer, William e Lawrence Bragg, H. K. Bueckner e R. M. Cahn** desempenharam papéis importantes no desenvolvimento da teoria e das microdeformação.

2.9.2.6 Densidade de deslocamento

A densidade de deslocações, um aspecto fundamental das peculiaridades estruturais nos materiais, foi amplamente compreendida graças às contribuições de cientistas como **G.I. Taylor, E. Orowan, Polanyi e Nabarro**. Essas contribuições possibilitaram o desenvolvimento da teoria das deslocações, permitindo entender a relação entre a densidade de deslocações e o

espaçamento entre elas. A estrutura cristalina sofre alguns desvios que configuram a própria essência dos comportamentos mecânicos e eletrônicos. Uma alta densidade de deslocamento, uma força de lâmina dupla que aumenta a força e a tenacidade enquanto lança a condutividade elétrica e as propriedades térmicas em uma dança ao contrário (JR; RETHWISCH, 2020b).

No domínio dos materiais cristalinos, a arte da manipulação da densidade de discordâncias revela uma tapeçaria de habilidade mecânica aprimorada. Uma porta de entrada para maior rigidez e escopo ampliado para adsorção e estilo catalítico. Um ingrediente vital na receita industrial e tecnológica, que promete um mundo onde a força se harmoniza com a utilidade (SHACKELFORD, 2016; CULLITY; STOCK, 2001). A densidade das discrepâncias foi encontrada graças à seguinte relação matemática (equação 5).

$$\delta = \frac{1}{D} \quad (5)$$

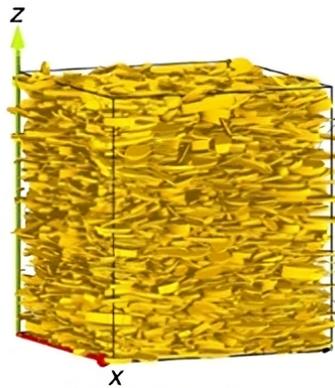
Onde, δ é a densidade de deslocamento e D é tamanho do grão encontrado na equação 4, com unidades de medida de cm^{-1} , Esses defeitos cristalinos afetam as propriedades mecânicas dos materiais, como resistência e ductilidade.

2.9.2.7 Orientação preferencial

A orientação preferida da maioria dos materiais é detectada por difração de raios-X e microscopia eletrônica, dependendo da orientação destes, as propriedades mecânicas, elétricas e magnéticas do material são afetadas (HARRINGTON; SANTISO, 2021).

Orientação preferencial em materiais cristalinos refere-se à tendência dos cristais de se alinharem em uma direção específica quando submetidos a certos tratamentos ou condições, como deformação plástica ou processos de crescimento de cristais. Essa orientação não é aleatória, mas é formada devido a interações internas entre grãos que compõem o cristal (JR; RETHWISCH, 2020b). O difratograma de raios-X mostra a orientação preferida devido à intensidade variável dos picos de difração. Os cristalitos de material policristalino alinham-se em direções específicas, resultando em picos mais pronunciados que correspondem a planos cristalinos específicos (figura 15).

Figura 15 Esquema ilustrativo da orientação preferencial em uma estrutura cristalina.



Fonte: (DABAT et al., 2019).

2.9.2.8 Pureza do material

Um pico acentuado indica alta qualidade, mas picos adicionais podem indicar impurezas ou fases secundárias na amostra medida. Comparando o difratograma com a lima e limpando a estrutura é possível comparar e identificar essas impurezas, confirmando a qualidade do material (FREI, 2019).

2.9.2.9 Transformação de fase

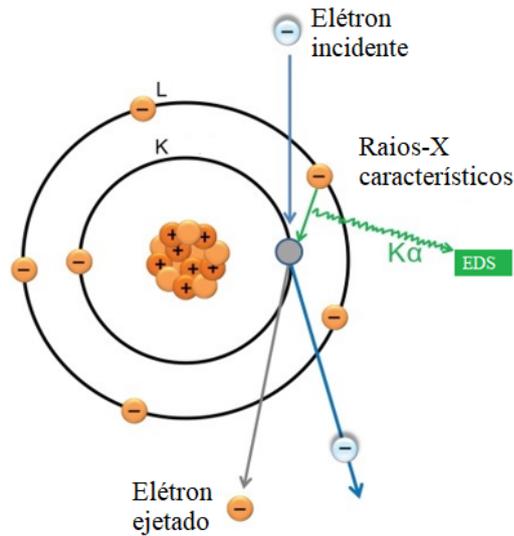
Uma transição de fase crítica ocorre quando a distância entre dois grãos de um composto ou estrutura química altera a posição, intensidade e aparência de picos incomuns, indicando uma mudança nas propriedades dos materiais cristalinos em função da temperatura ou composição. Quando os grãos são iguais, mas possuem formas diferentes, ocorre um processo denominado mudança de fase (ou estrutura), onde o movimento local dos átomos pode causar essa transformação. Se o grão tiver uma estrutura química diferente, pode haver difusão a distância, e esse processo pode fazer parte da transição no estado sólido. Essas mudanças são cruciais para entender as propriedades e o comportamento dos materiais em diversas aplicações científicas e industriais, fornecendo dados importantes sobre temperatura, ponto de fusão e características de dureza e resistência (CARTER et al., 2013; PEREZ, 2020).

2.9.3 Técnica de espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS)

O desenvolvimento da espectroscopia de raios-X de dispersão de energia (EDS) é o resultado dos esforços combinados de muitos cientistas; figuras como **Henry Gwyn Jeffreys Moseley**, que lançou as bases teóricas para a espectroscopia de Raios-X, **Ernst August Friedrich Ruska**, que inventou o microscópio eletrônico (GOLDSTEIN et al., 2017; REED, 2005). Esta ferramenta é considerada muito importante devido às informações estimadas sobre a composição elementar e mapeamento de raios-X das amostras (PIROZZI; KUIPERS; GIEPMANS, 2021). É utilizado em diversos campos, como ciência dos materiais, biologia, nanotecnologia, geologia e eletrônica, permitindo identificar os elementos presentes em uma amostra e quantificar sua concentração. O EDS é comumente integrado a microscópios eletrônicos, como o MEV, para estudar metais, ligas, semicondutores, minerais e tecidos biológicos, entre outros, fornecendo informações cruciais para o desenvolvimento e otimização de materiais e produtos em vários setores (GOLDSTEIN et al., 2017).

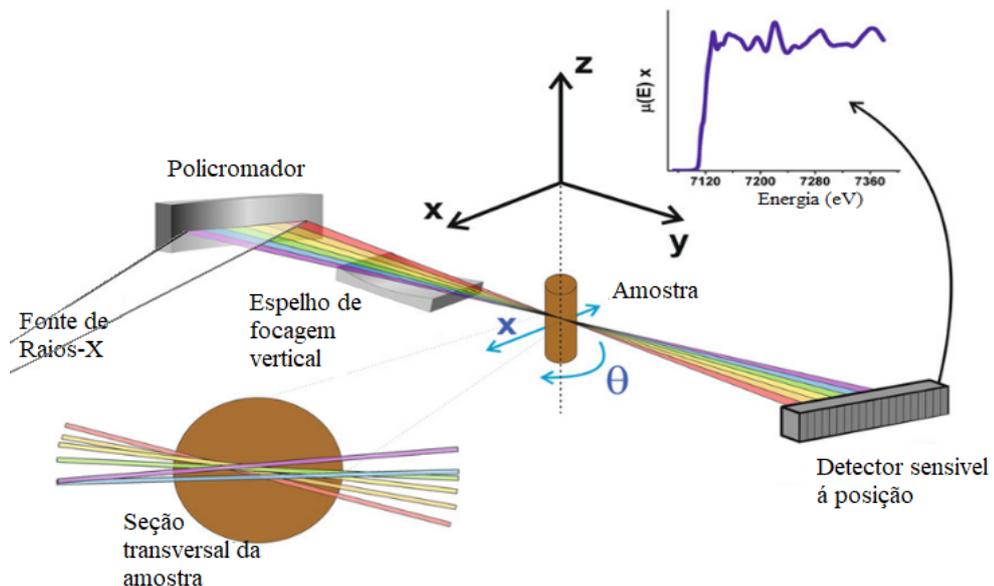
Cada átomo é caracterizado pela sua configuração eletrônica, onde elétrons de alta energia, como raios-X ou raios γ , podem expulsar elétrons das camadas internas, criando vacâncias eletrônicas (KELSALL, 2005). Ao analisar a energia e a intensidade desses raios-X, a composição elementar de uma amostra pode ser determinada. Quando um átomo absorve um fóton de alta energia, como um raio-X ou raio γ , o que resulta na ejeção de um elétron de uma de suas camadas internas (camada K ou L), os resultados são conhecidos como raios-X Fluorescentes (SHINOHARA et al., 2010; SESHAVATHARAM; LAKSHMINARAYANA,).

Os elementos na tabela periódica tem uma configuração atômica única que resulta em picos específicos em um espectro de radiação de raios-X. Na figura 16, quando um feixe de alta energia, como elétrons ou Raios-X, é direcionado a uma amostra, ele emite radiação de raios-X característica. A energia desses raios-X pode ser medida usando um espectrômetro de energia dispersiva. Transições de elétrons entre diferentes camadas geram linhas $K\alpha$ e $K\beta$ distintas, que podem ser detectadas pelo espectrômetro. Além disso, também podem ser observadas as linhas $L\alpha$, $L\beta$, $M\alpha$, $M\beta$ e $M\gamma$, que resultam das transições de elétrons entre as camadas internas L e M. A energia de um fóton fluorescente produzido durante essas transições é igual à diferença de energia entre os orbitais inicial e final (FRIEDBACHER; BUBERT, 2011; HODOROABA, 2020).

Figura 16 Comportamento físico da técnica EDS.

Fonte: (MISHRA; ZACHARIAH; THOMAS, 2017).

Todos os espectrômetros dispersivos de energia têm um detector de estado sólido, e a qualidade e a resolução espectral de um espectrômetro podem ser descritas pela largura total na metade do máximo da distribuição (Full Width at Half Maximum FWHM). Em cada evento de raios-X, a corrente do cristal detector é integrada e amplificada pelo pré-amplificador. Finalmente, o processador/amplificador de pulso converte o sinal analógico em digital (FRIEDBACHER; BUBERT, 2011). Na figura 17, é interação no dispositivo de medição EDS é esquematizada.

Figura 17 Interação no dispositivo de medição EDS.

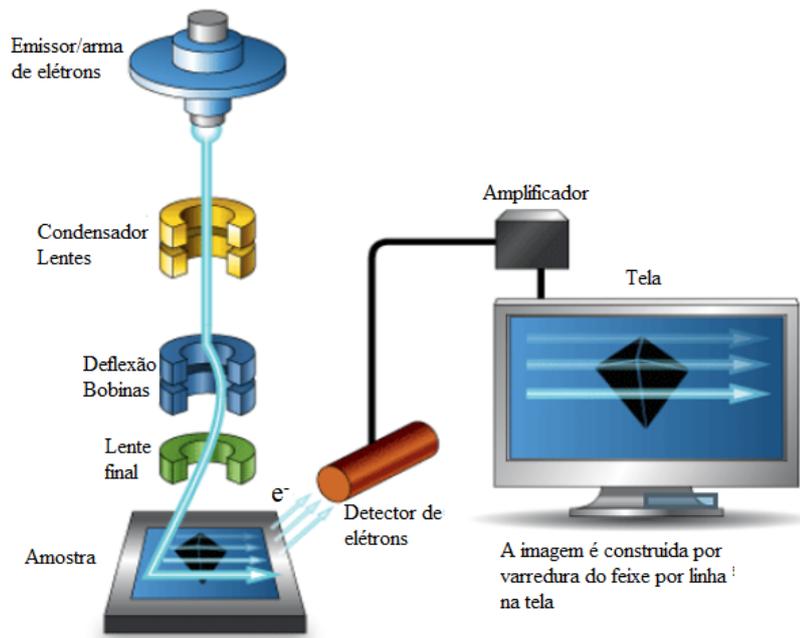
Fonte: (SANCHEZ et al., 2017).

2.9.4 Técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

É uma técnica avançada que utiliza um feixe de elétrons para estudar a morfologia e composição de amostras em escalas microscópicas. Vários cientistas contribuíram para o desenvolvimento da microscopia eletrônica de varredura; figuras importantes como **Manfred von Ardenne**, **Ernst August Friedrich Ruska** foram fundamentais no progresso da técnica (HAGUENAU et al., 2003). O MEV oferece alta resolução espacial e ampla profundidade de campo, permitindo a observação de estruturas em nível microscópico e submícron (AKHTAR et al., 2018). É amplamente utilizado em ciência de materiais, biologia, geologia e nanotecnologia para estudar desde a morfologia de superfícies até a distribuição de elementos químicos em amostras (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

É um microscópio eletrônico que produz imagens na superfície de uma amostra com um feixe focalizado de elétrons (figura 18). Esses elétrons interagem com os átomos da amostra, produzindo sinais que contêm informações sobre a topografia e a composição da superfície da amostra (STOKES, 2008). Os sinais derivados das interações elétron-amostra revelam as informações da morfologia externa e composição química da amostra (VERSACI; IPOHORSKI, 1986; COLARUSSO, 2020; MONKS, 2022).

Figura 18 Todos os componentes MEV.



Fonte: (MICROSCOPY, 2013).

As imagens produzidas pelos elétrons secundários são emitidas muito perto da superfície

da amostra, permitindo a produção de imagens de alta resolução, enquanto os elétrons do feixe retroespalhado que são refletidos da amostra por espalhamento elástico, emergindo de locais muito profundos dentro da amostra, fornecendo informações sobre a distribuição de diferentes elementos na amostra conforme suas mudanças de massa atômica (imagem de composição) (SUZUKI, 2002). Ao contrário dos microscópios ópticos, que utilizam luz visível, o SEM utiliza elétrons, permitindo a observação de detalhes em escala nanométrica. SEM é especialmente útil para analisar estruturas de superfície, como morfologia, topografia e composição elementar de materiais, e é aplicado em vários campos, como nanotecnologia, ciência de materiais, biologia e medicina (AKHTAR et al., 2018).

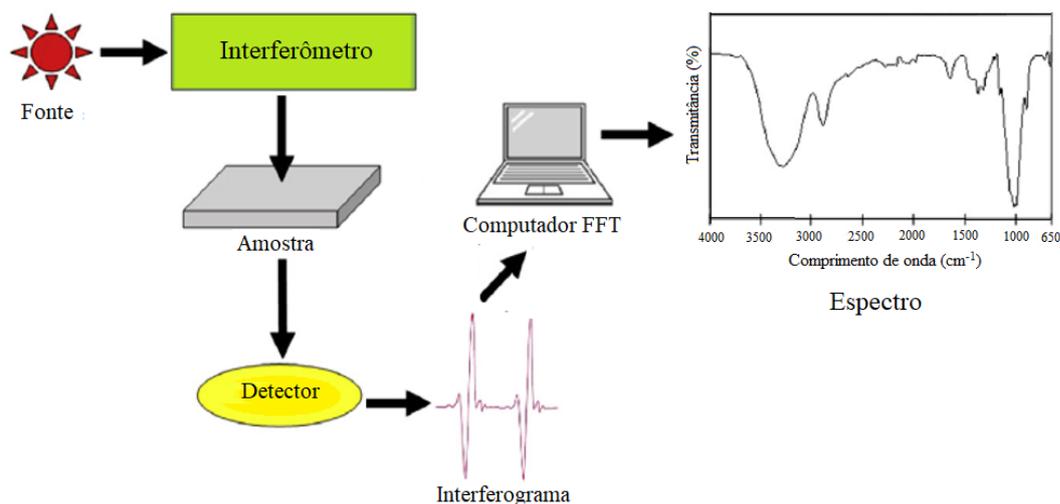
2.9.5 Técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A técnica foi desenvolvida por meio de uma combinação de avanços em interferometria, uso da Transformada de Fourier em análise espectroscópica e desenvolvimento de instrumentos que facilitam o processo de análise. Os principais pioneiros foram **Albert Abraham Michelson** e **Edward Williams Morley**, que lançaram as bases da interferometria, depois disso, a **Raytheon Company** aplicou a Transformada de Fourier para fazer FTIR uma ferramenta poderosa na espectroscopia moderna (CONNES, 1984; BELL, 2012).

É uma técnica experimental usada inicialmente para análise qualitativa e quantitativa de compostos orgânicos, fornecendo informações específicas sobre estrutura molecular, ligação química e ambiente molecular (GERWERT; KÖTTING, 2010). Além disso, é um método eficiente, não destrutivo, de fácil preparação das amostras, permitindo uma análise detalhada de defeitos e danos (XU et al., 2018). Quando as moléculas absorvem radiação infravermelha (IR), seu modo vibracional de alongamento e flexão do dipolo elétrico muda para um estado excitado. Grupos funcionais em moléculas orgânicas absorvem IR relacionado aos seus modos vibracionais característicos. Um analisador de absorção infravermelha por transformada de Fourier (FTIR) mede o IR absorvido para identificar a composição molecular de superfícies, isômeros estruturais e geométricos, orientação em polímeros e soluções e quantificar impurezas (GUERRERO-PÉREZ; PATIENCE, 2020). Um espectro de IR representa a impressão digital de uma amostra, com picos de absorção que correspondem às frequências de vibrações entre as ligações dos átomos que compõem o material (BERTHOMIEU; HIENERWADEL, 2009).

A radiação eletromagnética IR é insuficiente para excitar elétrons, diferentemente da excitação UV-vis ou Raios X, mas intensifica as vibrações moleculares e rotacionais (ROCHA et al., 2018). A Figura 19, ilustra quimicamente os principais componentes de um espectrofotômetro FTIR simples.

Figura 19 Componente básico no espectrômetro infravermelho de transformada de Fourier.



Fonte: (ROCHA et al., 2018).

Basicamente, o espectro de IR obtido do espectrômetro FTIR fica na região do IR médio, entre 2,5 e 15 μm , ou entre 4000 e 666 cm^{-1} . As energias de transição correspondentes às mudanças no estado de energia vibracional para muitos grupos funcionais estão localizadas na região do IR médio (4000-400 cm^{-1}) e, portanto, o aparecimento de uma banda de absorção nesta região pode ser usado para determinar se grupos funcionais específicos existem dentro da molécula (MOHAMED et al., 2017). Além disso, a tabela 1 apresenta os valores do número de onda (taxa de absorção), tipos de ligação típicos (grupo funcional) e tipo de vibração.

Tabela 1 Valores típicos de FTIR usados, faixa de absorção (cm^{-1}), grupo funcional e tipo de vibração.

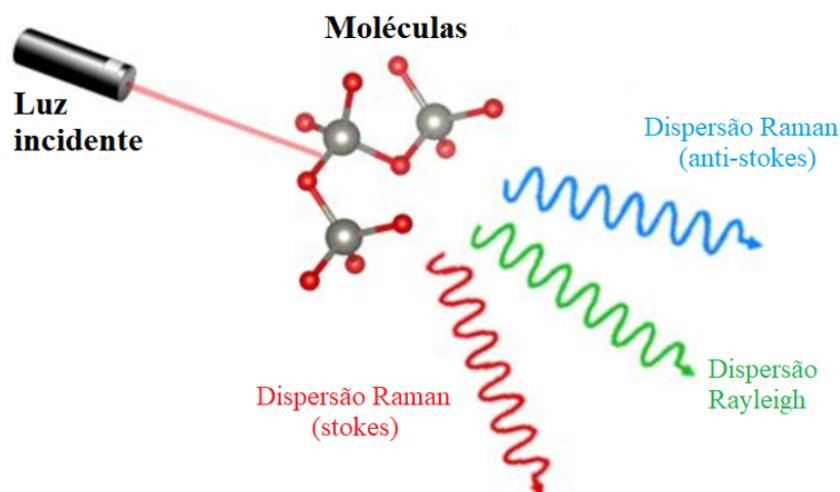
Faixa de Absorção (cm^{-1})	Grupo Funcional	Tipo de Vibração
4000-3200	-OH, NH, CH (Hidroxila, Amina, Alcanos)	Alongamento O-H, N-H, C-H
2260-2100	-C \equiv C (Alcino), -C \equiv N (Nitrila)	Alongamento C \equiv C, C \equiv N
1750-1680	-C=O (Carbonila)	Alongamento C=O
1680-1500	-C=C (Alquenos), Anel Aromático	Alongamento C=C
1500-1375	-CH ₃ , -CH ₂ (Metila, Metileno)	Dobramento C-H
1250-1020	-C-N (Amina)	Alongamento C-N
1000-400	-C-H (Aromático), -C-X (Halógenos)	Dobramento fora do plano

Fonte: autor baseado em (MOHAMED et al., 2017).

2.9.6 Técnica de espectroscopia Raman

É uma técnica especializada em medir a mudança de frequência da luz dispersa inelástica da amostra quando o fóton da luz incidente atinge uma molécula e produz um fóton espalhado (LONG, 1977; RAMAN; KRISHNAN, 1928a; EFREMOV; ARIESE; GOOIJER, 2008). Este efeito foi descoberto em 1928 pelo físico indiano **Chandrashekhara Venkata Raman** graças ao fenômeno de propagação inelástica da luz, conhecido como efeito Raman (RAMAN; KRISHNAN, 1928b). Obter-se conhecimento sobre vibrações moleculares que podem fornecer informações sobre a estrutura, simetria, ambiente eletrônico e ligação da molécula, permitindo assim a análise quantitativa e qualitativa dos compostos individuais (WILLARD et al., 1986). A figura 20, a luz incidente impacta na molécula, esta luz é dispersa e sai na forma de fóton com uma frequência menor do que o fóton original e, nesse caso, é conhecido como espalhamento Raman de Stokes ou com frequência maior e conhecido como espalhamento Raman anti-Stokes (ASHER, 1993).

Figura 20 Esquema geral da dispersão Raman.

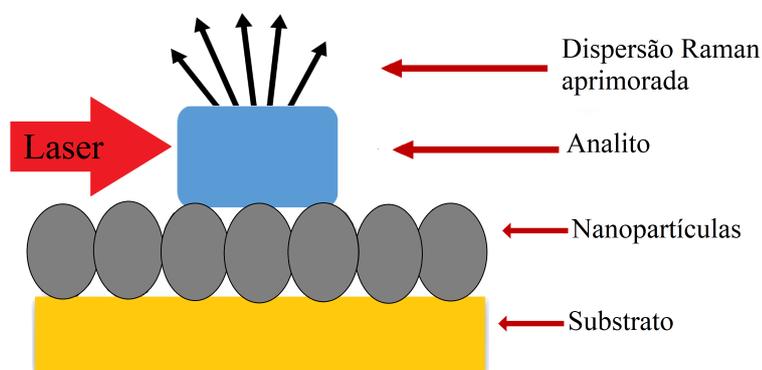


Fonte: (ROSAS; ROSAS et al.,).

A mudança no comprimento de onda da luz espalhada depende da composição química das moléculas responsáveis pela dispersão. A intensidade da dispersão Raman é proporcional à magnitude da mudança na polarização molecular (KUDELSKI, 2009; KUDELSKI, 2008). Vários tipos de lasers podem ser usados como fonte de excitação, como íon criptônio (530,9 e 647,1 nm), He: Ne (632,8 nm), Nd:YAG (1064 nm e 532 nm), íon argônio (488,0 e 514,5 nm) e laser de diodo (630 e 780 nm). O uso do laser de excitação de infravermelho próximo (NIR) de 1064 nm causa um efeito fluorescente menor do que os lasers de comprimento de

onda visível (FERRARO, 2003). A Figura 21 é um esboço que apresenta as principais partes e componentes do dispositivo de dispersão Raman aprimorada de superfície.

Figura 21 Sistema de espalhamento Raman aprimorado por superfície.



Fonte: (ROSTRON; GABER; GABER, 2016).

A tabela 2 serve como uma referência rápida para identificar picos em espectros Raman relacionando bandas de deslocamento Raman a modos vibracionais específicos e grupos funcionais. Ela facilita a interpretação de espectros associando frequências características a diferentes materiais e compostos, como semicondutores, cerâmicas e moléculas orgânicas, auxiliando na análise da composição e estrutura de uma amostra.

Tabela 2 Valores típicos de Raman usados, Faixa de Deslocamento Raman (cm^{-1}), Grupo Funcional/ Modo de Vibração.

Faixa de Deslocamento Raman (cm^{-1})	Grupo Funcional/Modo de Vibração
2800-3000	C-H (alcanos)
1600-1750	C=O (carbonilos)
1500-1600	C=C (alquenos - ligações duplas)
3300	N-H (amines)
3200-3500	O-H (hidroxilos)
1350	Modo D (grafeno - desordem)
1600	Modo G (grafeno - estiramento de C-C)
800-1100	Si-O (sílica)
400-800	Metal-oxigênio (compostos metálicos)
200-1000	Vibrações de flexão ou torção (geral)

Fonte: autor baseado em (SMITH; DENT, 2019; NELSON, 2017; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS; SAITO, 1998; LONG, 2002).

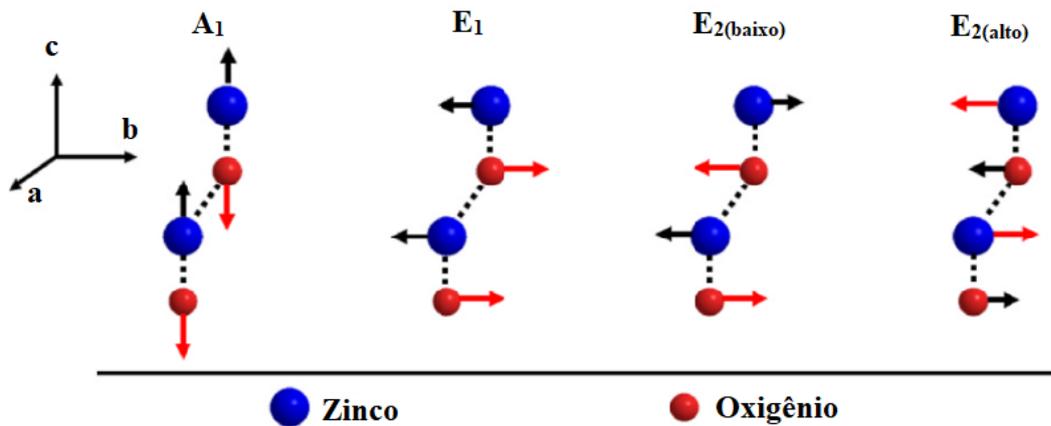
De acordo com a teoria dos grupos, a estrutura hexagonal wurtzita do ZnO pertence ao grupo espacial $C6_v$ na notação de **Schoenflies**, com 4 átomos (2 ligações Zn-O) na célula unitária, dispostos nos locais $C3_v$ (KUMAR et al., 2012). O número de átomos na célula unitária ($n = 4$) resulta em 12 fônons ($3n = 12$), dos quais 3 são modos acústicos e 9 são modos ópticos (VINOGRADOV et al., 2012). A teoria também prevê a presença de oito modos vibracionais com fônons ópticos no ponto Γ_{opt} da **zona de Brillouin do ZnO**, conforme a equação irreduzível 6 (KUMAR et al., 2012; VINOGRADOV et al., 2012; BUNDESMANN et al., 2003).

$$\Gamma_{opt} = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2. \quad (6)$$

Os modos vibracionais A_1 e E_1 são polares nativos e estão divididos em fônons ópticos longitudinais (LO) e fônons ópticos transversais (TO), ambos observados por espectroscopia Raman e infravermelho (IR). A diferença entre LO e TO está relacionada com a direção dos deslocamentos atômicos: enquanto os fônons LO apresentam deslocamentos paralelos ao vetor de onda, os fônons TO apresentam deslocamentos perpendiculares. Por outro lado, os dois modos não polares E_2 são ativos apenas em medições Raman, não sendo detectáveis por IR devido à sua natureza apolar. Já os dois modos B_1 , que são modos silenciosos, não apresentam atividade nem em espectroscopia Raman nem em IR, pois são inativos em ambas as técnicas (VINOGRADOV et al., 2012).

A figura 22 apresenta uma representação esquemática dos modos ópticos ativos na espectroscopia Raman ($A_1, E_1 e E_2$), destacando a polaridade dos modos vibracionais A_1 e E_1 , bem como a diferença correspondente na direção de deslocamento (SERRANO et al., 2003). Para o modo A_1 , os deslocamentos ocorrem ao longo do eixo ccc, enquanto no modo E_1 , os deslocamentos são perpendiculares a esse eixo (TSUBOI, 1964; OJHA et al., 2014; SERRANO et al., 2004). A interação entre os fônons A_1 e E_1 com o campo eletrostático de longo alcance resulta em uma separação significativa entre os modos LO e TO ($\sim 165\text{cm}^{-1}$), o que reflete a anisotropia na força de ligação (BERGMAN et al., 1999; LOUDON, 1964; CUSCÓ et al., 2007). Por outro lado, os modos E_2 são apolares e não apresentam divisão entre LO e TO. No entanto, o modo E_2 é subdividido em $E_2^{(alto)}$ e $E_2^{(baixo)}$ devido à sua frequência no ponto Γ **da zona de Brillouin** (BERGMAN et al., 1999; LOUDON, 1964; CUSCÓ et al., 2007).

Figura 22 Modos vibracionais dos fônons ópticos na zona de Brillouin de ZnO.



Fonte: (SOARES et al., 2022).

2.9.7 Técnica magnetometria de propriedades físicas baseada em dispositivo de interferência quântica supercondutora (MPMS-SQUID)

Os magnetômetros baseados em dispositivos de interferência quântica supercondutores (SQUID) são geralmente projetados para medir campos magnéticos ou momentos com alta sensibilidade, em vez de mapear pequenas variações em campos com alta resolução espacial, em sólidos, líquidos ou partículas diminutas (HIBBS et al., 1992). Uma vez que uma única medição de magnetização DC leva 30-40 s, um longo tempo total de medição (várias horas) é geralmente necessário para ter uma estimativa confiável dos parâmetros de relaxamento. Em tais medições, um conhecimento da deriva de temperatura de longo prazo do sistema é importante. Uma estimativa da deriva de temperatura de longa data no instrumento Quantum Design MPMS-5 foi relatada por Kopelevich e Moehlecke (KOPELEVICH; MOEHLECKE, 1995).

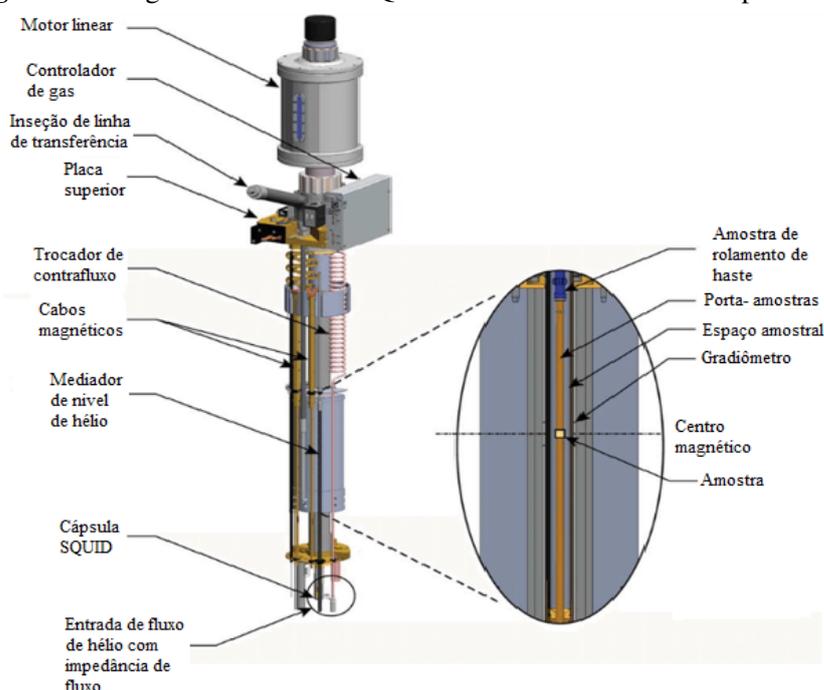
O DC SQUID foi inventado em 1964 por **Robert Jaklevic, John J. Lambe, James Mercereau e Arnold Silver** nos Laboratórios de Pesquisa da Ford e é baseado no Efeito Josephson. Este dispositivo revolucionou a medição de campos magnéticos ao ser capaz de detectar flutuações extremamente pequenas no fluxo magnético, tornando-se uma ferramenta fundamental na magnetometria (JAKLEVIC et al., 1964; CLARKE; BRAGINSKI, 2006). Devido à sua alta sensibilidade, o DC SQUID tem sido usado em diversas aplicações de alta precisão, como estudos de materiais, pesquisa biomagnética e sistemas de imagem magnética. Este dispositivo funciona por meio de interferência quântica, o que lhe permite medir campos magnéticos com precisão sem precedentes (ROMANI; WILLIAMSON; KAUFMAN, 1982;

STERNICKEL; BRAGINSKI, 2006).

Nos casos de supercondutores tipo II no estado intermediário ou spin-glasses, uma das medidas de escolha, permitindo uma visão mais profunda dos processos físicos, é uma medição de magnetização dependente do tempo (relaxamento) (KOPELEVICH; MOEHLECKE, 1995; AKUNE et al., 2002). Todas as aplicações se enquadram em duas categorias: detecção de anomalias magnéticas associadas a material ferromagnético e anomalias de campo magnético associadas à corrente elétrica (WEINSTOCK, 1991).

A figura 23 ilustra as principais partes do dispositivo de medição, destacando-se as conexões Josephson e a conexão supercondutora. As junções Josephson são materiais especiais que permitem a passagem de corrente elétrica sem resistência, mesmo quando atravessam um isolante fino, resultando em efeitos peculiares. O supercondutor, que pode se apresentar em diferentes formas, é utilizado para detectar campos magnéticos. Ao aplicar um campo magnético e alterar a corrente, um sinal detectável é gerado (HURT; LI; AMANN, 2013; CULLITY; GRAHAM, 2011; BUCKEL; KLEINER, 2008)..

Figura 23 Diagrama do sistema SQUID mostrando elementos importantes.



Fonte: (HURT; LI; AMANN, 2013).

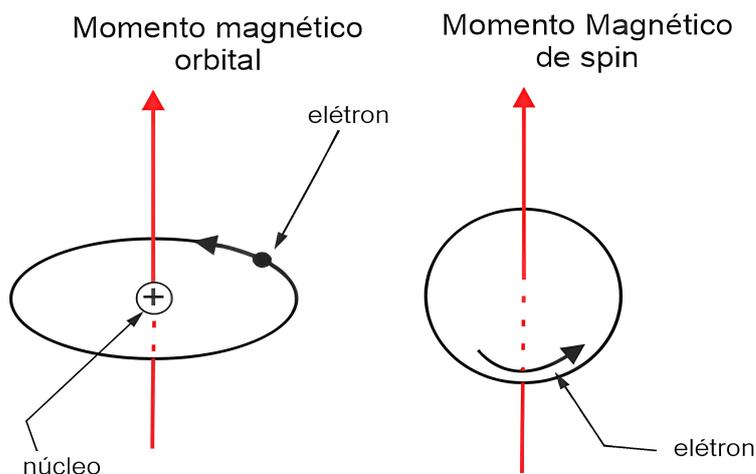
Com o MPMS-SQUID, podemos coletar informações cruciais sobre a resposta dos materiais ao magnetismo e detectar alterações. Isso simplifica o estudo do magnetismo em materiais condutores de alta temperatura extremamente pequenos, de base magnética. As curvas de

magnetização, em gráficos como magnetização versus campo magnético e magnetização versus temperatura, revelam o comportamento magnético sob diferentes condições. Esses gráficos revelam características como histerese e transições de fase, que ajudam a compreender o comportamento dos materiais magnéticos (TINKHAM, 2004; CLARKE; BRAGINSKI, 2006).

2.9.8 Técnica ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

A esta técnica foi descoberta em 1944 pelo físico soviético **Yevgeny Konstantinovich Zavoisky**, que foi o pioneiro dessa técnica. Sua descoberta da ressonância eletrônica desemparelhada no óxido de manganês abriu caminho para o uso de RPE no estudo de materiais com elétrons paramagnéticos (KUMAR, 2021). Mais tarde, o cientista **Albert Warner Overhauser**, conhecido pelo Efeito Overhauser, descreveu um fenômeno no qual elétrons desemparelhados transferem seu momento angular para núcleos próximos, influenciando sua ressonância magnética (WERNER; GIULIANI, 2012). Também chamada de ressonância de spin eletrônico (ESR), é uma técnica baseada na absorção de radiação eletromagnética, geralmente na região de frequência de micro-ondas, por uma amostra com espécies químicas com elétrons desemparelhados (geralmente quimicamente reativos) colocados em um campo magnético. A espectroscopia paramagnética eletrônica (RPE) desempenha um papel importante na compreensão de radicais orgânicos e inorgânicos, complexos de metais de transição e algumas biomoléculas. Seu principal objetivo é determinar a estrutura, dinâmica e distribuição espacial de espécies paramagnéticas (BRUSTOLON; GIAMELLO, 2009; KHULBE; ISMAIL; MATSUURA, 2017; SCHWEIGER; JESCHKE, 2001).

Somente espécies contendo um ou mais elétrons desemparelhados possuem o momento de spin necessário para a interação adequada com um campo eletromagnético. Na figura 24, um momento dipolo magnético em um átomo ou molécula (neutro ou carregado) pode surgir de elétrons desemparelhados, bem como de núcleos magnéticos. Os momentos dipolo magnéticos dessas partículas, por sua vez, surgem, respectivamente, de momentos angulares eletrônicos ou nucleares (WEIL; BOLTON, 2007).

Figura 24 Esquema dos momentos magnético, orbital e spin.

Fonte: (PADILHA, 1997).

Compostos com íons de metais de transição ocupam lugar de destaque como catalisadores em diferentes ramos da química (RICCIARDI et al., 1996), e intermediários de radicais livres são observados em muitas reações orgânicas e em processos de transferência de um elétron (MILE, 2000). Na natureza, a catálise de metais de transição é realizada por uma série de metaloproteínas (SOLOMON; BELL, 2010) e os intermediários de radicais livres desempenham um papel central na fotossíntese (LEVANON; MÖBIUS, 1997; STEHLIK; MÖBIUS, 1997).

Defeitos paramagnéticos e impurezas em cristais e vidros podem influenciar as propriedades elétricas e ópticas de um material mesmo em baixas concentrações. Eles também podem ser usados como sondas de spin, por exemplo, para obter informações sobre dinâmica de estado sólido e transições de fase. Finalmente, radicais livres estáveis, como os nitróxidos, podem ser deliberadamente introduzidos como sondas de spin e marcadores de spin em materiais biológicos e sintéticos complexos (FREED, 1976; BERLINER; REUBEN, 2012; HYDE; SUBCZYNSKI, 1989; BERLINER; REUBEN, 1983). Esta técnica desenvolveu-se a um ponto em que locais específicos em proteínas podem ser estudados (SHIN et al., 1993).

O fator g é uma variável fundamental na análise desta técnica, descreve principalmente a ligação entre o spin magnético de uma entidade magneticamente desequilibrada (como um elétron desemparelhado) e o ímã externo imposto. Esta magnitude, que carece de unidades, surge a correlação entre a frequência da microonda (ν) e a intensidade do ímã (B), é descrita pela seguinte equação 7.

$$g = \frac{h\nu}{\mu_B B} \quad (7)$$

onde h é a constante de Planck, μ_B é o magneton de Bohr e B é o campo magnético aplicado. O valor de g é característico da substância estudada e depende do tipo de sistema paramagnético, do ambiente local do elétron desemparelhado e dos efeitos de interação, como o acoplamento spin-órbita (WEIL; BOLTON, 2007). A medição precisa do fator g permite obter informações sobre a simetria dos centros paramagnéticos, a natureza das interações eletrônicas e a distribuição do campo magnético no sistema (PILBROW; HANSON, 1993; WEIL; BOLTON, 2007).

2.9.9 Técnica espectroscopia ultravioleta-visível-infravermelho próximo (UV-Vis-NIR)

Os pioneiros na técnica de espectroscopia UV-Vis-NIR foram fundamentais no desenvolvimento desta ferramenta analítica. **Max Karl Ernst Ludwig Planck** e **Niels Henrik David Bohr** estabeleceram as bases teóricas com suas contribuições à teoria quântica, explicando como a matéria interage com a radiação eletromagnética, o que é essencial para a compreensão dos espectros de absorção. **Robert Wilhelm Bunsen** e **Gustav Robert Kirchhoff** desenvolveram técnicas experimentais no século XIX que levaram à criação do espectroscópio, um dispositivo crucial para análise nas faixas UV e visível (BRATOVČIĆ; ODOBAŠIĆ; ČATIĆ, 2009; CONEJO-BARBOZA et al., 2020).

A espectroscopia (UV-Vis-NIR) é uma ferramenta valiosa para caracterização de catalisadores sólidos com base em medições de transições eletrônicas e vibracionais (JENTOFT, 2009). Esta espectroscopia cobre a faixa de comprimento de onda de 200–2500 nm ou em números de onda de 50.000–4.000 cm^{-1} . Essa faixa geralmente é dividida em três regiões mostradas na tabela 3:

Tabela 3 Comprimento de onda e faixas de frequência para UV, VIS e NIR.

Região	Comprimento de onda (nm)	Frequência (cm^{-1})
UV	200–400	50.000–25.000
VIS	400–800	25.000–12.500
NIR	800–2500	12.500–4000

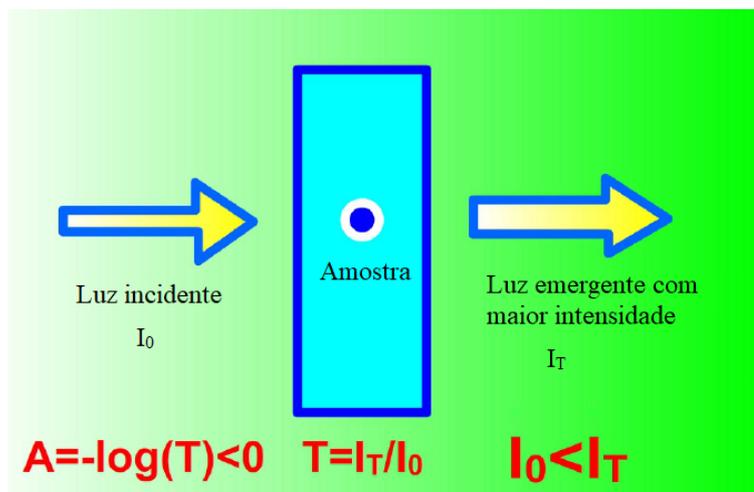
Fonte: (JENTOFT, 2009).

Nas regiões UV-VIS normalmente, mas não exclusivamente, sondam-se transições eletrônicas, enquanto na região NIR encontram-se normalmente, mas não exclusivamente, sobretons e bandas de combinação de transições vibracionais fundamentais (SCHOONHEYDT, 2010).

Esta técnica é usada para analisar substâncias como compostos orgânicos e inorgânicos, produtos bioquímicos e farmacêuticos. Envolve medir a absorção de luz com base em transições eletrônicas. É particularmente útil para estimar o gap óptico em semicondutores, estudando transições entre as bandas de valência e de condução (CHEN et al., 2013; SOURI; TAHAN, 2015).

A espectroscopia UV-Vis mede a intensidade da luz que passa por uma amostra (I_T) e compara essa intensidade com a intensidade da luz antes de passar pela amostra (I_0). A razão entre as intensidades I_T/I_0 é denominada transmitância (T). No caso da absorção negativa, a intensidade da luz emergente (I_T) é maior que a intensidade da luz incidente (I_0), ou seja, $I_0 < I_T$. Isso implica que $T = \frac{I_T}{I_0} > 100\%$ (figura 25). Esse comportamento indica que o material não apenas absorve luz, mas também emite luz adicional, resultando em uma transmitância superior a 100% e uma absorbância (A).

Figura 25 Esquema dos fenômenos de absorção ultravioleta-visível (UV-vis). (A é absorbância, T é transmitância)



Fonte: baseado de (JI et al., 2016)

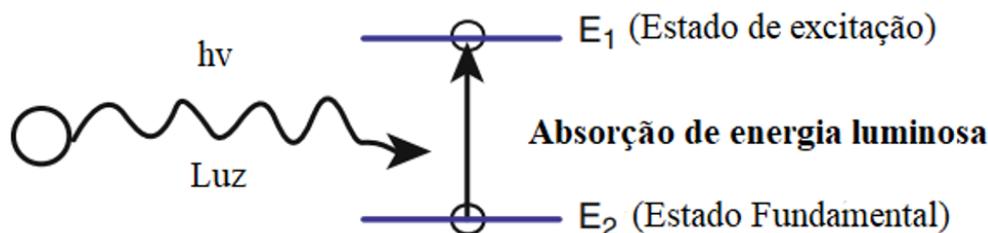
Os elétrons em uma molécula estão envolvidos na formação de ligações entre os átomos, podendo transitar entre níveis de energia quando expostos a radiações específicas. Alguns aspectos importantes desta técnica são revisados a continuação:

2.9.9.1 Transições Eletrônicas

A absorção de energia eletrônica (radiação UV-VIS) por moléculas orgânicas ocorre quando elétrons de valência são excitados do estado fundamental para o estado excitado

(figura 26). Após absorver a energia, as transições eletrônicas acontecem a partir do estado excitado, que contém o orbital molecular mais alto, um fenômeno conhecido como desligamento eletrônico ou anti-ligação. O comprimento de onda da radiação absorvida depende da diferença de energia entre o orbital (E_2) que o elétron ocupa inicialmente (estado fundamental) e o orbital para o qual ele é promovido (E_1) (AKASH et al., 2020).

Figura 26 Representação esquemática dos níveis de energia eletrônica.



Fonte: (AKASH et al., 2020).

A absorção da radiação UV-VIS ocorre quando os elétrons das moléculas sobem para níveis de energia mais elevados após absorverem energia, e esse processo é dividido em diferentes tipos de transições eletrônicas, conforme mostrado na tabela 4. Com base na luz absorvida, os elétrons podem ser ativados em diferentes alturas: a luz UV causa aumentos para níveis mais elevados e a luz VIS causa saltos menos energéticos.

Tabela 4 Tipos de absorção e suas características.

Tipo de elétron	Características	Comprimento de onda (nm)	Ref
Elétrons σ	Ligam-se covalentemente, necessitam de alta energia.	150-200	(ATKINS; FRIEDMAN, 2011)
Elétrons π	Ligam-se em duplas ou triplas, necessitam de energia média.	200-300	(HUHEEY et al., 2006)
Elétrons n	Ligam-se a N, O, Cl com par solitário, requerem pouca energia.	250-400	(MORRISON, 1972)

Fonte: elaborado pela própria autoria.

2.9.9.2 Determinação da concentração do analito utilizando a absorbância medida (Lei de Beer-Lambert)

Esta lei é derivada da combinação da lei de Beer e da lei de Lambert, que associa a absorção da luz com as propriedades da amostra através da qual a luz viaja, Na equação 8

esta lei descreve uma relação linear entre a absorvância da luz e a concentração de espécies absorventes (MORRISON, 1972).

$$A = \varepsilon cl \quad (8)$$

A absorvância (A) é uma medida sem unidades que quantifica a quantidade de luz absorvida pela amostra. O coeficiente de extinção molar (ε), expresso em $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, representa a capacidade do analito de absorver luz em um comprimento de onda específico. A concentração (c) do analito, expressa em $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, indica a quantidade do analito presente na solução. Por fim, o comprimento do caminho óptico (l), medido em centímetros, corresponde à espessura da célula através da qual a luz passa.

2.9.9.3 Cálculo da energia da banda proibida (E_g)

É essencial para compreender as propriedades de semicondutores e materiais isolantes. Essa energia determina a quantidade necessária para excitar um elétron, essencial para a condutividade elétrica e absorção de luz (equação 9). Materiais com E_g menor tendem a ser bons condutores ou semicondutores, enquanto aqueles com E_g alto são isolantes (SZE; LI; NG, 2021). No método Tauc, o coeficiente de absorção está relacionado à energia do fóton, de modo que o band gap pode ser obtido a partir da equação 9 correspondente.

$$(\alpha * h\nu)^\gamma = B * (h\nu - E_g) \quad (9)$$

A energia da banda proibida (E_g), medida em joules, representa a energia necessária para promover um elétron do estado fundamental para um estado excitado. A constante de Planck (h), com valor de $6,626 \times 10^{-34}$ J·s, é uma constante fundamental na mecânica quântica, α é o coeficiente de absorção, ν é a frequência do fóton, B é uma constante e o expoente “ γ ” depende da natureza da transição eletrônica. O óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor de banda larga com transição óptica direta. Isso significa que a transição eletrônica ocorre diretamente na banda de valência para a banda de condução. Para transições diretas em ZnO, o valor de γ é 2. Isso ocorre porque são transições diretas em semicondutores (KAHOULI et al., 2015; KUMAR; RAO, 2015).

2.9.9.4 Estudos da atividade fotocatalítica do ZnO

Diversos estudos têm se dedicado a aprimorar os métodos de degradação de poluentes por meio do uso de nanomateriais de óxido de zinco (ZnO), sintetizados principalmente pela técnica de co-precipitação (tabela 5). Essa abordagem tem se mostrado eficaz, pois permite a obtenção de partículas de ZnO com características altamente específicas e controladas, fundamentais para potencializar os processos de degradação de contaminantes.

Tabela 5 Estudos de fotocatalise com ZnO e compostos químicos.

Compostos Químicos	Temperatura	Tamanho dos Cristais (nm)	Eficiência e Condições de Reação
Zn(NO ₃) ₂ e NaOH	400 °C	31-43	Eficiência de 98% com luz solar por 15 minutos, corante: azul de metileno (THAMBIDURAI et al., 2020).
Zn(NO ₃) ₂ , NaOH e Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	160, 180, 200 °C	10-15	Eficiência de 100% em 10 minutos com lâmpada de mercúrio de baixa pressão. Corante: rodamina B (KUMARI et al., 2020).
Zn(CH ₃ CO ₂) ₂ e NaOH	Não especificada	26.53	Eficiência de 58.73% com azul de metileno e luz solar por 45 minutos (LÓPEZ-LÓPEZ et al., 2021).
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, AgNO ₃ e NaOH	Temperatura ambiente	Não especificado	Degradação de corante Eriochrome Black T (EBT) com eficiência de 98.5% durante 90 minutos sob luz solar (SHAIKH et al., 2023).
Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O, Cu(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O e (HOCH ₂ CH ₂) ₃ N	92 °C	Não especificado	Eficiência fotocatalítica de 100% com ácido laranja e lâmpada de iodetos metálicos de alta pressão por 60 minutos (WAN et al., 2015).
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O e NH ₃ ·OH ₂	100 °C	Não especificado	Fotodegradação de azul de metileno com eficiência de 100%, usando lâmpada de xenônio de 300 W por 135 minutos (WELDERFAEL et al., 2016).

Fonte: elaborado pela própria autoria.

O precursor metálico utilizado para a síntese do ZnO é, na maioria das vezes, o nitrato de zinco, na forma simples ou hexahidratada. Este é combinado com diversos combustíveis, como álcoois, ácidos ou sais, cada um proporcionando características distintas durante o

processo de síntese. O resultado dessa combinação é uma estrutura altamente porosa, que oferece uma grande área superficial, essencial para o desempenho das reações de fotocatalise.

A porosidade e a estrutura nanométrica do ZnO sintético pela co-precipitação criam um ambiente propício para a adsorção de moléculas contaminantes na superfície das nanopartículas. Essa interação entre os contaminantes e o catalisador é crucial para a melhoria do desempenho da fotocatalise, onde a luz, geralmente UV ou visível, é utilizada para ativar as nanopartículas e promover a quebra dos poluentes. A alta área superficial e a estrutura porosa favorecem a capacidade de adsorção e, conseqüentemente, aumentam a eficiência da degradação. Além disso, a co-precipitação tem mostrado desempenho excepcional na obtenção de nanopartículas de ZnO com tamanhos controlados, o que contribui diretamente para a melhoria das propriedades fotocatalíticas do material.

O ZnO é excitado apenas em comprimentos de onda abaixo do ultravioleta, não aproveitando a porção de luz visível do espectro solar. Além disso, a rápida taxa de recombinação dos portadores de carga desacelera a taxa de degradação e a suscetibilidade à corrosão sob a luz UV (SAMADI et al., 2016). As desvantagens da baixa eficiência de captação de energia do ZnO são evidenciadas pela pequena fração de 7% da faixa UV do espectro solar e a grande quantidade de 46% da luz visível, o que dificulta sua aplicação prática (JIANG; LIN; CAI, 2020). A utilização da luz visível para promover reações fotocatalíticas é uma abordagem promissora para lidar com a crise ambiental e energética, devido à sua abundância e sustentabilidade (POURRAHMATI-SHIRAZ; MOHAGHEGHIAN; SHIRZAD-SIBONI, 2022).

CAPÍTULO 3

OBJETIVOS

3.1 Objetivo principal

Desenvolver nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) funcionalizadas por mistura, síntese e dopagem com nióbio (Nb) e fucose ($C_6H_{12}O_5$); identificando as principais propriedades físicas e químicas, para examinar a aplicação potencial contra contaminantes emergentes sob irradiação de luz visível.

3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar e dopar nanopartículas óxido de zinco (ZnO) com diferentes compostos como fucose ($C_6H_{12}O_5$) e nióbio (Nb), em três distintas etapas; pelo método de mistura básica e pelo método de co-precipitação para produzir nanopartículas.
- Caracterizar as partículas produzidas utilizando técnicas de Difração de raios-x (DRX), Espectroscopia por energia dispersiva (EDS), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Raman, Magnetômetro – Quantum Design (MPMS- SQUID), Ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e espectroscopia de ultravioleta visível (UV-Vis).
- Avaliar as propriedades mecânicas, morfológicas, estruturais e térmicas das nanopartículas, avaliando as alterações físicas e químicas das nanopartículas ao sintetizá-las e dopá-las.
- Verificar o desempenho de dois materiais produzidos sob a função de fotocatalisadores sob luz visível e analisar propriedades de nanopartículas e determinar o desempenho fotocatalítico.

MATERIAIS E METODOLOGIA

Nesta seção, são descritos detalhadamente todos os materiais e métodos utilizados no trabalho. A pesquisa de mestrado foi realizada nos Laboratórios de Supercondutividade (SuperLab) e Química do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), com o apoio de laboratórios associados do Departamento de Química Fundamental. A infraestrutura e o suporte técnico desses laboratórios foram essenciais para a execução dos experimentos e para a obtenção de resultados confiáveis, com a colaboração de profissionais especializados nas áreas de supercondutividade, química e física.

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Substâncias químicas

Todos os materiais utilizados para desenvolver este trabalho estão apresentados na tabela 6, foram utilizados óxido de zinco e nitrato de zinco, principais precursores das nanopartículas de óxido de zinco produzidas pelo método de co-precipitação nesta pesquisa. No caso do pó de óxido de zinco puro (ZnO), a dopagem altera suas características eletrônicas e de luminescência, aumentando sua utilidade em semicondutores e dispositivos sensores de luz (BORYSIEWICZ, 2019). Por outro lado, o nitrato de zinco hexahidratado constitui a fonte de cátions metálicos, especificamente íons Zn. Os ânions nitrato ($(\text{NO}_3)^{-2}$) em sua fórmula são oxidantes e possuem forte atividade na reação redox quando ocorre combustão. Além do poder oxidante, esse nitrato, quando hidratado, pode oferecer menor temperatura de decomposição e boa solubilidade em água (SUN et al., 2012).

Geralmente quando o óxido de zinco é dopado, suas características (óptico, eletrônico, magnético e catalítico) podem ser ajustadas, melhorando a captura de fótons, o transporte de carga e a capacidade condutiva elétrica, cruciais para a fabricação de detectores, células fotovoltaicas e diodos emissores de luz (CAROFIGLIO et al., 2020). Essa melhoria na condutividade do óxido de zinco resulta da adição de íons Nb^{+5} , substituindo os íons Zn^{+2} e gerando partículas de carga móvel. A dopagem com Nb pode amplificar a cristalinidade e diminuir a condutância elétrica das substâncias (BANERJEE et al., 2012; HAN et al., 2019). O papel da Fucose na optoeletrônica induz modificações estruturais que aumentam a

sensibilidade e a precisão dos biossensores, auxiliando na entrega precisa de medicamentos e em instrumentos médicos sofisticados (SATO; IIDA; SHITARA, 2006).

Tabela 6 Características dos compostos usados nesta pesquisa.

Elemento químico	Pureza (%)	Peso molecular (g/mol)	Fabricante	Papel de reação
Oxido de zinco (ZnO)	99	81,38	SkySpring Nanomaterials	Precursor da síntese
Nitrato de zinco ($Zn(NO_3)_2$)	99	189,36	Neon	Precursor da síntese
Cloreto de nióbio ($NbCl_5$)	99	270.17	Sigma-Aldrich	Surfactante
Fucose ($C_6H_{12}O_5$)	99	164.16	Sigma-Aldrich	surfactante
Hidróxido de sódio ($NaOH$)	98,07	39,997	Neon	Ajustador do pH
Azul de metileno ($C_{16}H_{18}ClN_3S$)	95	319,85	Anidrol	Fotossensibilizador solar, mediador redox
Água destilada (H_2O)	99	18,01	-	Misturador de compostos
Álcool isopropanol (C_3H_8O)	99	60,1	-	Diluyente
Ácido acético ($C_2H_4O_2$)	99.7	60,052	-	Diluyente

Fonte: elaborado pela própria autoria.

Cada substância cumpre uma função específica que contribui para o bom desenvolvimento das reações e a obtenção de resultados confiáveis. Reagentes, como precursores ou catalisadores, são essenciais para iniciar ou acelerar as reações químicas necessárias na investigação. Por outro lado, os solventes e os ajustadores de pH permitem controlar o ambiente de reação, garantindo a manutenção das condições ideais para cada processo. Além disso, a utilização de materiais de alta pureza é fundamental para evitar contaminações que possam alterar os resultados.

4.1.2 Dispositivos e elementos utilizados

Os dispositivos e elementos utilizado no laboratório (figura 27), como a balança, a placa de aquecimento, o homogeneizador e o forno, são essenciais para garantir precisão e controle durante os experimentos. Cada ferramenta cumpre uma função específica: a balança permite medir com precisão as substâncias, a placa de aquecimento regula a temperatura das reações e o homogeneizador garante uma mistura uniforme dos componentes. Outros instrumentos, como escala de pH, pinça, barra magnética, termômetro e espátula, facilitam tarefas como ajuste de pH, manuseio seguro de materiais e agitação constante de soluções. O uso adequado de todos os dispositivos e elementos é essencial para obter resultados confiáveis e reprodutíveis, mantendo a segurança e a eficiência nos processos experimentais.

Figura 27 Elementos usados. a) Balança, b) Placa de aquecimento, c) Homogeneizador, d) Estufa, e) Pistilo e almofariz, f) Fita de PH, g) Pinças, h) Barra magnética lisa, i) termômetro, j) Espátula.



Fonte: elaborado pela própria autoria.

4.2 METODOLOGIA

A produção de partículas em nanoescala permite a criação de materiais com propriedades excepcionais, como aumento da área de superfície (esse aumento na área de superfície é crucial em processos como a catálise) e atividade química aprimorada. Esses recursos aprimorados podem desempenhar um papel crucial no combate à poluição da água, abrindo novas possibilidades para o desenvolvimento de soluções mais eficientes e sustentáveis. A metodologia desta pesquisa está dividida em três partes principais:

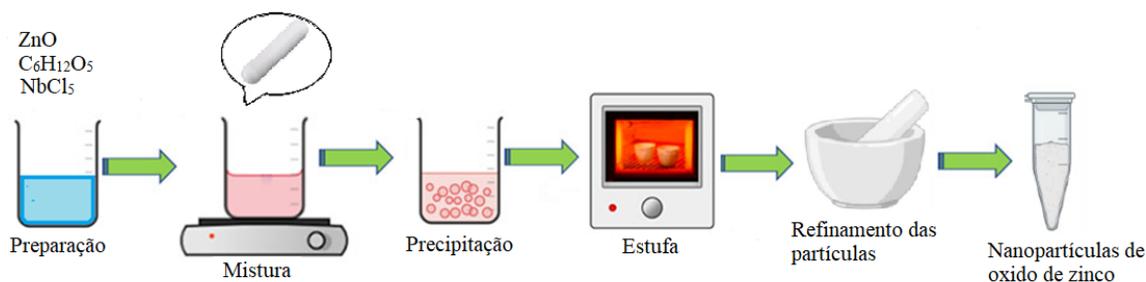
1. Produção de nanopartículas de ZnO (detalhado na metodologia).
2. Caracterização das nanopartículas de ZnO (detalhado nos resultados).
3. Avaliação da atividade fotocatalítica (detalhado nos resultados).

Em geral, a seguir detalharemos como as nanopartículas de ZnO dopadas com cloreto de nióbio e fucose foram fabricadas, para diferenciar cada uma das etapas de fabricação e quais características elas possuem.

4.2.1 Nanopartículas comerciais de ZnO dopadas com nióbio e fucose (etapa 1)

Nesta parte, partículas comerciais de óxido de zinco (ZnO) foram misturadas com cloreto de nióbio (NbCl_5) e fucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$), para observar como o sistema se comporta, adaptando o método relatado por Mohammad Hossein (HABIBI; MOKHTARI, 2011). Na figura 28, está o esquema geral da produção das partículas desta etapa.

Figura 28 Esquema da mistura de óxido de zinco com cloreto de nióbio e fucose.



Fonte: elaborado pela própria autoria.

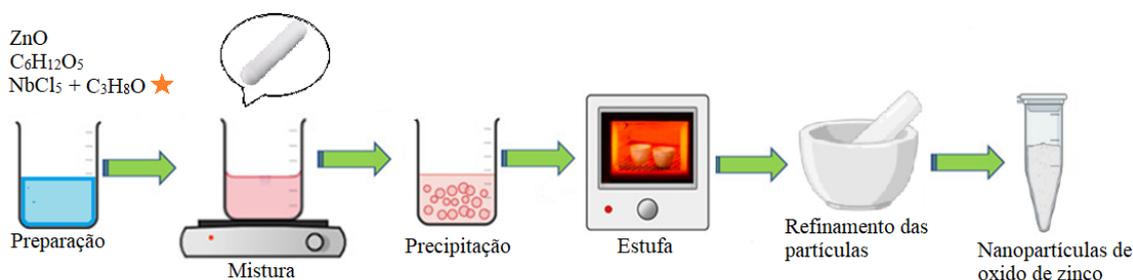
Para a preparação dos compostos, dissolve-se 1 g de óxido de zinco (ZnO) em 10 mL de água destilada (H_2O) e 0,005 g de fucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$), ou 1,3 g de cloreto de nióbio (NbCl_5) em 15 mL de álcool isopropanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$), dependendo do experimento. As soluções são

agitadas por 2 horas em uma placa de aquecimento/agitação até que se formem soluções homogêneas. As partículas então se precipitam e, após o processo de agitação, são submetidas a um tratamento térmico (secagem) em estufa a 40°C por 4 horas no caso do óxido de zinco e fucose, a 60°C por 24 horas no caso do óxido de zinco e cloreto de nióbio, e a 50°C por 24 horas no caso da mistura de óxido de zinco, cloreto de nióbio e fucose. Os compostos resultantes são: óxido de zinco e fucose, óxido de zinco e cloreto de nióbio, e óxido de zinco misturado com cloreto de nióbio e fucose.

4.2.2 Nanopartículas comerciais de ZnO dopadas com nióbio (diluído em ácido acético) e fucose (etapa 2)

Nesta parte, partículas comerciais de óxido de zinco (ZnO) foram misturadas com cloreto de nióbio (NbCl₅) diluído em ácido acético e fucose (C₆H₁₂O₅), para observar como o sistema se comporta, adaptando o método relatado por Mohammad Hossein (HABIBI; MOKHTARI, 2011). O cloreto de nióbio (NbCl₅) é diluído em ácido acético por várias razões. Mais importante, diluir o NbCl₅ controla a reatividade e a torna mais fácil de manusear de forma segura. Além do ácido acético servir bem como um solvente, ele também é um moderador na reação entre NbCl₅ e ZnO. Antes que a reação possa ocorrer, o NbCl₅ e ZnO devem ser misturados de maneira homogênea evitando reações excessivamente rápidas ou violentas. Na figura 29, está o esquema geral da produção das partículas desta etapa.

Figura 29 Esquema da mistura de óxido de zinco com cloreto de nióbio (diluído em ácido acético) e fucose.



Fonte: elaborado pela própria autoria.

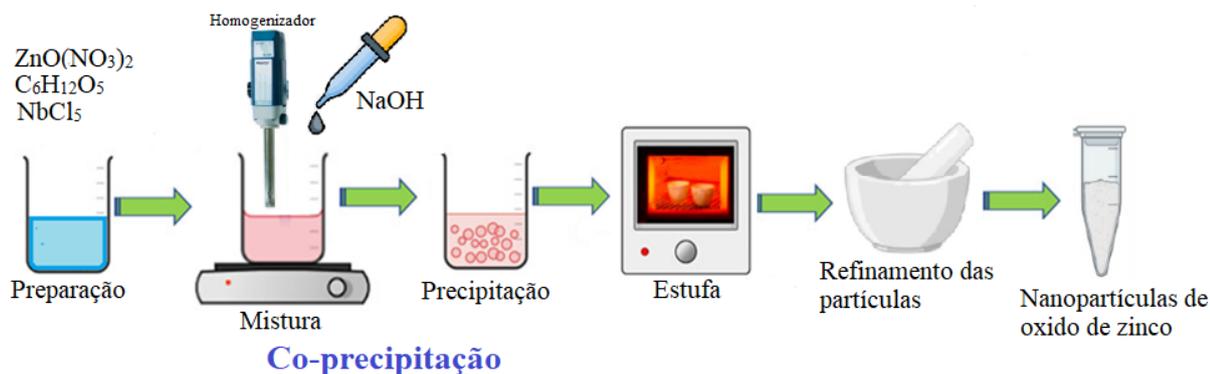
Primeiramente, prepara-se uma solução aquosa com 1 g de óxido de zinco (ZnO) e 0,005 g de fucose (C₆H₁₂O₅) em 10 mL de água destilada (H₂O). A mistura é agitada por 2 horas em uma placa de aquecimento/agitação até formar uma solução homogênea, seguida pela

precipitação das partículas, formando estruturas compostas em nanoescala. As partículas são então submetidas a um tratamento térmico (secagem) na estufa a 40°C por 4 horas. No segundo procedimento, prepara-se uma solução separada com 1 g de óxido de zinco (ZnO), 1,3 g de cloreto de nióbio (NbCl₅) e 15 mL de álcool isopropanol (C₃H₈O). Além disso, em outra solução, adicionam-se 3 mL de ácido acético (C₂H₄O₂) a 15 mL de álcool isopropanol, seguidos de 1,3 g de NbCl₅. A mistura obtida é então separada, subtraindo-se 5 mL da solução anterior e adicionando 1 g de ZnO para a solubilização parcial. A solução é agitada por 2 horas e, em seguida, as partículas são submetidas a secagem na estufa a 40°C por 24 horas consecutivas, mantendo-se a temperatura constante após o desligamento da estufa.

4.2.3 Síntese de nanopartículas óxido de zinco dopado com nióbio e fucose (etapa 3)

Por fim, nesta parte, o óxido de zinco é sintetizado a partir do nitrato de zinco (Zn(NO₃)₂), para posteriormente dopá-lo com cloreto de nióbio (NbCl₅) e fucose (C₆H₁₂O₅), utilizando o método de co-precipitação, adaptando o método relatado por Muhammad Ikram (IKRAM et al., 2022). Na figura 30, está o esquema geral da produção das partículas desta etapa.

Figura 30 Esquema da etapa do método de co-precipitação para produção de nanopartículas de óxido de zinco dopadas com cloreto de nióbio e fucose, fonte autor.



Fonte: elaborado pela própria autoria.

Para a preparação das nanopartículas de óxido de zinco (ZnO), dissolveram-se 29,749 g de nitrato de zinco (Zn(NO₃)₂) em 100 mL de água destilada (H₂O), e a solução resultante foi cuidadosamente misturada em um béquer com homogeneizador a 80°C. Em seguida, preparou-se uma solução de 20 g de hidróxido de sódio (NaOH) dissolvido em 250 mL de água destilada, que foi adicionada gota a gota à mistura de nitrato de zinco, enquanto se mantinha uma agitação contínua com o objetivo de alcançar pH 12. Após 30 minutos de

agitação a 80°C, sem o uso de homogeneizador, as partículas formadas pela interação dos dois compostos começaram a precipitar-se, formando estruturas compostas a nível nanoescala.

Para a preparação do óxido de zinco dopado com fucose, dissolveram-se 29,749 g de nitrato de zinco em 100 mL de água destilada e adicionou-se 1 g de fucose ($C_6H_{12}O_5$) à mistura. A solução foi cuidadosamente misturada em um recipiente com homogeneizador a 80°C. Em seguida, foi adicionada gota a gota uma solução de NaOH (0,5 M) à mistura de zinco, com o objetivo de ajustar o pH para 12, mantendo-se a agitação contínua. Após 30 minutos de agitação a 80°C, sem o homogeneizador, as partículas dos dois compostos precipitaram juntas, formando estruturas em nanoescala.

Para obter o óxido de zinco dopado com nióbio, dissolveram-se 29,749 g de nitrato de zinco em 100 mL de água destilada e adicionou-se 0,6 g de clorito de nióbio ($NbCl_5$). As soluções foram cuidadosamente misturadas em um recipiente com homogeneizador a 80°C. Em seguida, foi adicionada gota a gota uma solução de NaOH (0,5 M) à preparação de zinco, com o objetivo de alcançar pH 12, mantendo a agitação contínua. Após 30 minutos de agitação a 80°C, sem o homogeneizador, as partículas formadas pelos dois compostos começaram a precipitar-se, criando estruturas em nanoescala.

Por fim, para a preparação de óxido de zinco dopado com fucose e nióbio, dissolveram-se 29,749 g de nitrato de zinco em 100 mL de água destilada, adicionando-se 0,6 g de clorito de nióbio ($NbCl_5$) e 1 g de fucose ($C_6H_{12}O_5$). As soluções foram cuidadosamente misturadas em um recipiente com homogeneizador a 80°C. Em seguida, foi adicionada gota a gota uma solução de NaOH (0,5 M) à mistura, com o objetivo de alcançar pH 12, mantendo a agitação contínua. Após 30 minutos de agitação a 80°C, sem o homogeneizador, as partículas dos dois compostos precipitaram juntas, formando estruturas em nanoescala.

Em todos os processos descritos, as partículas foram submetidas a um tratamento térmico (secagem) na estufa a 100°C por 30 minutos, com exceção da preparação com fucose, que foi realizada a 60°C. Após esse período, as 24 horas, as partículas precipitadas foram separadas e lavadas com água destilada para remover quaisquer resíduos remanescentes. Esse procedimento de lavagem foi repetido três vezes, com intervalos de 30 minutos, até que o pH do composto atingisse 7. O tratamento térmico realizado favoreceu a conversão dos hidróxidos precipitados em seus respectivos óxidos, resultando em uma melhoria significativa na cristalinidade e estabilidade das nanopartículas de óxido de zinco, independentemente da presença dos dopantes.

4.2.4 Caracterização de Nanopartículas de ZnO: parâmetros das técnicas utilizadas na produção por mistura básica e método de co-precipitação

As próximas subseções irão detalhar as técnicas de caracterização aplicadas aos materiais, fornecendo uma compreensão aprofundada das propriedades e características das nanopartículas de ZnO dopadas, obtidas pelo método de mistura simples e de co-precipitação.

4.2.4.1 Técnica de difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-X (DRX) tem sido utilizada para garantir a estrutura cristalina das nanopartículas baseadas em ZnO produzidas por **mistura básica e método de co-precipitação**. A técnica mede distorções de sensibilidade e microdeformações em materiais. Os difratogramas de raios-X foram adquiridos com um difratômetro Rigaku SmartLab, conforme mostrado na Figura 31, com comprimento de onda dos raios X usados em análises com um tubo de raios-X com ânodo de cobre, ($\text{Cu K}\alpha/\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) sendo um dos comprimentos de onda mais comuns para estudos de difração de raios-X. A faixa angular é $15^\circ < 2\theta < 80^\circ$, com passo de $0,2^\circ$ e velocidade de varredura de $0,2^\circ \text{ min}^{-1}$. O processamento dos dados é realizado através do software X'Pert HighScore Plus e é suportado pelo Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).

Figura 31 Difratômetro Rigaku SmartLab.



Fonte: elaborado pela própria autoria.

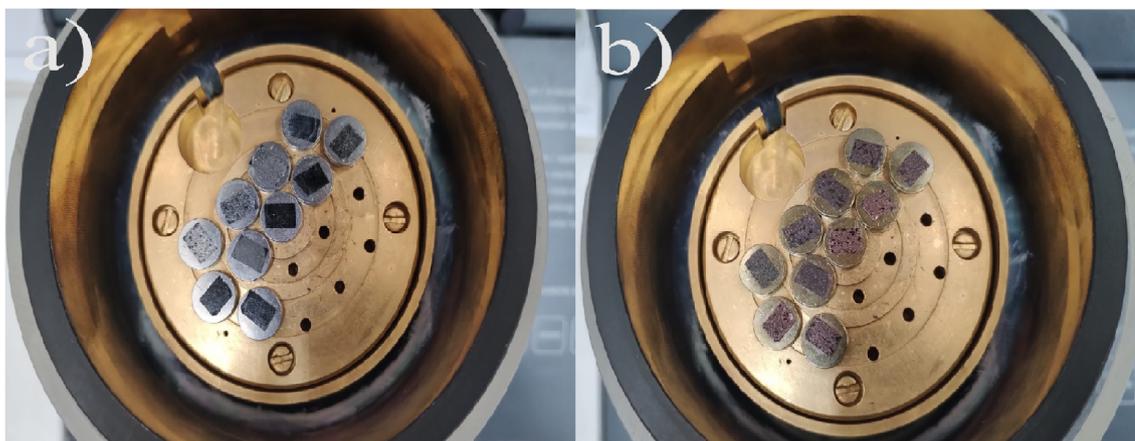
O Difratômetro Rigaku SmartLab é um equipamento avançado utilizado para análise de

difração de raios-X (XRD) em diversos materiais, como pós, sólidos e filmes finos. Com alta resolução e sensibilidade, oferece recursos para caracterizar estruturas cristalinas, tamanhos de grão e fases dos materiais. Seu sistema permite operar em modos como X-ray Reflectivity (XRR) e Grazing Incidence XRD (GIXRD), sendo ideal para aplicações em nanotecnologia e ciência dos materiais. Equipado com o software SmartLab Studio, o dispositivo facilita a interpretação de dados e proporciona resultados rápidos e precisos (HARTUNG et al., 2015; SANIMAN; OMAR, 2023).

4.2.4.2 Técnica de espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) e técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia, o tamanho e a composição elementar das amostras de nanopartículas de óxido de zinco misturadas e sintetizadas com nióbio e fucose foram analisados. Para essa técnica, as nanopartículas de óxido de zinco foram preparadas com revestimento de ouro de espessura de 10 nm e densidade de $19,32 \text{ g/cm}^3$ (figura 32 a, 32b), utilizando um equipamento de metalização da marca BalTec SCD 050.

Figura 32 Metalização das nanopartículas, a) sem cobertura ouro, b) com cobertura ouro. fonte autor



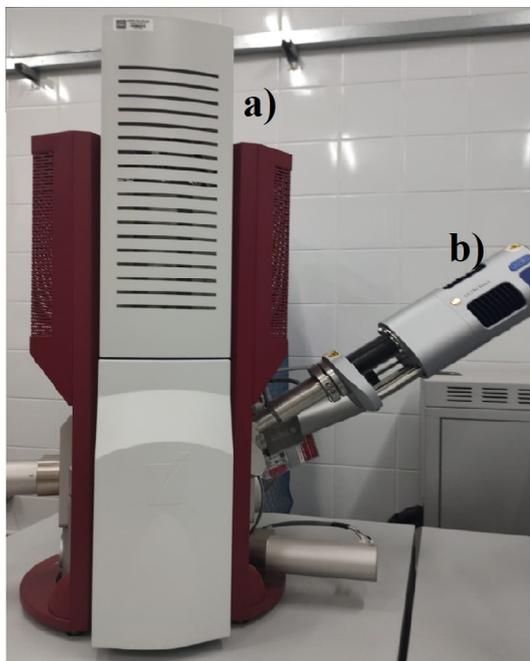
Fonte: elaborado pela própria autoria.

A metalização da amostra é uma etapa fundamental na preparação para análise por espectroscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS), especialmente quando as amostras são não condutoras, como polímeros, cerâmicas, biomateriais ou materiais orgânicos. A metalização, geralmente realizada usando uma fina camada de metais como ouro, platina ou prata, melhora a condutividade elétrica da amostra, evitando o acúmulo de carga durante a varredura do feixe de elétrons. Isso é

essencial em SEM, onde o acúmulo de carga pode distorcer as imagens obtidas e dificultar a interpretação dos dados (GOLDSTEIN et al., 2017; BOZZOLA, 1999). Além disso, a metalização melhora a resolução das imagens ao facilitar a emissão de elétrons secundários, permitindo detalhes mais finos da superfície da amostra (REIMER, 2000). No caso da espectroscopia EDS, a camada de íons metálicos também contribui para o aprimoramento do sinal ao fornecer picos adicionais no espectro de raios-X, permitindo melhor qualidade e precisão na análise elementar da amostra (EGERTON, 2011).

Depois da metalização, as nanopartículas foram inspecionadas por análise de energia dispersiva de raios-X (EDS) em um microscópio eletrônico TESCAN MIRA 3/SEM, com resolução de 10 nm a 30 kV e ampliação de até 300.000X, equipado com um ULTI MAX-OXFORD Xplorer (figura 33). A técnica EDS permitiu determinar a composição elementar das nanopartículas, avaliando a homogeneidade da distribuição dos elementos e a presença de impurezas ou fases adicionais, fornecendo informações essenciais sobre a eficácia do processo de metalização.

Figura 33 Equipamento de medição, a) Microscópio eletrônico de varredura (MEV), b) Energia dispersiva de raios-X (EDS).



Fonte: elaborado pela própria autoria.

O TESCAN MIRA é um microscópio que pode tirar imagens realmente nítidas de superfícies, ideal para estudar coisas como plásticos e materiais vivos. A capacidade de operar em níveis baixos de potência permite o exame cuidadoso de espécimes delicados sem cau-

sar danos (TESCAN, n.d.). Os instrumentos usam detectores de elétrons secundários e retrodispersos que ajudam a examinar o formato e o material da amostra. Além disso, sua combinação com a espectroscopia de raios X de dispersão de energia (EDS) permite uma avaliação elementar precisa, discernindo elementos desde níveis vestigiais até quantidades substanciais (GOLDSTEIN et al., 2017). O TESCAN MIRA 3/SEM tem uma resolução de 0,98 nm, tornando-o um instrumento extremamente preciso para aplicações científicas e industriais, segundo Egerton (EGERTON, 2011).

4.2.4.3 Técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Grupos funcionais em amostras de óxido de zinco misturadas e dopadas com nióbio e fucose, foram analisados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). Os grupos funcionais foram determinados em amostras de óxido de zinco misturadas e dopadas com nióbio e fucose, fui usando o equipamento (FTIR) SHIMADZU (figura 34). Na faixa de números de onda de 4.000 cm^{-1} a 500 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} .

Figura 34 Espectrômetro infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).



Fonte: elaborado pela própria autoria.

O espectrômetro FTIR da SHIMADZU, um dispositivo sofisticado como um relógio de precisão, classifica e mede composições de materiais com uma precisão espectral de $0,5\text{ cm}^{-1}$. Este dispositivo cobre um espectro invisível, de 4000 a 400 cm^{-1} , ideal para análise de entidades orgânicas, inorgânicas e substâncias biológicas. Além disso, seu preciso mecanismo de interferência, juntamente com componentes como o ATR, permite o exame de

sólidos, líquidos e gases sem preparações extensas. Seu software simplifica a interpretação e comparação de espectros, enquanto seus complementos expandem suas possibilidades para exames mais refinados (SHIMADZU, n.d.; SMITH, 2018; KHAN et al., 2018).

4.2.4.4 Técnica de espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi realizada utilizando um espectrógrafo XploRA Plus Raman (figura 35). As medições foram realizadas com um laser verde com comprimento de onda de 532 nm, que possui uma sonda Raman integrada de altíssimo desempenho. O grau de medição foi de 50-3000 nm, com filtro de 10%.

Figura 35 Espectrômetro Raman.



Fonte: elaborado pela própria autoria.

O espectrômetro Raman XploRA Plus da HORIBA Scientific é um espectrômetro ultrafino e delicado projetado para exame Raman na faixa espectral de 50 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} . Seu microscópio permite o posicionamento preciso da amostra, e sua câmera e sistema de divisão garantem espectros claros. Ele oferece vários comprimentos de onda de laser (532 nm, 785 nm, 633 nm), proporcionando flexibilidade nos experimentos. Essa capacidade de captar sinais fracos permite o exame de materiais presentes em pequenas quantidades. Além disso, graças à sua interface intuitiva, a obtenção e análise de informações são simplificadas, e seus complementos não essenciais expandem sua funcionalidade para pesquisas em vários cenários.

As aplicações abrangem áreas como componentes eletrônicos, nanociência, biologia e ciência dos materiais (SCIENTIFIC, n.d.).

4.2.4.5 Técnica magnetometria de propriedades físicas baseada em dispositivo de interferência quântica supercondutora (MPMS-SQUID)

As medições magnéticas foram realizadas em um magnetômetro DC-MPMS-SQUID (Quantum Design Inc.) nos modos de resfriamento de campo zero (ZFC) e resfriamento de campo (FC). A resposta de magnetização em função da temperatura foi coletada de 5 a 400 K e aplicando um campo magnético externo de -12 a +12 kOe. As respostas de magnetização também foram medidas em função de um campo magnético externo aplicado na faixa de ± 5 kOe e a 100 kOe.

O magnetômetro DC-MPMS é um dispositivo extremamente sensível para medir as características magnéticas de materiais, usando mecanismos de interferência quântica supercondutores (DESIGN, n.d.). Este dispositivo fornece uma faixa de medição térmica que se estende de menos 529,30 a 400 K, permitindo assim o exame de substâncias em estados distintos. Esta máquina pode medir até forças magnéticas muito pequenas, com a capacidade de detectar mudanças tão pequenas quanto 10^{-4} milionésimos de uma unidade magnética (WEINSTOCK, 1991). Também nos permite verificar como os materiais magnéticos reagem ao calor e à força elétrica, acompanhando mudanças na temperatura e na intensidade do campo magnético. O sistema é adequado para examinar diversas substâncias, como produtos ferromagnéticos, supercondensados e matéria nanoparticulada, em áreas como física da matéria condensada, nanociências e ciências médicas/da saúde (BARONE, 1992).

4.2.4.6 Técnica ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

Os espectros de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) em temperatura ambiente (23-25°C) e baixa temperatura (77K) foram coletados em um espectrômetro de ressonância paramagnética eletrônica Bruker (Rheinstetten, Alemanha) (figura 36), modelo EMX Micro 6"/1, 2 kW, operando na frequência Xband. Utilizou-se um tubo de quartzo Wilmad padrão em uma cavidade de alta sensibilidade. O DPPH (α , α -difênil- β -picrilhidrazil) foi utilizado para calibração de frequência ($g = 2,0036$) a 300 K, assegurando a precisão nas medições. As condições típicas nessas medições foram: frequência de 9,46 GHz, potência de 10 mW,

ganho de $41,2 \times 10^2$, amplitude de modulação de 1 G, constante de tempo de 2,56 ms e tempo de varredura de 30,72 s, parâmetros mantidos constantes para todas as amostras. Esses parâmetros garantiram uma boa resolução e sensibilidade, permitindo a obtenção de espectros precisos e confiáveis para análise das propriedades magnéticas das amostras.

Figura 36 Espectrômetro de ressonância paramagnética eletrônica.



Fonte: elaborado pela própria autoria.

A técnica de RPE foi essencial para a identificação de centros paramagnéticos presentes nas nanopartículas, oferecendo informações sobre as interações spin-rede e ajudando na caracterização da dinâmica magnética do sistema. Além disso, as medições em baixa temperatura foram importantes para estudar os efeitos de possíveis transições de fase magnéticas e para entender o comportamento dos materiais sob condições extremas de temperatura. A análise dos espectros de RPE contribuiu para a compreensão dos mecanismos de magnetismo das amostras, essencial para aplicações em áreas como armazenamento de dados, sensores magnéticos e materiais magnéticos avançados.

O detector de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) da Bruker é um instrumento altamente sensível usado para examinar entidades paramagnéticas e radicais livres em várias substâncias. Este espectrômetro Bruker, com sua tecnologia sofisticada, fornece clareza espectral e precisão superiores na medição de interações magnéticas. Ele suporta experimentos em amplas faixas de temperatura de 77 K - 400 K e permite explorações detalhadas em cenários de ondas contínuas, bem como estudos in situ, direcionados por sondas, de propriedades magnéticas e moleculares. O dispositivo é ideal para analisar diversas amostras, como líquidos, sólidos e gases, e pode ser usado em muitos campos, como química, biologia, ciência dos materiais físicos e nanotecnologia. O software especializado da Bruker facilita a rápida aquisição, exame e compreensão de dados mistos, fornecendo resultados precisos e rá-

pidos para pesquisas sobre elétrons desemparelhados, estados de transição metálicos e outras substâncias magnéticas (CORPORATION, n.d.a; BEIER; STEINHOFF, 2006; SCHWEIGER; JESCHKE, 2001; AL'TSHULER; KOZYREV, 2013).

4.2.4.7 Técnica espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis)

Espectroscopia UV-visível Shimadzu UV-2600i, modelo UV-2600i (A12596001438) (figura 37), detector Direct Receiving of light e fontes de arco de deutério (UV) e uma lâmpada halógena de tungstênio (Vis/NIR)) foram utilizadas para caracterizar as amostras de óxido de zinco misturadas e dopadas com nióbio e fucose, usando azul de metileno como contaminante. Comprimentos de onda variando entre 200 e 800 nm foram usados para registrar espectros de absorção.

Figura 37 Espectrômetro ultravioleta visível e infravermelho próximo (UV-Vis-NIR).



Fonte: elaborado pela própria autoria.

Especificamente, o espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu UV-2600i é usado na faixa de 190 a 1100 nm. É um dispositivo de alta precisão com resolução espectral de 0,1 nm. Como ele pode detectar até mesmo sinais mal definidos, ele é perfeito para as aplicações mais recentes em química analítica, controle de qualidade e biologia. Graças ao seu sistema óptico de duplo monocromador, este instrumento garante um desempenho estável. Além disso, com a interface intuitiva, juntamente com o software de análise, tenho facilidade em gerenciar os dados. Este modelo é amplamente utilizado nas indústrias farmacêutica, alimentícia e de pesquisa científica (CORPORATION, n.d.b; RAGHAVAN; JOSEPH, 2013).

4.2.5 Avaliação da atividade fotocatalítica

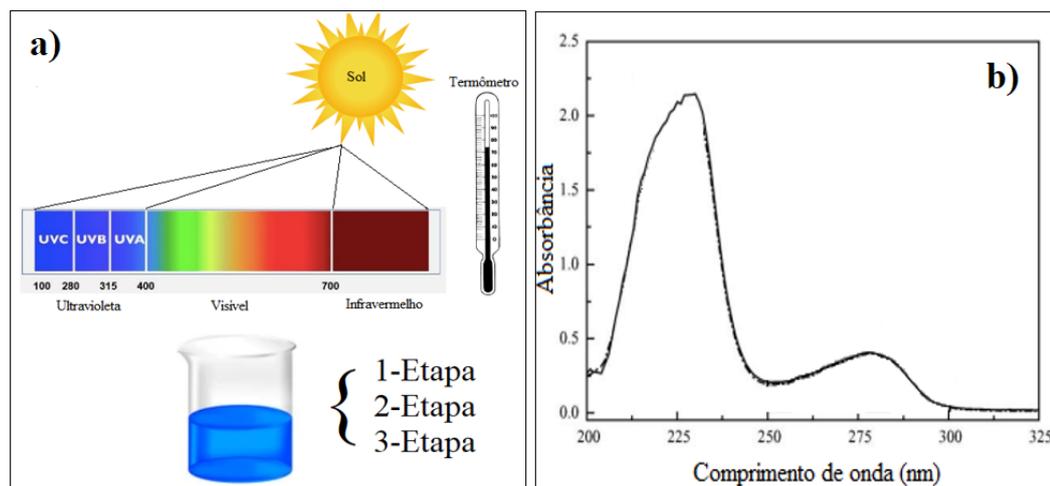
A atividade fotocatalítica e o desempenho de materiais à base de ZnO sob radiação solar foram avaliados pela degradação do azul de metileno, como contaminante modelo. O azul de metileno, assim como outros contaminantes do tipo corante, como corantes azo e triarilmetano, é de difícil remoção em sistemas de tratamento convencionais devido à sua estrutura estável e resistência à biodegradação. Isso causa sua persistência no meio aquático, representando um risco tanto para o ambiente aquático quanto para os ecossistemas e a saúde humana. Além disso, o azul de metileno pode bioacumular e afetar a vida aquática (KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018; MODI et al., 2022).

Os corantes sintéticos, como o azul de metileno, são amplamente utilizados em diversas indústrias, como a têxtil, farmacêutica e alimentícia. Isso intensifica a preocupação com a contaminação das águas, evidenciando a necessidade urgente de processos de tratamento eficientes para a remoção desses contaminantes. Nesse contexto, a fotocatalise, utilizando materiais como o ZnO, surge como uma tecnologia promissora, aproveitando a radiação solar para ativar o material e iniciar reações de degradação de poluentes orgânicos.

Para apoiar a degradação do azul de metileno como contaminante modelo, muitos estudos sobre fotocatalise estão bem estabelecidos, especialmente aqueles dedicados ao ZnO. O ZnO é um material amplamente estudado devido à sua alta atividade fotocatalítica e sua capacidade de degradação de corantes orgânicos. Esses estudos estão sintetizados na tabela 5, que ilustra a efetividade desse material no processo de fotocatalise.

Neste investigação os experimentos foram realizados ao ar livre sob radiação solar do meio-dia, conforme ilustrado na figura 38a. O gráfico de absorvância do azul de metileno na figura 38b, ilustra a relação entre a absorvância da solução e o comprimento de onda da radiação incidente. Neste gráfico observa-se o pico de absorvância característico, que geralmente é encontrado na região do visível, onde o azul de metileno capta maior quantidade de luz. Este comportamento é utilizado para determinar a concentração da substância em solução, aplicando a **lei de Beer-Lambert**. À medida que a concentração de azul de metileno aumenta, também aumenta a absorvância, indicando que mais luz está a ser absorvida.

Figura 38 a) Esquema experimental representativo desta pesquisa; b) Espectro de absorvância do azul de metileno.



Fonte: a).elaborado pela própria autoria; b). (HU et al., 2006).

Amostras de óxido de zinco (ZnO) dopadas com cloreto de nióbio (NbCl₅) e fucose (C₆H₁₂O₅) foram utilizadas como fotocatalisador para degradar corantes azul de metileno (AM) como poluente orgânico sob irradiação de luz UV (JAFARI et al., 2018). A presente investigação foi realizada sob radiação solar natural, ao meio-dia, quando há aumento significativo da radiação solar. Foram colocados 11 béqueres, sendo 1 apenas com azul de metileno (AM) e os outros 10 com as amostras de oxido de zinco (ZnO), cloreto de niobio (NbCl₅) e fucose (C₆H₁₂O₅) na quantidade de 0,5 g de cada em 40 mL de solução de corante AZM (concentração 1g/L a 1% de azul de metileno), em condições ideais, contando o tempo de 120 min sob luz UV para obter uma varredura de radiação ao meio-dia, com intervalos de tempo regulares de 0, 15, 30, 60, 90 e 120 minutos.

A amostra foi coletada em tubo estéril (capacidade de 15 mL), foram retirados 3 mL da solução de azul de metileno e as variações de concentração foram avaliadas por espectrometria UV-visível para medir o pico de absorvância do azul de metileno na direção de 664 nm que dá a solução de descoloração (SHEN et al., 2008), o equipamento possui arco de deutério (UV) e haleto de tungstênio (Vis/NIR), 400 W, escaneado em $\lambda = 200$ a 800 nm; o potencial fotocatalítico das partículas de ZnO foi determinado calculando a degradação fotocatalítica do Azul de metileno (AM) em água (RYU et al., 2008). A eficiência de degradação (% D) foi calculada usando a seguinte equação 10 (KANEVA; DIMITROV; DUSHKIN, 2011).

$$D = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (10)$$

Onde C_0 representa a concentração inicial de MB e C_t representa a concentração do corante (em um determinado intervalo de tempo) após a irradiação. A taxa de degradação (%) é uma medida crucial para avaliar quão bem um processo pode limpar ou transformar substâncias nocivas. Mede a quantidade de decomposição de uma substância, observando os seus níveis altos e baixos, e mostra a quantidade de substância perdida em percentagem.

A sua importância reside em ajudar a purificar escoamentos, atividades industriais ou extrair contaminantes, permitindo avaliar diversas técnicas e maximizar a sua aplicação. Um bom trabalho de limpeza da poluição mostra que estamos a ajudar a Terra a manter-se saudável.

RESULTADOS

Nesta seção, os resultados obtidos através do protocolo experimental descrito na metodologia serão apresentados e discutidos. Conforme mencionado na metodologia, restam duas partes a serem discutidas, as quais serão descritas abaixo:

1. Análise das caracterizações detalhadas das nanopartículas a base de ZnO produzidas pelos métodos **mistura básica (1 e 2 etapas)** e **co-precipitação (3 etapa)**, onde os resultados são organizados em uma sequência que descreve, as características e propriedades físico-químicas dos materiais à base de ZnO, correlacionando-os com os parâmetros experimentais e com os dados encontrados na literatura.
2. Mecanismo da **atividade fotocatalítica** impulsionada pela luz visível (radiação solar) dos materiais desenvolvidos, com o objetivo de explorar o comportamento dos materiais no fenômeno fotocatalítico e na degradação do corante azul de metileno (poluente).

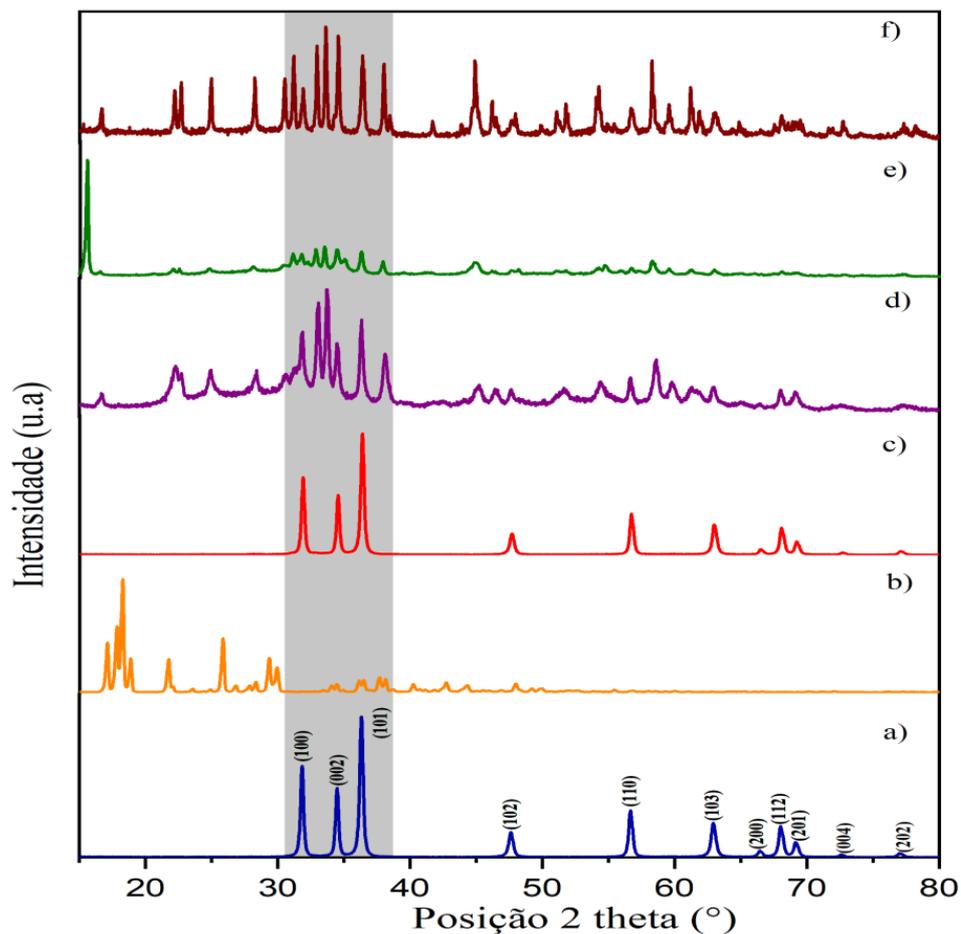
5.1 TÉCNICA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

5.1.1 Nanopartículas comerciais de ZnO dopadas com nióbio e fucose (etapa 1)

Como destacado na fundamentação teórica, cada pico de difração está associado a um plano cristalino específico, ou seja, a uma estrutura ordenada de átomos no cristal, formando uma “rede” que reflete os raios-X, gerando os picos elevados. No caso do óxido de zinco, o difratograma representa as direções nas quais os planos cristalinos estão alinhados, com alta densidade de átomos, permitindo que a difração de raios-X seja bastante eficiente. Os padrões de difração de raios-X do ZnO obtidos pela mistura com cloreto de nióbio e fucose são mostrados na figura 39.

A estrutura observada é a hexagonal wurtzita do ZnO, que é compatível com o padrão ICSD nº 067454 (grupo espacial $P6_3mc$) (KISI; ELCOMBE, 1989). A presença desses picos nítidos sugere que a dopagem com cloreto de nióbio e fucose não causou distúrbios significativos na ordem cristalina do ZnO. Isso confirma que o material preserva suas propriedades estruturais, o que é essencial para sua aplicação em dispositivos eletrônicos e fotovoltaicos.

Figura 39 Difratomogramas de raios-X das amostras de óxido de zinco com $2\theta = 31,82^\circ, 34,51^\circ, 36,31^\circ, 47,62^\circ, 56,66^\circ, 62,95^\circ, 66,44^\circ, 67,98^\circ, 69,10^\circ, 72,56^\circ$ e $76,99^\circ$ (etapa 1), a) ZnO; b) $C_6H_{12}O_5$; c) ZnO + $C_6H_{12}O_5$; d) $NbCl_5$; e) ZnO+ $NbCl_5$ e f) ZnO+ $NbCl_5$ + $C_6H_{12}O_5$.



Fonte: elaborado pela própria autoria.

A figura 39a mostra o difratograma do óxido de zinco comercial, onde não se observam fases secundárias ou picos de impureza em nenhum dos padrões, também a intensidade e a forma dos picos que confirma a transformação da solução no material cristalino. As figuras 39b e 39d apresentam o difratograma característico da frutose e do cloreto de nióbio. Adicionalmente, no Anexo A, serão apresentados os difratogramas individuais e suas principais características, como a estrutura cristalina. Na figura 39c, observa-se a primeira mistura das partículas de óxido de zinco com frutose. Nesse caso, não se observam evidências claras de um pico de difração que indique a formação de ZnO+Fuc ou uma mudança de fase para a estrutura do óxido de zinco. Isso pode ser explicado pelo fato de que os raios-X não são sensíveis à frutose, que é um monossacarídeo composto por átomos leves. Além disso, com o fenômeno da mistura, é bem estabelecido que distorções na rede cristalina

podem ser induzidas, como vagas, intersticiais, substituições e transformações na estrutura local (KUMARI; SAHAI; GOSWAMI, 2015). Nos difratogramas 39d e 39f, não se observa um comportamento uniforme.

A hipótese que pode ser deduzida é que as substâncias químicas – óxido de zinco, cloreto de nióbio e fucose – permanecem separadas, o que é evidenciado pela aparição dos picos individuais de cada uma das substâncias, quando comparados com os difratogramas das substâncias individuais mostrados nas figuras 39b e 39d.

A tabela 7 apresenta as informações calculadas para cada uma das amostras, identificando os principais picos característicos do óxido de zinco, conforme descrito na **fundamentação teórica, seção 3.9.2 Difração de raios-X (DRX)**. São mostrados o tamanho dos cristalitos (D) conforme a equação 3, Além disso, a técnica permite a determinação das microdeformações (MD) (equação 4) e a densidade de deslocamento (DD) (equação 5).

Tabela 7 Informações das amostras de óxido de zinco (etapa 1).

Amostra	D (nm)	MD ($\mu\epsilon \times 10^{-3}$)	DD (deslocamentos/m ²)
1-ZnO	26	0,96	1.05
2-Fuc	24	10,40	0,84
3-ZnO+Fuc	26,40	0,94	1,02
4-NbCl ₅	15,65	25,12	273,50
5-ZnO+NbCl ₅	19,82	0,82	8,43
6-ZnO+NbCl ₅ +Fuc	25,44	0,60	1,50

Fonte: elaborado pela própria autoria.

É evidente que, o tamanho dos grãos aumenta à medida que o óxido de zinco é misturado, exceto no óxido de zinco dopado com cloreto de nióbio (5-ZnO+NbCl₅). Isso pode ser observado pela baixa intensidade dos picos (figura 39e), o que indica que possui planos com densidade atômica ainda mais baixa.

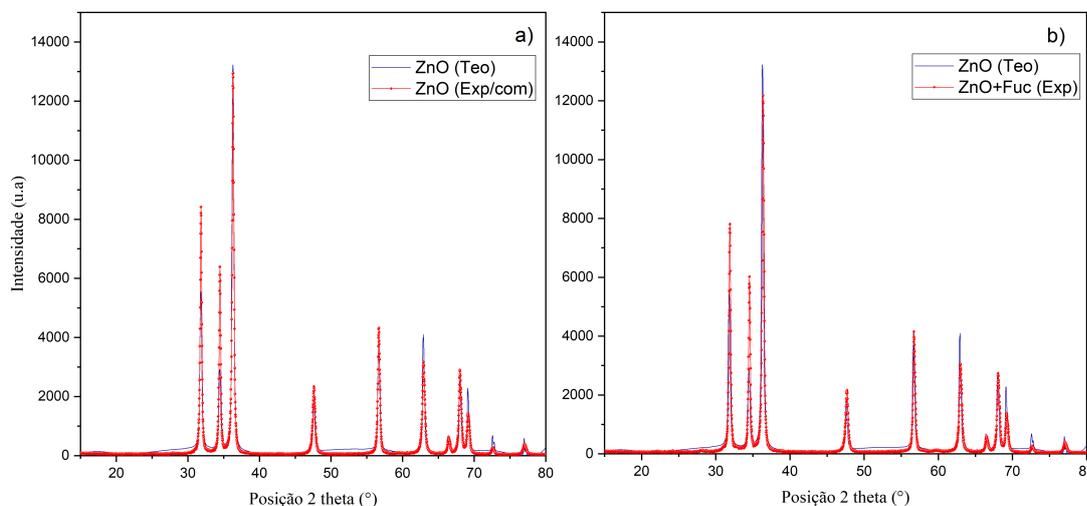
Ao examinar detalhadamente os resultados de microdeformação para esta etapa, observa-se que todos os materiais apresentam distorções em sua rede cristalina, indicando a presença de tensões internas significativas. Quanto à densidade de deslocamento, todos os materiais apresentam valores baixos, o que sugere que possuem uma estrutura cristalina mais ordenada, com poucas imperfeições. A microdeformação é maior do que a densidade de deslocamento, o que indica que o material sofre uma grande distorção estrutural, apesar de não apresentar

uma alta densidade de deslocamento (MISHRA; ACHARYA, 2020; HUANG; CHOI, 2007).

5.1.1.1 Refinamento teórico-experimental (etapa 1)

O refinamento no programa PowderCell mostra boa correspondência entre os difratogramas, validando o modelo teórico e confirmando a precisão do método experimental. Isso garante a confiabilidade dos dados e oferece uma base sólida para futuras pesquisas, especialmente no desenvolvimento de novos materiais. O refinamento também permite identificar variações causadas por fatores experimentais, como a qualidade da amostra e as condições de medição, além de revelar limitações nos métodos de simulação e possíveis defeitos ou tensões no material (KLUNG; ALEXANDER, 1962).

Figura 40 Refinamento dos Difratogramas de raios-X teórico e experimental das amostras de óxido de zinco (etapa 1), a) ZnO; b) ZnO + C₆H₁₂O₅.



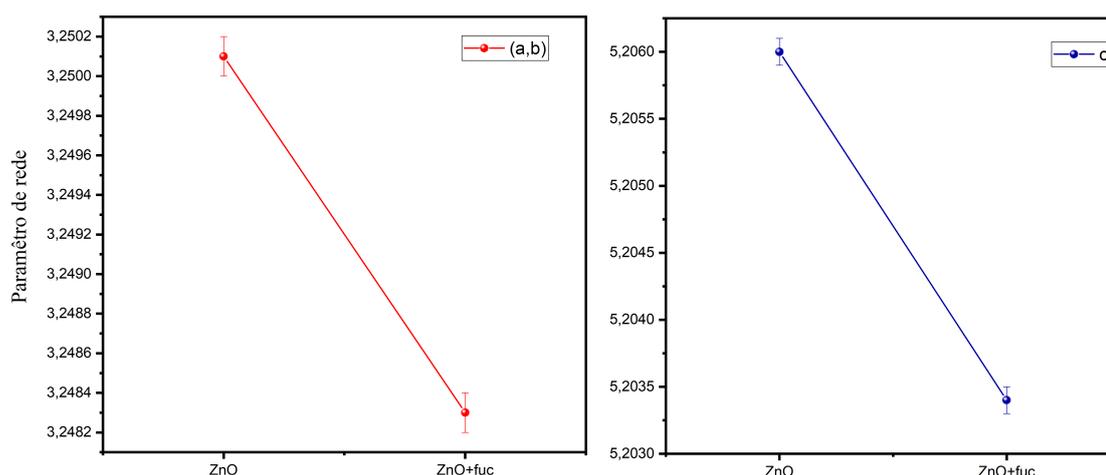
Fonte: elaborado pela própria autoria.

As amostras de óxido de zinco dopadas com fucose apresentam boa concordância com o modelo teórico, devido à interação entre a fucose e a superfície do óxido, resultando em uma estrutura ordenada, confirmada pela análise de difração de raios X (XRD). Já nas amostras de óxido de zinco com clorito de nióbio, a presença de múltiplas fases e a complexidade das interações entre os materiais dificultam o refinamento estrutural, tornando a análise por XRD mais complexa.

5.1.1.2 Comparação dos parâmetros de rede

Os parâmetros de rede do ZnO podem ser influenciados por fatores como pressão, temperatura, composição química e impurezas, afetando propriedades eletrônicas e ópticas, como mobilidade de carga e eficiência em dispositivos fotovoltaicos e sensores (KLUNG; ALEXANDER, 1962; JENKINS; SNYDER et al., 1996). Compreender e controlar esses parâmetros é crucial para a engenharia de materiais semicondutores (EHRHART, 1994). Na estrutura hexagonal do ZnO, os parâmetros de rede a e b são iguais, enquanto c varia, refletindo diferenças nas propriedades físicas do material, como densidade, rigidez e comportamento térmico.

Figura 41 Comparação dos parâmetros de rede das amostras preparadas.



Fonte: elaborado pela própria autoria.

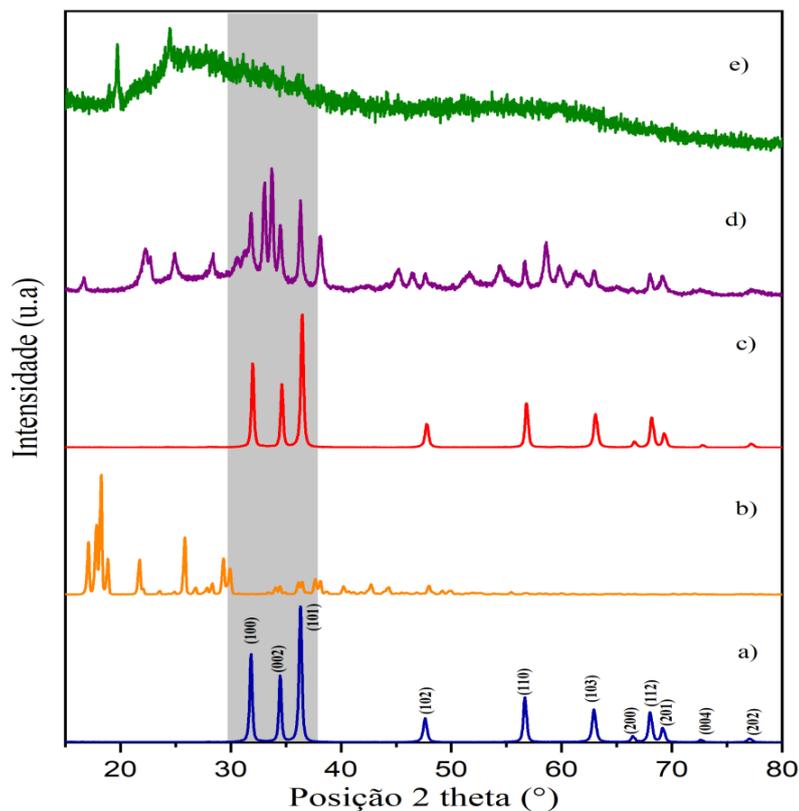
O tamanho dos parâmetros da rede muda à medida que as amostras são dopadas, o que indica que, ao dopar o óxido de zinco, na amostra dopada com fucose, é observada uma diminuição nos parâmetros de rede. Isso sugere que os íons da fucose são menores do que os átomos que substituem na rede cristalina do óxido de zinco, causando uma contração na célula unitária. Essa redução no tamanho dos íons resulta em uma distância menor entre os átomos vizinhos, o que impacta propriedades físicas como elasticidade, densidade e condutividade térmica. Além disso, a teoria do raio iônico explica que íons menores ocupam menos espaço na célula unitária, promovendo uma estrutura mais compacta, o que, por sua vez, pode afetar a rigidez e a estabilidade térmica do material (SHANNON, 1976). Tais

mudanças nas propriedades estruturais são cruciais para o desenvolvimento de materiais com características específicas, como a melhoria da eficiência em dispositivos eletrônicos e sensores (SCHWARTZ; COHEN, 2013).

5.1.2 Nanopartículas comerciais de ZnO dopadas com nióbio (diluído em ácido acético) e fucose (etapa 2)

Nesta etapa, a figura 42 descreve os difratogramas obtidos das amostras, com destaque para aquelas confeccionadas com óxido de zinco comercial, representadas nas figuras 42a, 42b e 42d. Essas amostras apresentam características semelhantes às observadas na etapa 1, o que confirma a consistência dos resultados. Por outro lado, o comportamento das outras duas amostras se revela diferente, conforme mostrado nas figuras 42c e 42e, indicando a influência de modificações específicas nas propriedades do óxido de zinco.

Figura 42 Difratogramas de raios-X das amostras de óxido de zinco (etapa 2), a) ZnO; b) $C_6H_{12}O_5$; c) ZnO + $C_6H_{12}O_5$; d) $NbCl_5$; e) ZnO+ $NbCl_5$.



Fonte: elaborado pela própria autoria.

Na figura 42c, observa-se que a fucose não provoca alterações significativas nas carac-

terísticas do óxido de zinco, comportamento já notado na etapa anterior. No entanto, na figura 42e, é possível observar um comportamento distinto, com o surgimento de um fundo amorfo, indicando uma possível alteração na estrutura cristalina do material. Isso sugere que a fucose interage com o óxido de zinco sem alterar drasticamente sua estrutura, como observado anteriormente.

Os resultados de raios-X para os compostos NbCl_5 e $\text{ZnO} + \text{NbCl}_5$ (figura 42e) revelam a presença de nanopartículas, evidenciada pela distribuição de partículas maiores que o comprimento de onda dos raios-X e pelos picos adicionais atribuídos ao óxido de zinco e ao NbCl_5 . Isso indica que o composto misto gerou nanopartículas de tamanho significativo, com características difratográficas típicas dos materiais de origem. Esses achados reforçam a ideia de que as modificações nas amostras podem influenciar as propriedades de difração do óxido de zinco, alterando o tamanho das partículas e suas interações em uma matriz complexa, o que pode impactar aplicações como fotocatalise e outros campos de interesse material.

Na tabela 9, estão apresentadas as informações calculadas para cada uma das amostras, com destaque para os principais picos característicos do óxido de zinco. Estes picos foram identificados com base na **fundamentação teórica** da seção 3.9.2, **Difração de Raios-X (DRX)**, incluindo o tamanho dos cristalitos (D), foram aplicadas as equações da Lei de Bragg (equações 1 e 2). Além disso, a técnica possibilita a determinação das microdeformações (MD) através da equação 4 e da densidade de deslocamento (DD) conforme a equação 5.

Tabela 8 Informações das amostras de óxido de zinco (etapa 2).

Amostra	D (nm)	MD ($\mu\epsilon \times 10^{-3}$)	DD (deslocamentos/m ²)
1-ZnO	26	0,96	1,05
2-Fuc	24	10,40	0,84
3-ZnO+Fuc	26,60	0,93	1,03
4-NbCl ₅	15,65	25,12	273,50
5-ZnO+NbCl ₅	16,86	1,24	65,83

Fonte: elaborado pela própria autoria.

Os resultados de microdeformação indicam que todos os materiais apresentam distorções na rede cristalina, sugerindo tensões internas causadas pela dopagem, processamento ou defeitos. Apesar da baixa densidade de deslocamento, que indica uma estrutura ordenada com poucas imperfeições, as discordâncias estão distribuídas de forma homogênea, o que pode

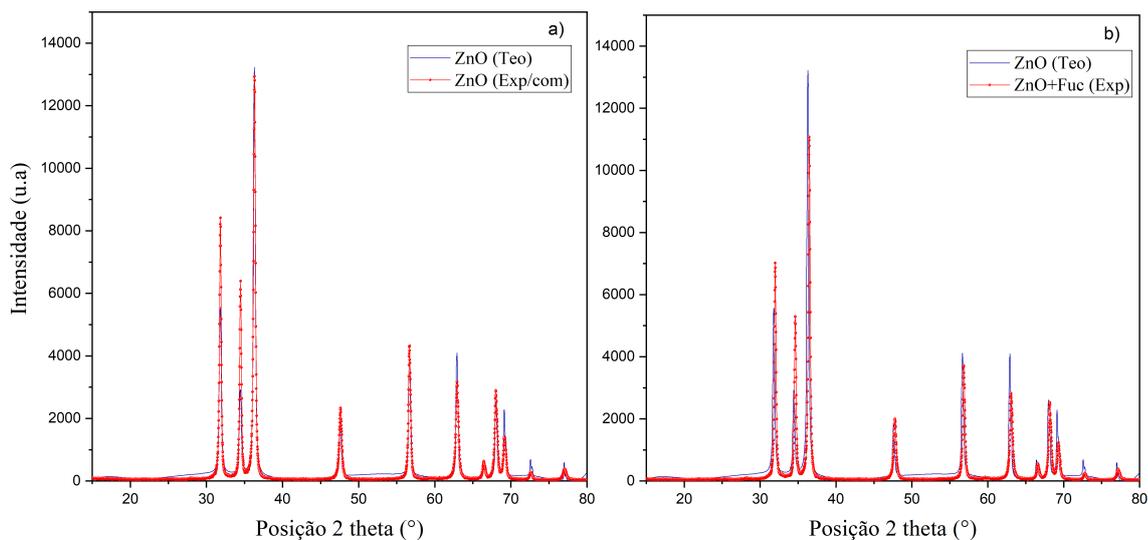
minimizar os efeitos das tensões.

Entretanto, a microdeformação é maior do que a densidade de deslocamento, o que implica que o material está sofrendo uma grande distorção estrutural, mesmo sem uma alta concentração de discordâncias. Isso pode ser explicado pelo fato de que as tensões internas podem estar afetando a rede cristalina de maneira mais sutil, mas ainda assim causando distorções significativas nas interações atômicas. Esse tipo de distorção estrutural pode influenciar diretamente as propriedades mecânicas, ópticas e eletrônicas do material, tornando-o potencialmente mais suscetível a variações de comportamento sob diferentes condições de uso (MISHRA; ACHARYA, 2020; HUANG; CHOI, 2007).

5.1.2.1 Refinamento teórico-experimental (etapa 2)

Como no caso anterior na etapa 1, a correspondência entre os difratogramas valida o modelo teórico e confirma a precisão do método experimental, fornecendo uma base confiável para futuras pesquisas. Além disso, o refinamento permite identificar variações causadas por fatores experimentais, como a qualidade das amostras, e revelar possíveis defeitos ou tensões no material (KLUNG; ALEXANDER, 1962).

Figura 43 Refinamento dos Difratogramas de raios-X teórico e experimental das amostras de óxido de zinco (etapa 2), a) ZnO; b) ZnO + C₆H₁₂O₅.



Fonte: elaborado pela própria autoria.

Amostras de óxido de zinco dopadas com fucose apresentam boa correspondência com o

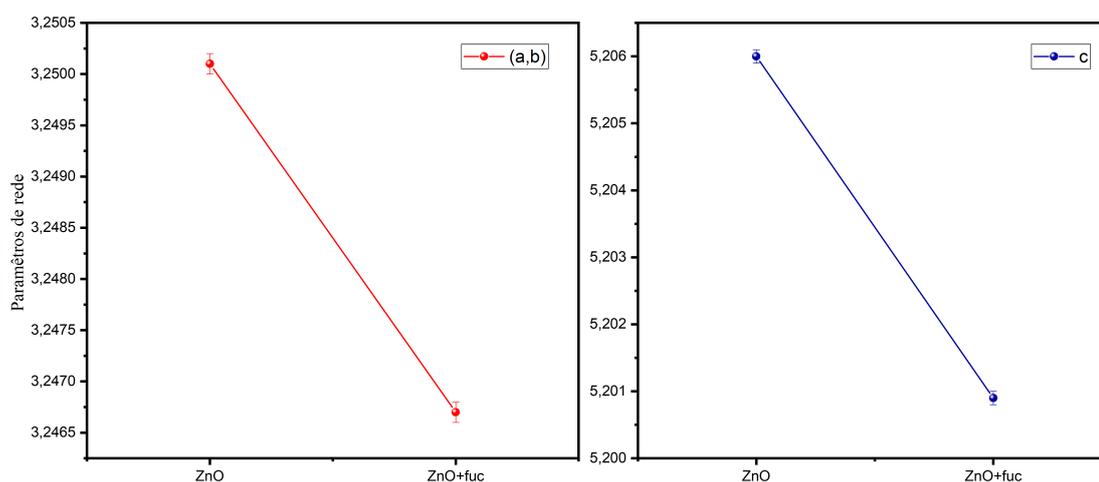
modelo teórico, indicando uma estrutura ordenada, confirmada por DRX. Por outro lado, em amostras com óxido de zinco e clorito de nióbio, a presença de múltiplas fases e as interações complexas entre os materiais dificultam o refinamento estrutural e complicam a análise de DRX.

5.1.2.2 Comparação dos parâmetros de rede

Os parâmetros de rede (figura 44) podem ser influenciados por fatores como pressão, temperatura, composição química e impurezas, afetando a estrutura cristalina e as propriedades dos materiais (KLUNG; ALEXANDER, 1962; JENKINS; SNYDER et al., 1996). No caso do óxido de zinco, a dopagem pode alterar o tamanho da célula unitária, pois os dopantes ocupam posições específicas na estrutura, modificando as propriedades eletrônicas e ópticas, como a mobilidade de carga e a eficiência em dispositivos (EHRHART, 1994).

Na estrutura hexagonal do óxido de zinco, os parâmetros de rede a e b são iguais, enquanto c pode variar dependendo das condições e materiais, refletindo alterações na estrutura cristalina e nas propriedades físicas, como densidade, rigidez e comportamento térmico.

Figura 44 Comparação dos parâmetros de rede das amostras preparadas.



Fonte: elaborado pela própria autoria.

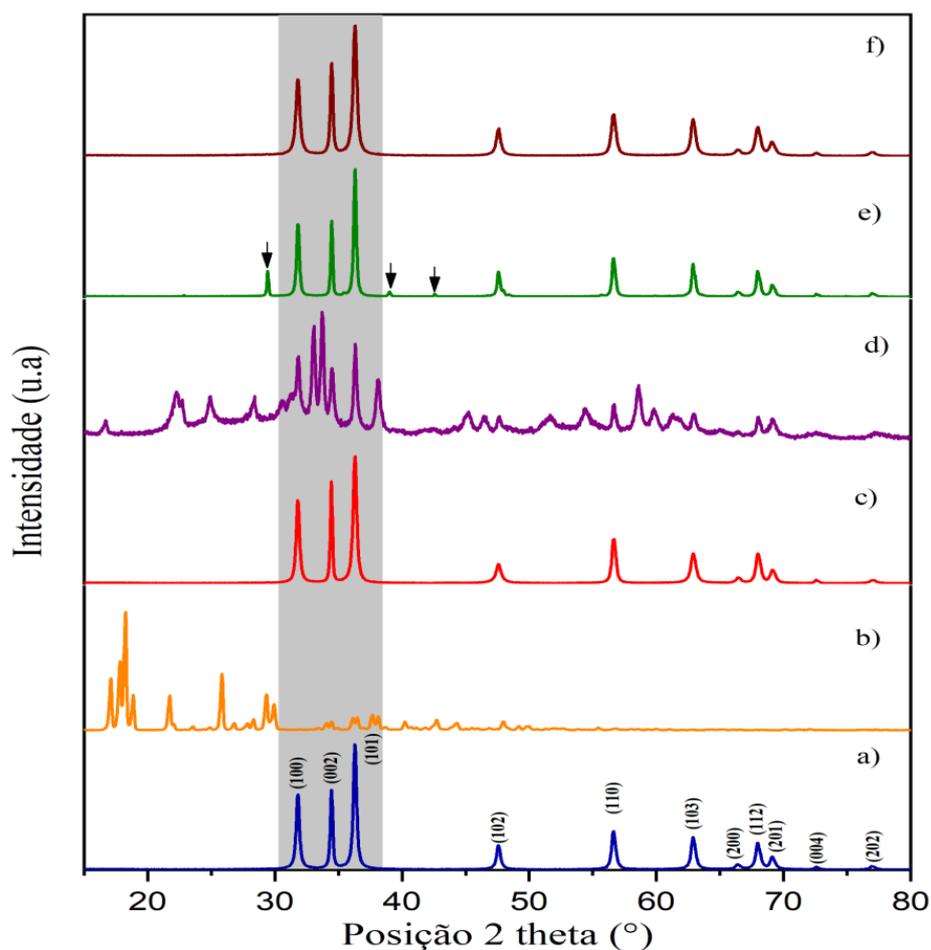
O tamanho dos parâmetros da rede diminui com a dopagem, como no óxido de zinco dopado com fucose, indicando que os íons da fucose são menores que os átomos substituídos, o que causa uma contração da célula unitária. Isso reduz a distância entre os átomos vizinhos

e afeta propriedades como elasticidade e densidade (SHANNON, 1976). A teoria do raio iônico explica que íons menores ocupam menos espaço na célula unitária, resultando em uma estrutura mais compacta (SCHWARTZ; COHEN, 2013).

5.1.3 Síntese de nanopartículas óxido de zinco dopado com nióbio e fucose (etapa 3)

Nesta etapa a figura 45, descreve os difractogramas, principalmente as amostras foram confeccionadas com óxido de zinco sintetizado, na figura 45b e 45 d, estes difractogramas compartilham as mesmas características da etapa 1 e 2.

Figura 45 Difratogramas de raios-X das amostras de óxido de zinco (etapa 3), a) ZnO; b) C₆H₁₂O₅; c) ZnO + C₆H₁₂O₅; d) NbCl₅; e) ZnO+NbCl₅ e f) ZnO+NbCl₅+C₆H₁₂O₅.



Fonte: elaborado pela própria autoria.

Agora, figura 45a são identificados 11 picos largos detectados em $2\theta = 31,82^\circ$; $34,51^\circ$; $36,31^\circ$; $47,62^\circ$; $56,66^\circ$; $62,95^\circ$; $66,44^\circ$; $67,98^\circ$; $69,10^\circ$; $72,56^\circ$ e $76,99^\circ$, que são atribuídos a (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) e (201) que harmonizaram com estrutura

hexagonal wurtzita de óxido de zinco (cartão JCPDS no. 067454) com grupo espacial cristalográfico $P6_3mc$ (KISI; ELCOMBE, 1989). Depois disso, não são observadas fases secundárias ou picos de impurezas em nenhum dos padrões, o que garante a transformação da solução em um material cristalino com certo grau de homogeneidade composicional.

Dado o fenômeno de dopagem, está bem estabelecido que induzem distorções de rede na estrutura cristalina, por exemplo, vagas, intersticiais, substituições e transformações estruturais locais (IKRAM et al., 2021). Na figura 45c a fucose não causa efeitos significativos no óxido de zinco. A figura 45e apresenta impurezas, os compostos **carboxílicos de zinco** são mostrados por dois picos (símbolos de setas pretas) (IKRAM et al., 2022).

Esses traços de zinco-carboxila podem surgir devido à reação dos precursores de Zn com outros compostos durante o processo de síntese (IKRAM et al., 2022). O carboxilato de zinco pode ser formado como uma impureza durante a síntese. Essas impurezas se originam principalmente da reação de materiais precursores, como nitrato de zinco ou sais de zinco, com ácidos carboxílicos e grupos carboxílicos (WU et al., 2013; IKRAM et al., 2022).

A intensidade dos picos de ZnO foi mantida ao adicionar os elementos na dopagem de Nb e fucose, o que implica que uma proporção maior de Nb e fucose, como mostramos, torna o ZnO cristalino e preserva sua estrutura hexagonal. Esse comportamento indica que a presença desses dopantes não causou a formação de fases secundárias; a exceção da impureza tratada anteriormente. Além disso, a manutenção da intensidade dos picos sugere que a introdução de Nb e fucose não interfere negativamente no crescimento cristalino do ZnO, permitindo que ele mantenha suas propriedades estruturais desejáveis.

Por fim, na figura 45f, apresenta a os picos característicos do óxido de zinco, com a mistura de todos os compostos químicos deste estudo, observando que não há impurezas que ficaram evidentes na figura 45e. Isso sugere que a síntese e o processo de dopagem foram bem-sucedidos, uma vez que o óxido de zinco, mais uma vez, dominou a amostra, garantindo que os compostos adicionados não afetaram negativamente a pureza do ZnO.

Na tabela 9, encontram-se as informações calculadas para cada uma das amostras, identificando os principais picos característicos do óxido de zinco, através da **fundamentação teórica, seção seção 3.9.2 Difração de raios-X (DRX)**, posição 2θ , valor largura total na metade do máximo (FWHM) e foram aplicadas as equações: a Lei de Bragg (equações 1 e 2) é utilizada para calcular o espaçamento interplanar (d) e o tamanho dos cristalitos (D) conforme a equação 3. Além disso, a técnica permite a determinação das microdeformações

(MD) (equação 4) e a densidade de deslocamento (DD) (equação 5). O tamanho do cristalito das amostras de ZnO variou de 26 a 37 nm, indicando uma variação significativa na dimensão dos grãos ao longo das amostras analisadas. Essa diferença pode ser atribuída a vários fatores, como a natureza da dopagem e as condições experimentais durante a mistura.

Tabela 9 Informações das amostras de óxido de zinco (etapa 3).

Amostra	Plano reticular	2 θ ($^{\circ}$)	d (\AA)	Valor FWHM	D (nm)	MD ($\mu\epsilon \times 10^{-3}$)	DD (deslocamentos/m ²)
1-ZnO	(1 0 0)	31.83	2.81	0.24	26	0,97	1.03
	(0 0 2)	34.44	2.60	0.16			
	(1 0 1)	36.28	2.48	0.24			
3-ZnO+Fuc	(1 0 0)	31.78	2.82	0.22	25,2	1,04	1.09
	(0 0 2)	34.43	2.60	0.14			
	(1 0 1)	36.27	2.48	0.24			
5-ZnO+NbCl ₅	(1 0 0)	31.80	2.81	0.20	37	0,56	0,57
	(0 0 2)	34.46	2.60	0.14			
	(1 0 1)	36.29	2.48	0.22			
6-ZnO+NbCl ₅ +Fuc	(1 0 0)	31.80	2.81	0.28	23,1	1,09	1,43
	(0 0 2)	34.45	2.60	0.20			
	(1 0 1)	36.29	2.48	0.28			

Fonte: elaborado pela própria autoria.

É possível observar que, para os três principais picos de difração (31° , 34° e 36°), o tamanho de grão tende a aumentar à medida que o óxido de zinco é dopado com diferentes substâncias. Essa tendência sugere que a dopagem influencia diretamente o crescimento dos cristais, favorecendo a formação de grãos maiores em comparação com o ZnO puro. No entanto, uma exceção notável é o caso do óxido de zinco dopado com cloreto de nióbio e fucose, que apresentou um tamanho de grão consideravelmente menor. Esse fenômeno pode ser explicado pela interação específica entre o cloreto de nióbio e a fucose, que pode ter retardado o crescimento dos cristais ou mesmo induzido uma maior concentração de defeitos cristalinos. Além disso, a microdeformação observada nessa amostra foi maior do que nas demais, o que sugere que a dopagem com essas substâncias causou uma distorção maior na estrutura cristalina do ZnO, dificultando o crescimento dos cristais. Essa maior microdeformação pode estar relacionada à presença de tensões internas no material, geradas pela incompatibilidade entre os dopantes e a estrutura do ZnO.

Como resultado, o tamanho de grão dessa amostra foi reduzido, mas, ao mesmo tempo, a

presença de defeitos pode ter contribuído para alterações nas propriedades eletrônicas e ópticas do material. Ao examinar detalhadamente os resultados de microdeformação nesta etapa, observamos que todos os materiais apresentam distorções em sua rede cristalina, indicando a presença de tensões internas significativas. Em relação à densidade das discordâncias, verificamos que ela é baixa em todas as amostras, o que sugere uma estrutura cristalina mais ordenada, com poucas imperfeições. No entanto, a microdeformação é maior que a densidade de discordâncias, o que indica que, apesar de a estrutura cristalina ser relativamente bem ordenada, o material sofre uma distorção estrutural considerável. Isso pode ser atribuído a tensões internas que afetam a rede cristalina, mesmo na ausência de uma alta densidade de discordâncias (MISHRA; ACHARYA, 2020; HUANG; CHOI, 2007).

5.1.3.1 Refinamento teórico-experimental (etapa 3)

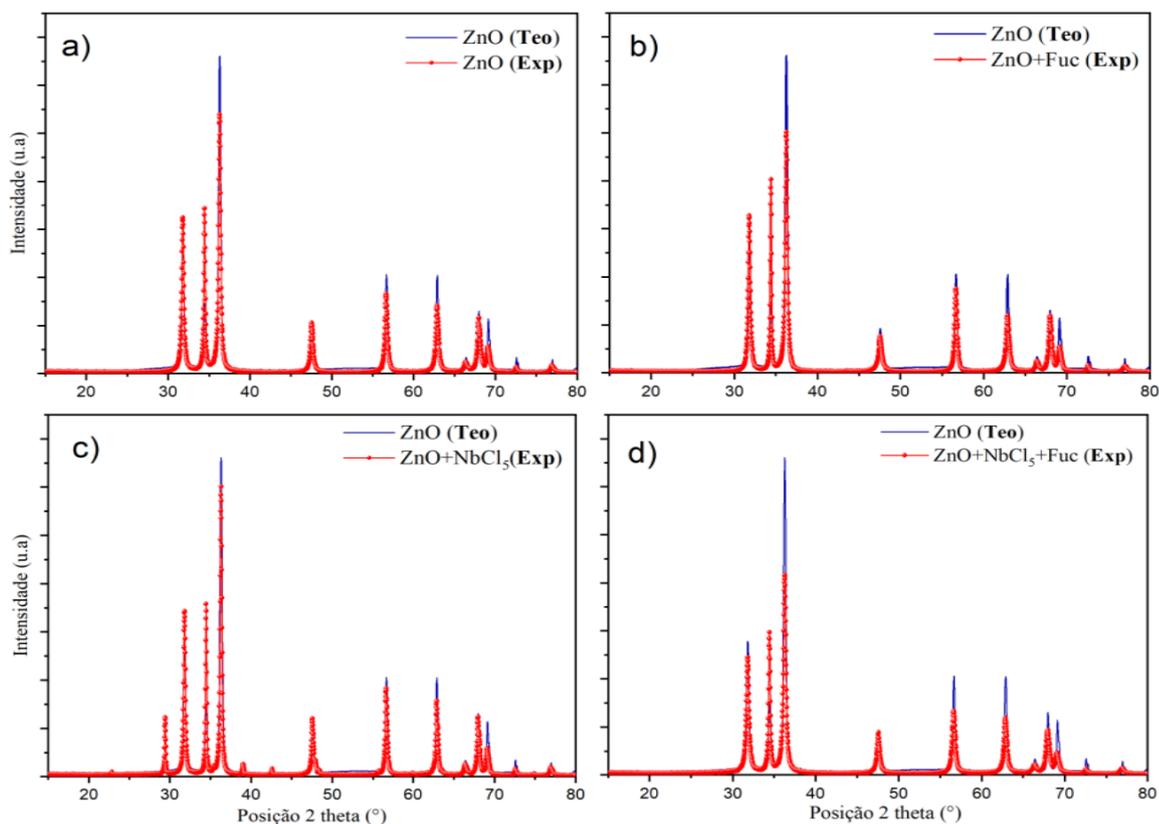
A boa coincidência entre os dois difractogramas não só reforça a validade do modelo teórico, como também atesta a precisão do método experimental empregado. Essa correlação positiva indica que o modelo utilizado é adequado para descrever o comportamento do material e que os dados experimentais são confiáveis, o que é crucial para uma compreensão mais profunda da estrutura do material analisado. Além disso, a consistência entre os resultados pode fornecer uma base sólida para futuras investigações e aprimoramentos no estudo dos materiais, especialmente em áreas como o design de novos materiais ou a otimização de processos de fabricação (KLUNG; ALEXANDER, 1962).

Esse refinamento também permite identificar pequenas discrepâncias que podem surgir devido a fatores experimentais, como a qualidade da amostra, as condições de medição ou limitações dos equipamentos utilizados. Tais discrepâncias podem fornecer insights valiosos sobre as limitações dos métodos de simulação ou sobre aspectos não considerados no modelo teórico. Por exemplo, picos de difração ligeiramente deslocados ou ampliados podem indicar a presença de defeitos estruturais ou tensões internas no material.

Esses detalhes são cruciais para um entendimento mais refinado da estrutura do material e para ajustes nos modelos teóricos, garantindo a melhoria contínua das técnicas de simulação e a precisão das análises estruturais (JENKINS; SNYDER et al., 1996). A refinamento entre um difratograma teórico (representado pelo gráfico azul) e um difratograma experimental (representado pelo gráfico de dispersão vermelho) permite avaliar a precisão e confiabilidade

dos modelos e métodos de simulação utilizados na previsão de padrões de difração, conforme ilustrado na figura 46.

Figura 46 Refinamento dos Difractogramas de raios-X teórico e experimental das amostras de óxido de zinco (etapa 3), a) ZnO; b) ZnO + C₆H₁₂O₅; c) ZnO+NbCl₅ e d) ZnO+NbCl₅+C₆H₁₂O₅.



Fonte: elaborado pela própria autoria.

As discrepâncias observadas podem ser devidas a uma variedade de fatores, como dopagem da amostra, imperfeições, tamanho do cristalito, tensões internas e condições experimentais, como resolução do instrumento e ângulo de incidência (WHITTIG; ALLARDICE, 1986; EPP, 2016). Conforme especificado na figura 45, a presença de picos no difratograma experimental que não são refletidos no teórico indica que se trata de uma impureza que se reflete nos compostos carboxílicos de zinco (figura 46c), porém em todos os difractogramas para comparação, os picos característicos de óxido de zinco são especificados (figura 46).

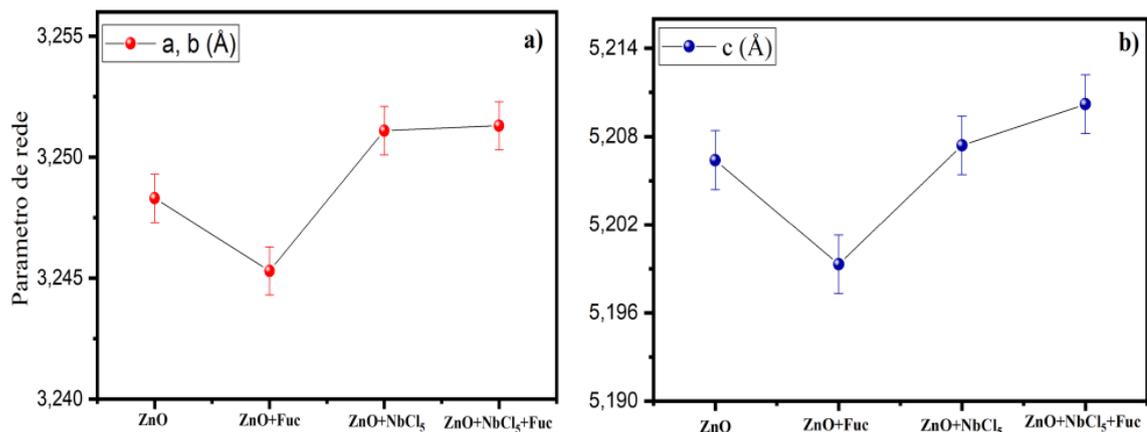
Além disso, como as amostras de óxido de zinco são dopadas com fucose (C₆H₁₂O₅) e cloreto de nióbio (NbCl₅), observa-se que a intensidade dos picos experimentais diminui em relação ao teórico, isso pode ser deduzido como um indício de efeitos como absorção do material, danos por radiação ou presença de heterogeneidades na amostra que afetam a quantidade de sinal registrado (EHRHART, 1994; JENKINS; SNYDER et al., 1996).

5.1.3.2 Comparação dos parâmetros de rede

Os parâmetros podem ser afetados por diversos fatores, como pressão, temperatura, composição química e a presença de impurezas ou defeitos estruturais (KLUNG; ALEXANDER, 1962; JENKINS; SNYDER et al., 1996). Em particular, no caso dos materiais semicondutores como o óxido de zinco, as impurezas introduzidas durante o processo de dopagem podem alterar o tamanho da célula unitária. Isso ocorre porque os dopantes podem ocupar posições específicas na estrutura cristalina, alterando o arranjo dos átomos e, conseqüentemente, as propriedades macroscópicas do material. Tais modificações no parâmetro de rede podem impactar as propriedades eletrônicas e ópticas do ZnO, como a mobilidade de carga, a eficiência em dispositivos fotovoltaicos ou a resposta em sensores, tornando a compreensão e controle desses parâmetros essencial para a engenharia de materiais semicondutores (EHRHART, 1994).

Os parâmetros de rede na figura 47 representam as dimensões da célula unitária na estrutura hexagonal do óxido de zinco. Nessa estrutura, os parâmetros de rede a e b são iguais, enquanto o parâmetro c é diferente, podendo variar significativamente entre diferentes materiais e condições. Essas variações refletem tanto a estrutura cristalina quanto as propriedades físicas do material, como sua densidade, rigidez e comportamento térmico.

Figura 47 Comparação dos parâmetros de rede das amostras preparadas.



Fonte: elaborado pela própria autoria.

Na tabela 10 pode-se observar que o tamanho dos parâmetros da rede muda à medida que as amostras são dopadas, o que indica que se estivermos dopando o óxido de zinco, na amostra de óxido de zinco dopada com fucose, é evidente uma diminuição nos parâmetros de

rede, isso indica que os íons da fucose são menores que os átomos que eles substituem na rede cristalina do óxido de zinco, o que causa uma contração da célula unitária. Essa redução no tamanho dos íons gera uma distância menor entre os átomos vizinhos e afeta propriedades físicas como elasticidade e densidade (SHANNON, 1976). A teoria do raio iônico explica que íons menores ocupam menos espaço na célula unitária, resultando em uma estrutura mais compacta (SCHWARTZ; COHEN, 2013).

Tabela 10 Parâmetros da rede e os respectivos raios iônicos das amostras.

Amostras	Parâmetros de rede		Radio iônico			
	a e b(Å) ± 0,002	c (Å) ± 0,002	Zn	O	Nb	Cl
ZnO	3,2483	5,2064	0,7	1,4	-	-
ZnO + Fuc	3,2453	5,1993	0,7	1,4	-	-
ZnO + NbCl ₅	3,2511	5,2074	0,7	1,4	0,6	1,81
ZnO + NbCl ₅ + Fuc	3,2513	5,2102	0,7	1,4	0,6	1,81

Fonte: elaborado pela própria autoria.

O cloro pode atuar como dopante, substituindo os átomos de oxigênio na rede cristalina ou se inserindo em sites intersticiais, o que gera distorções locais na estrutura e altera as propriedades eletrônicas e ópticas do material (SHANNON, 1976).

5.2 TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA DE RAIOS-X (EDS)

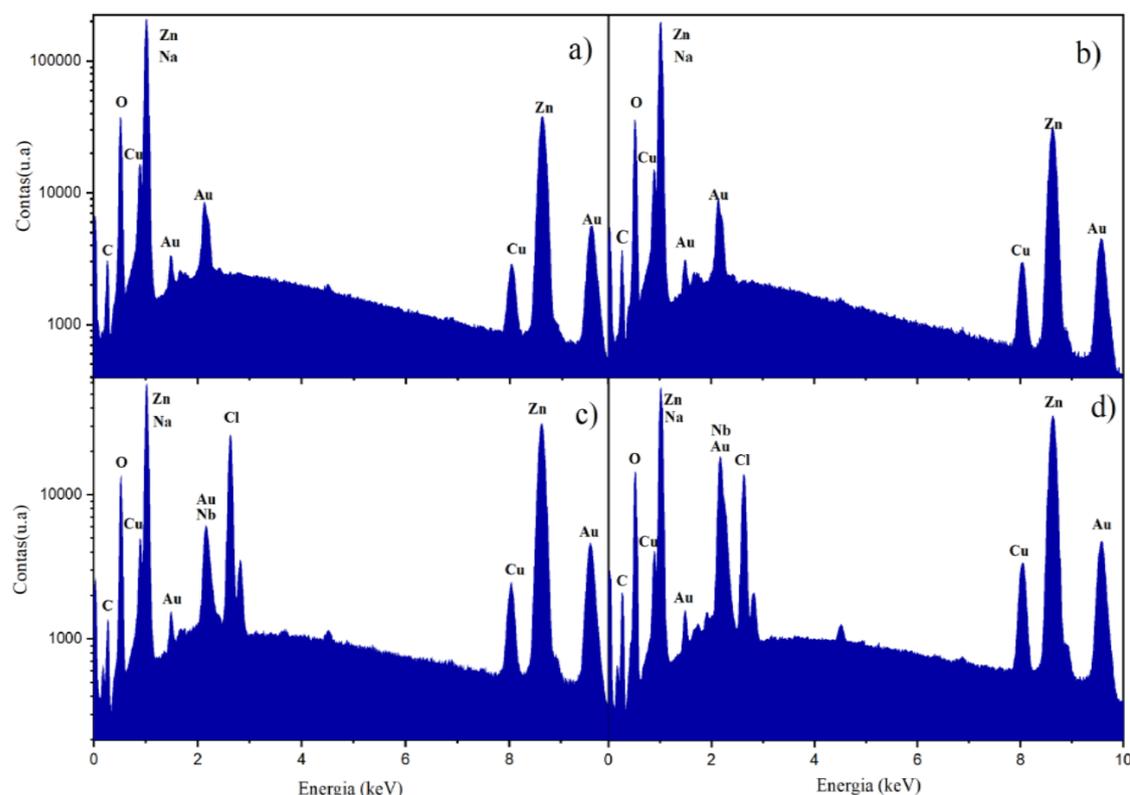
5.2.1 Nanopartículas comerciais de ZnO dopadas com nióbio e fucose (etapa 1)

No contexto de substâncias como o óxido de zinco (ZnO) e seus aditivos, a Espectroscopia de Dispersão de Energia ajuda a verificar a existência de certos componentes, como zinco, oxigênio, nióbio (Nb), fucose (C₆H₁₂O₅). Além disso, pode auxiliar na validação da dispersão desses constituintes na amostra, um elemento essencial para entender como os intercaladores alteram a arquitetura e as características químicas do material (MISHRA; ZACHARIAH; THOMAS, 2017; GOLDSTEIN et al., 2017).

Na figura 48, a presença de todos os elementos químicos estudados foi confirmada quantitativamente através dos percentuais em peso de cada elemento. Em todos os gráficos,

fica evidente a presença de zinco (Zn) e oxigênio (O). Os picos de Au (ouro) nos espectros aparecem devido à camada de ouro pulverizada no material para diminuir os efeitos de carga. Como hipótese, na figura 48a e 48c, há uma presença evidente de sódio, confirmada pela sobreposição com o pico do zinco, o que pode ser devido a uma possível contaminação durante o processo de fabricação do óxido de zinco.

Figura 48 Espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (etapa 1), a) ZnO; b) ZnO + C₆H₁₂O₅; c) ZnO+NbCl₅ e d) ZnO+NbCl₅+C₆H₁₂O₅.



Fonte: elaborado pela própria autoria.

Como hipótese, graças a estudos anteriores, pode-se inferir que a pesquisa e a origem do sódio podem ser influenciadas no momento do processo de fabricação do óxido de zinco, uma vez que podem ser utilizados reagentes como o hidróxido de sódio (NaOH) ou o carbonato de sódio (Na₂CO₃), que são utilizados em etapas de síntese, como coprecipitação ou calcinação do material, e permanecem presos no produto final (KORTOUNOVA et al., 2001; ANANTACHAISILP, 2015; KRZYWIECKI et al., 2015).

Outra hipótese é que em amostras que não contêm fucose (figura 48a e 48c), aparecem os picos característicos de carbono; esse elemento pode ser proveniente de impurezas orgânicas da produção ou de resíduos de combustível da combustão. Portanto, esses contaminantes não

devem alterar criticamente as características cruciais do ZnO, mas podem afetar certos usos, especialmente quando surge a necessidade de pureza excepcional (KORTOUNOVA et al., 2001). Além disso, as figuras 48b e 48d) a presença de carbono (C) só pode ser confirmada nas amostras contendo fucose ($C_6H_{12}O_5$).

Esses resultados são consistentes com a composição esperada para um material tipo cerâmico, embora a presença de impurezas possa exigir uma análise adicional para determinar sua origem. A tabela 11, representa a composição elementar em porcentagem de peso das amostras medidas na etapa 1 analisadas pela análise EDS. É garantido que os resultados da tabela levam a resultados conclusivos de que os nanomateriais de óxido de zinco realmente possuem os elementos químicos de interesse.

Tabela 11 Porcentagem de peso de elemento químico em cada amostra (etapa 1).

Elemento	1-ZnO Peso (%)	2-ZnO+ $C_6H_{12}O_5$ Peso (%)	3-ZnO+ NbCl ₅ Peso (%)	4-ZnO+ NbCl ₅ + $C_6H_{12}O_5$ Peso (%)
Zn	66,6 ±0,1	61 ±0,2	42,1 ±0,2	32,2 ±0,1
O	17,5 ±0,1	19,1 ±0,1	25,2 ±0,2	24,6 ±0,1
Na	7,2 ±0,1	7,7 ±0,2	8,1 ±0,2	6,1 ±0,1
C	5,8 ±0,1	8,3 ±0,2	10,6 ±0,3	14,4 ±0,2
Cu	2,9 ±0,1	3,8 ±0,1	2,1 ±0	2,8 ±0
Cl	-	-	9,4 ±0,1	4,3 ±0
Nb	-	-	2,4 ±0,1	10,5 ±0,1

Fonte: elaborado pela própria autoria.

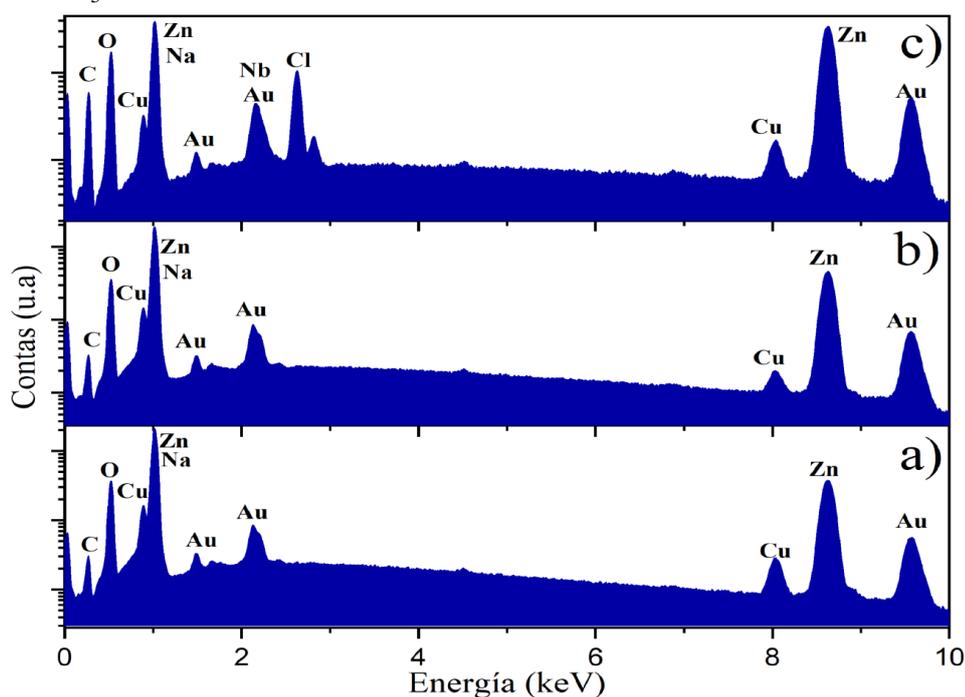
5.2.2 Nanopartículas comerciais de ZnO dopadas com nióbio (diluído em ácido acético) e fucose (etapa 2)

Na figura 49, a presença de todos os elementos químicos estudados foi confirmada quantitativamente através dos percentuais em peso de cada elemento. Em todos os gráficos, fica evidente a presença de zinco (Zn) e oxigênio (O), que são os elementos principais do óxido de zinco. Os picos de Au (ouro) nos espectros aparecem devido à camada de ouro pulverizada no material. Esta camada é aplicada para diminuir os efeitos de carga, um procedimento comum em técnicas de espectroscopia de raios-X, garantindo a boa qualidade das medições e evitando a acumulação de carga na amostra.

Assim como na etapa 1, a hipótese sugerida é a mesma nesta etapa, pois graças a estudos anteriores, pode-se inferir que a busca e origem do sódio podem ser influenciadas no momento

do processo de fabricação do óxido de zinco, uma vez que podem ser utilizados reagentes como o hidróxido de sódio (NaOH) ou o carbonato de sódio (Na_2CO_3), que são utilizados em etapas de síntese, como coprecipitação ou calcinação do material, e permanecem presos no produto final (KORTOUNOVA et al., 2001; ANANTACHAISILP, 2015; KRZYWIECKI et al., 2015).

Figura 49 Espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (etapa 2), a) ZnO; b) ZnO + $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$ e c) ZnO+ NbCl_5 .



Fonte: elaborado pela própria autoria.

A dificuldade em remover completamente esses contaminantes durante o processamento é bem documentada em outras investigações (KORTOUNOVA et al., 2001; ANANTACHAISILP, 2015; KRZYWIECKI et al., 2015). A presença de sódio no material pode influenciar suas propriedades, especialmente nas características ópticas e elétricas, tornando importante considerar essas impurezas ao analisar o comportamento do óxido de zinco em aplicações específicas. Como outra hipótese, o carbono poderia resultar de impurezas orgânicas da produção ou de restos de combustível da queima (PATRINOIU et al., 2016). Portanto, esses contaminantes não devem alterar criticamente as características cruciais do ZnO, mas podem afetar certos usos, especialmente quando surge a necessidade de pureza excepcional (KORTOUNOVA et al., 2001). Além disso, a presença de carbono (C) só pode ser confirmada nas amostras contendo fucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$) (Figuras 49b). Nas figuras 49a e 49c, o aparecimento

do único pico de carbono (C) em keV é uma hipótese atribuída à quantidade de carbono utilizada para reter as amostras no processo de fabricação.

Esses resultados são consistentes com a composição esperada para um material tipo cerâmico, embora a presença de impurezas possa exigir uma análise adicional para determinar sua origem. A tabela 12 representa a composição elementar em porcentagem de peso das amostras medidas na etapa 2, analisadas por espectroscopia de dispersão de energia (EDS). Os resultados apresentados na tabela fornecem evidências conclusivas de que os nanomateriais de óxido de zinco contêm os elementos químicos de interesse.

Tabela 12 Porcentagem de peso de elemento químico em cada amostra (etapa 2).

Elemento	1-ZnO Peso (%)	2-ZnO+ C₆H₁₂O₅ Peso (%)	3-ZnO+ NbCl₅ Peso (%)
Zn	66.6 ±0.1	71.3 ±0.1	34.7 ±0.1
O	17.5 ±0.1	15.4 ±0.1	27.4 ±0.1
Na	7.2 ±0.1	6.2 ±0.1	4.5 ±0.2
C	5.8 ±0.1	5.9 ±0.1	28.7 ±0.3
Cu	2.9 ±0.1	1.2 ±0	0.9 ±0
Cl	-	-	2.5 ±0.1
Nb	-	-	2.4 ±0.1

Fonte: elaborado pela própria autoria.

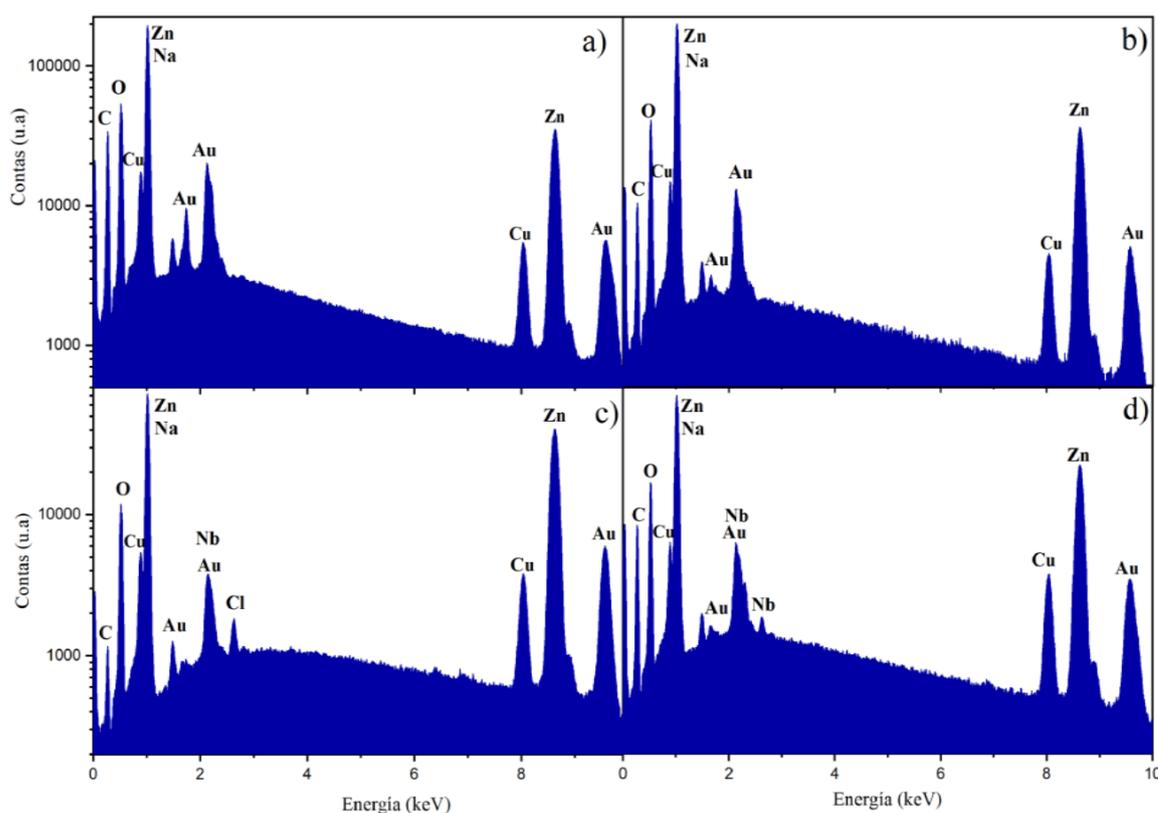
5.2.3 Síntese de nanopartículas óxido de zinco dopado com nióbio e fucose (etapa 3)

A presença dos elementos, como o nióbio (Nb) e a fucose, também pode ser observada nos espectros, confirmando a incorporação desses dopantes no material. O nióbio (Nb), especificamente, é um dopante de interesse em estudos de modulação da estruturais do ZnO, enquanto a fucose pode alterar a morfologia e as propriedades das nanopartículas. A análise EDS também permite avaliar a homogeneidade da distribuição desses elementos na amostra, essencial para entender o efeito dos dopantes sobre as características do material e a sua atividade fotocatalítica. Esses resultados reforçam a precisão da síntese e a eficácia dos dopantes utilizados no processo, indicando que a técnica EDS foi fundamental para confirmar a composição e o comportamento dos materiais sob estudo (MISHRA; ZACHARIAH; THOMAS, 2017; GOLDSTEIN et al., 2017).

Na figura 50, foi confirmada a presença de todos os elementos químicos estudados, através

dos percentuais em peso de cada elemento. Em todos os gráficos, é evidente a presença de zinco (Zn) e oxigênio (O), que são os componentes principais do óxido de zinco. Os picos de ouro (Au) nos espectros são originados pela camada de ouro pulverizada no material, que visa reduzir os efeitos de carga, um procedimento comum em técnicas de espectroscopia de raios-X para garantir a qualidade das medições, minimizando a acumulação de carga na superfície da amostra. O pico de sódio (Na) observado nos espectros provém do NaOH utilizado durante a síntese do óxido de zinco, com o objetivo de manter um pH básico durante o processo (IKRAM et al., 2021).

Figura 50 Espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (etapa 3), a) ZnO; b) ZnO + C₆H₁₂O₅; c) ZnO+NbCl₅ e d) ZnO+NbCl₅+C₆H₁₂O₅



Fonte: elaborado pela própria autoria.

No entanto, a presença de sódio (Na) na amostra não pode ser claramente determinada devido à sobreposição do pico de sódio com o pico de zinco (Zn), dificultando a quantificação precisa de Na. Isso é comum em análises de materiais complexos, onde picos de elementos em concentrações semelhantes podem se sobrepor, tornando a interpretação dos espectros mais desafiadora. Além disso, a presença de carbono (C) foi confirmada nas amostras contendo fucose (C₆H₁₂O₅), um composto orgânico que pode estar presente devido à dopagem ou

ao uso de fucose durante o processo de preparação das amostras. Esse pico é visível nas figuras 50b e 50d, evidenciando a incorporação de carbono na estrutura do óxido de zinco. A presença de carbono pode ter implicações nas propriedades estruturais e eletrônicas do material, especialmente se o carbono se liga de maneira intercalada ou superficial aos cristais de ZnO, o que pode influenciar as propriedades ópticas e de condução do material.

Esses resultados são consistentes com a composição esperada para um material tipo cerâmico, embora a presença de impurezas possa sugerir a necessidade de uma análise mais detalhada para identificar sua origem. A tabela 13 representa a composição elementar em porcentagem de peso das amostras medidas na etapa 3, analisadas por espectroscopia de dispersão de energia (EDS). Os resultados apresentados na tabela indicam que os nanomateriais de óxido de zinco contêm os elementos principais, como zinco (Zn) e oxigênio (O), conforme esperado. No entanto, a presença de outros elementos, como sódio (Na) e carbono (C), pode estar relacionada a interferências do processo de síntese ou até mesmo à contaminação durante o manuseio das amostras.

Tabela 13 Porcentagem de peso de elemento químico em cada amostra (etapa 3).

Elemento	1-ZnO Peso (%)	2-ZnO+ C₆H₁₂O₅ Peso (%)	3-ZnO+ NbCl₅ Peso (%)	4-ZnO+ NbCl₅+ C₆H₁₂O₅ Peso (%)
Zn	37,7 ±0,1	51,8 ±0,2	56,9 ±0,2	25,3 ±0,1
O	20,4 ±0,1	17,7 ±0,1	19,5 ±0,1	28,9 ±0,2
Na	4,9 ±0,1	7,1 ±0,2	10 ±0,2	8,3 ±0,1
C	33,6 ±0,1	18,5 ±0,2	8,1 ±0,3	34,1 ±0,2
Cu	3,9 ±0	4,9 ±0,1	3,8 ±0	3,1 ±0
Cl	-	-	0,4 ±0	0,4 ±0
Nb	-	-	1,3 ±0,1	0,6 ±0,1

Fonte: elaborado pela própria autoria.

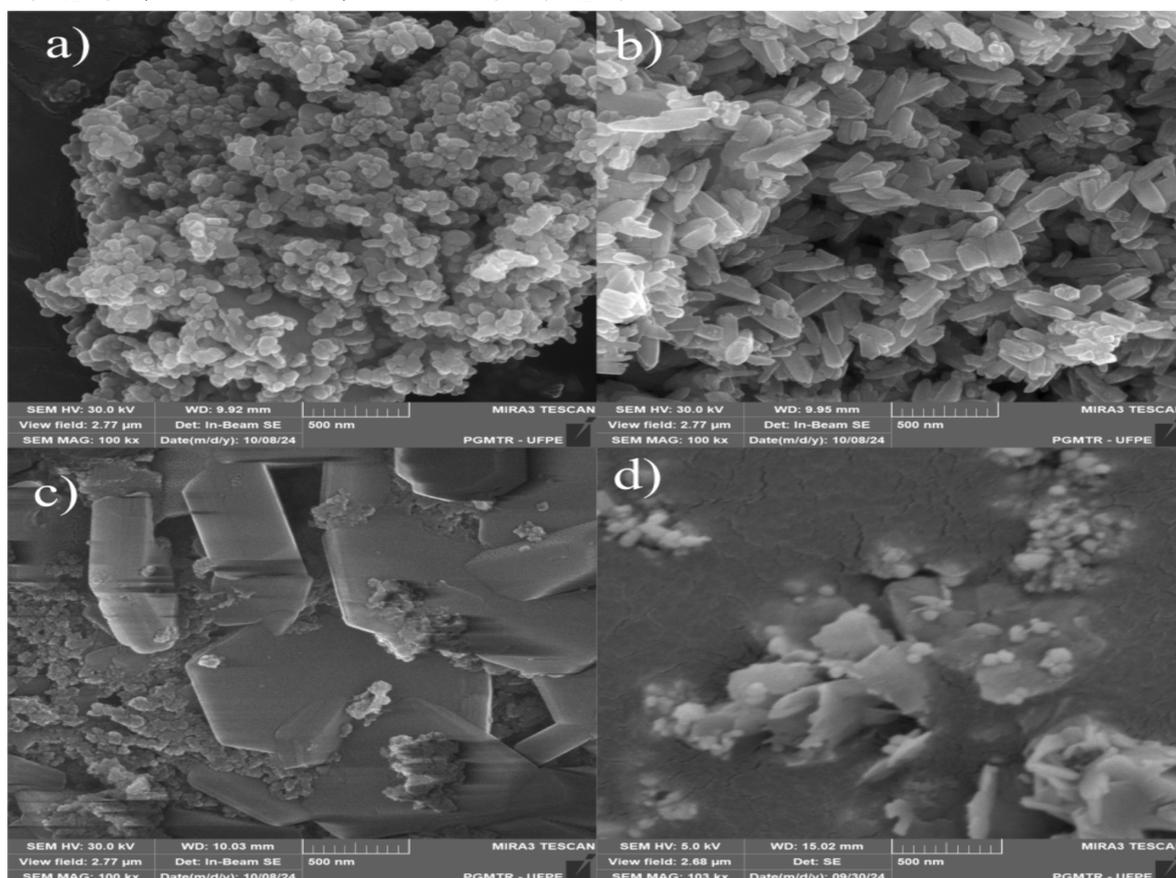
O sódio pode ter se originado de reagentes como NaOH ou Na₂CO₃ usados para ajustar o pH durante a síntese, ou de impurezas desses reagentes. Da mesma forma, o carbono presente nas amostras com fucose (C₆H₁₂O₅) pode ter sido introduzido por interações com o composto durante o processo de dopagem. Essas impurezas podem afetar as propriedades estruturais e eletrônicas do óxido de zinco, alterando seu comportamento em aplicações específicas. A interação entre os dopantes e o material base pode modificar suas propriedades elétricas ou ópticas, impactando seu desempenho em diversas aplicações.

5.3 TÉCNICA DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

5.3.1 Nanopartículas comerciais de ZnO dopadas com nióbio e fucose (etapa 1)

Na figura 51a, obtida por microscopia eletrônica de varredura, observa-se uma estrutura predominante composta por formas arredondadas, representando partículas individuais de tamanho relativamente uniforme, variando entre 20 e 50 nm. Esses dados confirmam as informações apresentadas na tabela 7, reforçando a consistência dos resultados.

Figura 51 Micrografias eletrônicas de varredura com ampliação de 100X (etapa 1), a) ZnO; b) ZnO + C₆H₁₂O₅; c) ZnO+NbCl₅ e d) ZnO+NbCl₅+C₆H₁₂O₅.



Fonte: elaborado pela própria autoria.

As partículas estão dispersas de forma irregular na superfície, sem seguir um padrão de agrupamento claro. Essa distribuição não homogênea pode indicar flutuações nas condições de síntese, como a taxa de deposição ou a dinâmica de crescimento das partículas, afetando diretamente as propriedades finais do material (COLARUSSO, 2020). Na figura 51b, observa-

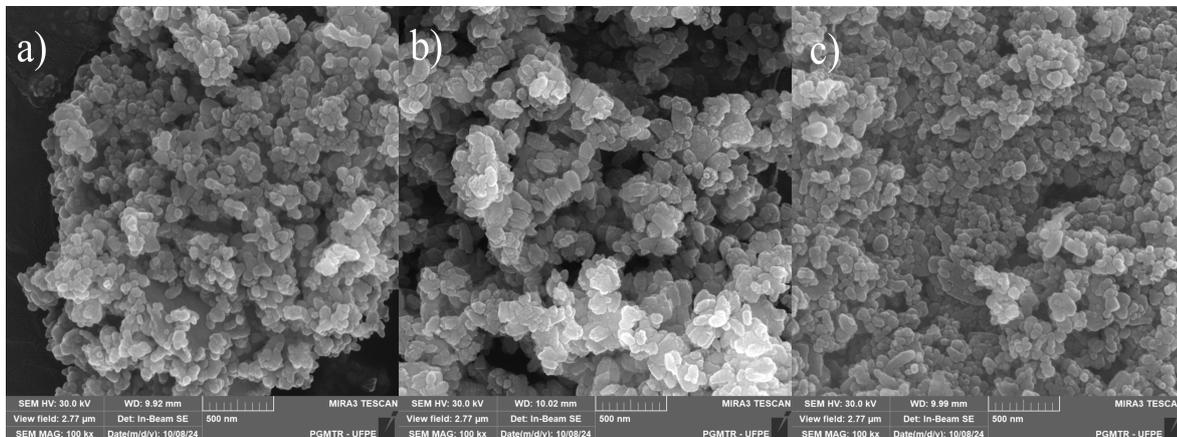
se uma superfície composta por uma mistura de pequenas partículas retangulares, com uma aparência que lembra grãos de arroz, que estão distribuídas de maneira dispersa, mas com áreas de concentração mais intensa. Essas partículas possuem um comprimento médio de 50 nm, o que é corroborado pelo tamanho de grão apresentado na Tabela 7, com base nos dados de difração de raios-X. A dispersão dessas partículas e a presença de regiões com maior densidade podem estar associadas a processos de nucleação e crescimento que não ocorreram de forma homogênea durante a síntese, resultando em diferentes morfologias.

Nas figuras 51c e 51d, observam-se partículas que não são individuais, mas formam estruturas maiores, lembrando placas, rodeadas por partículas menores de formato circular. Esse arranjo pode ser indicativo de um processo de aglomeração ou crescimento preferencial de certas partículas, levando à formação dessas placas maiores, enquanto as partículas menores podem ter sido geradas como subprodutos do processo ou por aglomeração de partículas menores em áreas específicas da amostra.

5.3.2 Nanopartículas comerciais de ZnO dopadas com nióbio (diluído em ácido acético) e fucose (etapa 2)

As figuras 52a, 52b e 52c, nas imagens de microscopia eletrônica de varredura, mostram uma estrutura predominante de formas arredondadas, que correspondem a partículas individuais.

Figura 52 Micrografias eletrônicas de varredura com ampliação de 100X (etapa 2), a) ZnO; b) ZnO + C₆H₁₂O₅ e c) ZnO+NbCl₅.



Fonte: elaborado pela própria autoria.

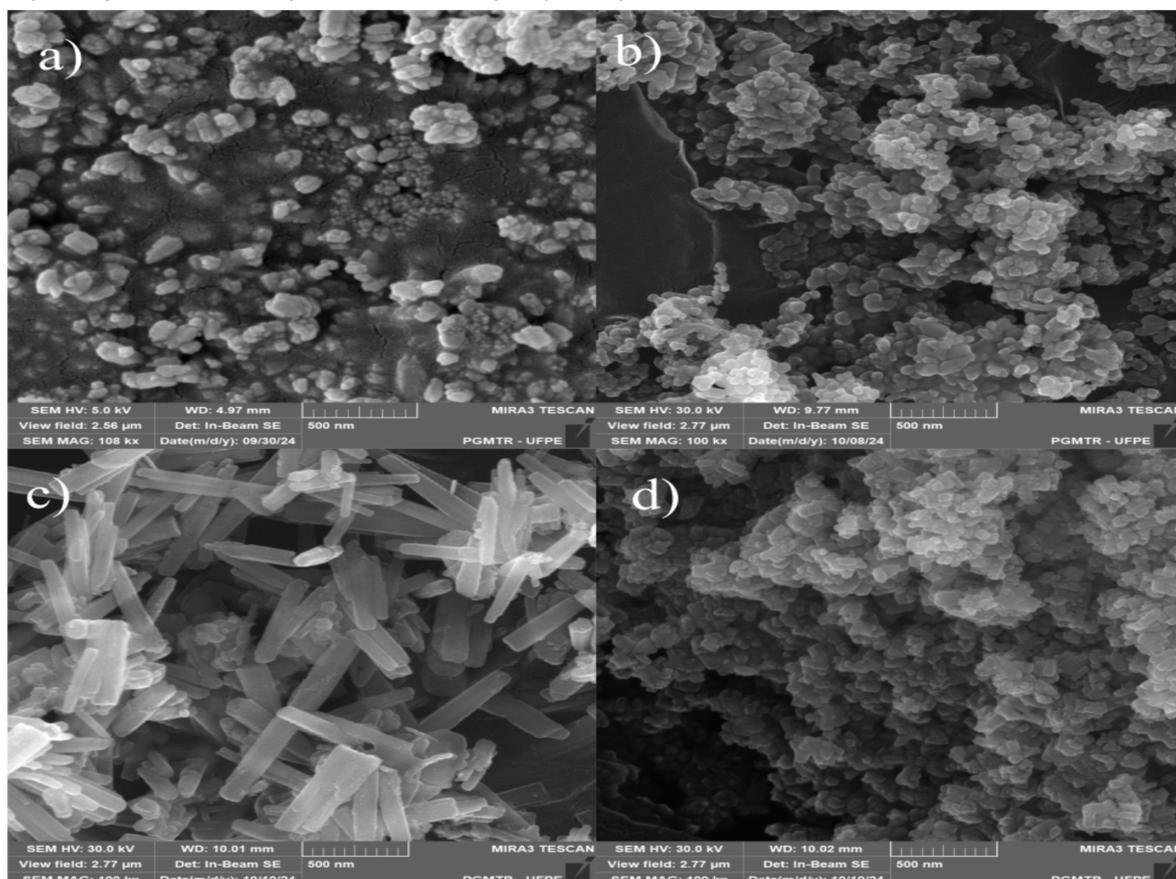
Essas partículas possuem tamanho uniforme, variando entre 20 e 60 nm, o que corrobora

as informações da tabela 8, e estão dispersas de maneira irregular, sem um padrão de agrupamento claro. No entanto, em certas áreas da superfície, observa-se uma maior densidade de partículas, formando regiões que parecem mais opacas em comparação com áreas mais claras. A distribuição não homogênea das partículas pode indicar uma variação na deposição do material durante o processo de fabricação (COLARUSSO, 2020). Embora nas figuras 52b e 52c algumas formas estejam ligeiramente modificadas, enquanto outras mantêm o formato circular descrito anteriormente.

5.3.3 Síntese de nanopartículas oxido de zinco dopado com nióbio e fucose (etapa 3)

Na figura 53a, observa-se uma estrutura predominante composta por partículas arredondadas, na maioria das amostras tem dimensões uniformes variando entre 20 e 50 nm, o que está em conformidade com os dados apresentados na tabela 9.

Figura 53 Micrografias eletrônicas de varredura com ampliação de 100X (etapa 3), a) ZnO; b) ZnO + C₆H₁₂O₅; c) ZnO+NbCl₅ e d) ZnO+NbCl₅+C₆H₁₂O₅.



Fonte: elaborado pela própria autoria.

Contudo, as partículas estão dispersas de maneira irregular, sem um padrão de agrupamento claro. Essa dispersão não homogênea pode ser resultado de fatores variáveis no processo de fabricação, como a concentração dos reagentes ou a temperatura utilizada durante a síntese, que influenciam a distribuição das partículas (COLARUSSO, 2020). A figura 11c apresenta as superfícies lisas dos nanobastões de ZnO dopados com Nb (MONKS, 2022). O crescimento desses nanobastões seguiu preferencialmente o mecanismo de amadurecimento de Ostwald, que, em geral, favorece a formação de estruturas com superfícies lisas, homogêneas e regulares (PACHOLSKI; KORNOWSKI; WELLER, 2002; CAO et al., 2006; CHEN et al., 2016; TOKUMOTO et al., 2003).

Nas figuras 53b e 53d, é possível observar que as amostras de nanopartículas apresentam uma aparência aveludada, pode ser devido à fucana, sugerindo que, além da dispersão irregular, as partículas podem ter interações superficiais que promovem uma estrutura mais suave e menos ordenada. Esse tipo de morfologia pode ser um reflexo de um processo de crescimento ou aglomeração não homogêneo, o que, por sua vez, pode influenciar as propriedades finais do material.

Nas imagens, observa-se uma distribuição não homogênea das partículas, com algumas áreas exibindo maior densidade, resultando em zonas mais opacas, enquanto outras regiões são mais claras, devido à menor concentração de partículas. Essa variação na densidade pode indicar possíveis flutuações no processo de deposição ou nas condições de síntese, como variações na taxa de resfriamento ou na intensidade da agitação (NGUYEN; NGUYEN, 2020; ZHANG et al., 2012; AHMAD et al., 2019). Regiões mais densas podem ser atribuídas a aglomerações locais ou a um processo de nucleação mais rápido em áreas específicas, o que já foi observado em outros materiais nanoparticulados (THANH; MACLEAN; MAHIDDINE, 2014). Por outro lado, as regiões mais claras podem sugerir uma dispersão mais eficiente ou uma distribuição desigual do material durante a síntese, conforme evidenciado em estudos sobre a preparação de nanopartículas de óxido metálico (SINGH et al., 2018).

A heterogeneidade observada na distribuição das partículas pode ser uma indicação de que a deposição não foi completamente uniforme, o que, por sua vez, pode afetar a formação das nanopartículas e suas propriedades estruturais (LU, 2012). Essa variação nas concentrações de partículas poderia influenciar características essenciais do material, como a área superficial, um parâmetro crucial para aplicações como catalisadores ou sensores (CUENYA, 2010). Dessa forma, a compreensão dos mecanismos por trás dessa distribuição desigual e como as

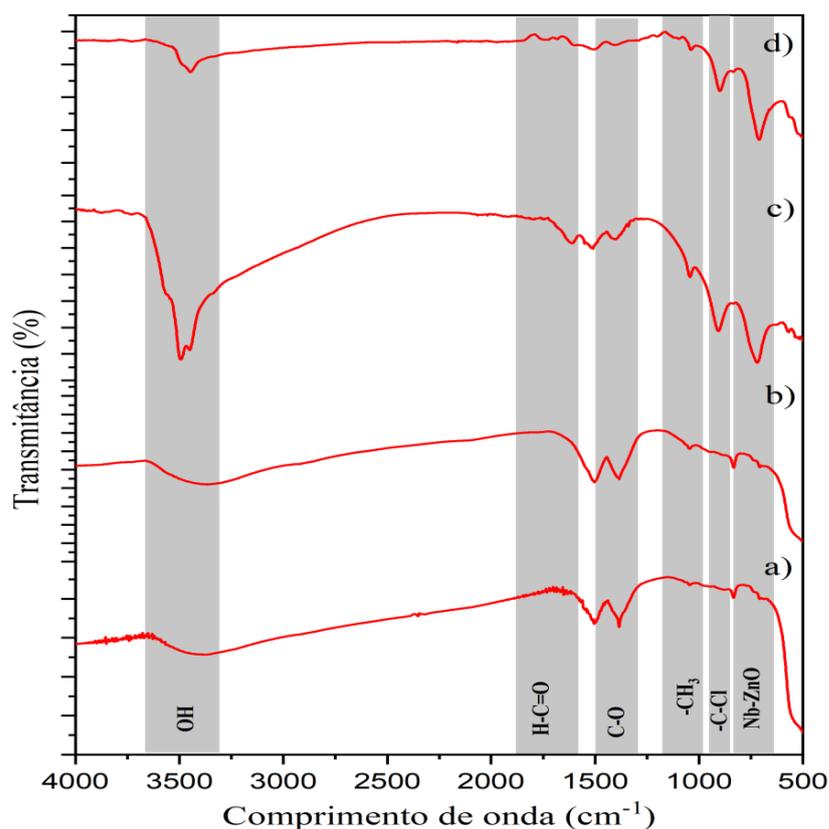
condições de síntese podem impactá-la é importante para otimizar o processo e, potencialmente, melhorar as propriedades finais do material, um aspecto que merece investigação mais aprofundada (SHENASHEN; EL-SAFTY; ELSHEHY, 2014).

5.4 TÉCNICA ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR)

5.4.1 Nanopartículas comerciais de ZnO dopadas com nióbio e fucose (etapa 1)

Nas figuras 54c e 54d, observa-se um pico intenso aproximadamente em 3355 cm^{-1} , que está associado ao modo de estiramento O-H dos grupos hidroxila.

Figura 54 Espectros de FTIR para a etapa 1, com seus grupos funcionais das amostras; a) ZnO; b) ZnO + C₆H₁₂O₅; c) ZnO+NbCl₅ e d) ZnO+NbCl₅+C₆H₁₂O₅.



Fonte: elaborado pela própria autoria.

Este pico é característico de compostos que retêm umidade, como o hidróxido de zinco (Zn(OH)₂), que possui a capacidade de adsorver água da atmosfera (MABAYOJE; SEREDYCH; BANDOSZ, 2013; VINES et al., 2014). A presença desse pico sugere que o

material contém uma quantidade considerável de água adsorvida em sua superfície, o que pode influenciar suas propriedades físicas e químicas, como a estabilidade e a reatividade (HIEMSTRA; RIEMSDIJK, 2006). Esse comportamento é frequentemente observado em compostos hidroxilados, que mantêm uma interação constante com a umidade ambiente (DOYLE et al., 2013; BLESÁ et al., 2000). A interação entre a umidade e a superfície de materiais hidroxilados pode modificar a reatividade, afetando processos como a corrosão ou a adsorção de outros compostos químicos (WINIARSKI et al., 2018).

Além disso, bandas de absorção localizadas na faixa entre 1000 e 1700 cm^{-1} foram atribuídas a traços orgânicos, provavelmente provenientes de contaminantes ou resíduos de produtos utilizados na síntese do material (BOERIO; BOERIO; BOZIAN, 1988). Essas bandas indicam a presença de grupos funcionais orgânicos na superfície das amostras, o que pode ter implicações no comportamento químico e nas interações superficiais do material. A presença de tais grupos pode afetar as propriedades de superfície, como a adsorção de outras moléculas ou a interação com catalisadores e substratos em aplicações tecnológicas (NEOUZE; SCHUBERT, 2008).

O modo de estiramento Zn-O, que aparece como um pico característico na região de 400 a 900 cm^{-1} , está relacionado à vibração da ligação entre o zinco e o oxigênio, um indicativo crucial da estrutura do ZnO (JAN et al., 2020). Esse pico fornece informações valiosas sobre a integridade da estrutura cristalina do ZnO e sua estabilidade sob diferentes condições ambientais (JAN et al., 2020). A intensidade e a posição exata desse pico podem estar sujeitas a alterações devido a fatores como dopagem ou a presença de defeitos na rede cristalina.

As bandas IR detectadas nas regiões de 835 e 624 cm^{-1} foram atribuídas aos modos vibracionais característicos da estrutura Nb-ZnO, evidenciando a integração do nióbio (Nb) na rede cristalina do ZnO. Essas bandas confirmam a modificação estrutural resultante da adição de nióbio, sugerindo uma alteração nas propriedades eletrônicas e cristalinas do material, o que pode impactar suas aplicações, especialmente em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos (NAZ et al., 2018).

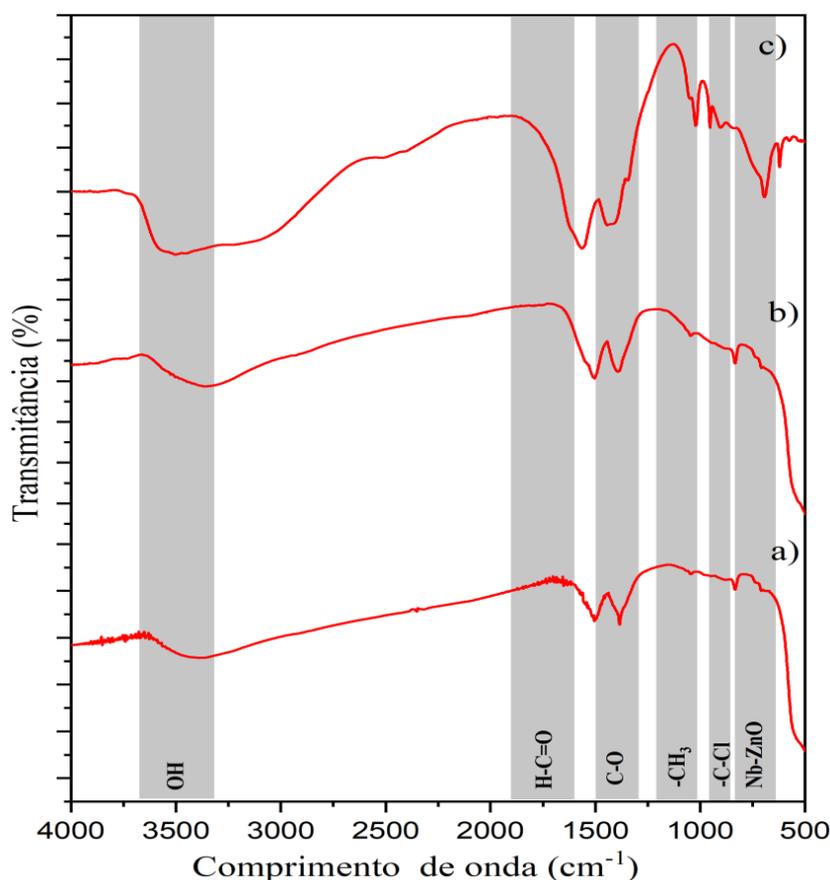
Por fim, os picos observados em 1630 cm^{-1} e 1380 cm^{-1} estão associados ao alongamento das ligações C-O, típicas de compostos orgânicos contendo grupos carboxilato ou álcoois. Esses picos indicam a presença de grupos orgânicos residuais na superfície das amostras, o que pode ser resultado de contaminantes ou de etapas intermediárias durante a síntese. A presença desses grupos orgânicos pode afetar o comportamento das nanopartículas em termos

de interações com outras substâncias e influenciar as propriedades de superfície do material, como sua capacidade de adsorção ou sua reatividade química (SUNDAR; PREMA et al., 2014; ALIAS; ISMAIL; MOHAMAD, 2010).

5.4.2 Nanopartículas comerciais de ZnO dopadas com nióbio (diluído em ácido acético) e fucose (etapa 2)

Na figura 55, observa-se um pico intenso em $\sim 3355 \text{ cm}^{-1}$, associado ao modo de estiramento O-H dos grupos hidroxila, devido ao fato de o hidróxido de zinco preservar alguma água adsorvida em sua superfície, o que é característico de materiais hidrofílicos ou com alta afinidade à umidade (DOYLE et al., 2013; BLESÁ et al., 2000).

Figura 55 Espectros de FTIR para a etapa 2, com seus grupos funcionais das amostras; a) ZnO; b) ZnO + C₆H₁₂O₅ e c) ZnO+NbCl₅.



Fonte: elaborado pela própria autoria.

Além disso, há uma banda na região próxima a 3000 cm^{-1} , que pode estar associada à vibração CH em alcenos ou compostos aromáticos, sugerindo a presença de grupos orgânicos

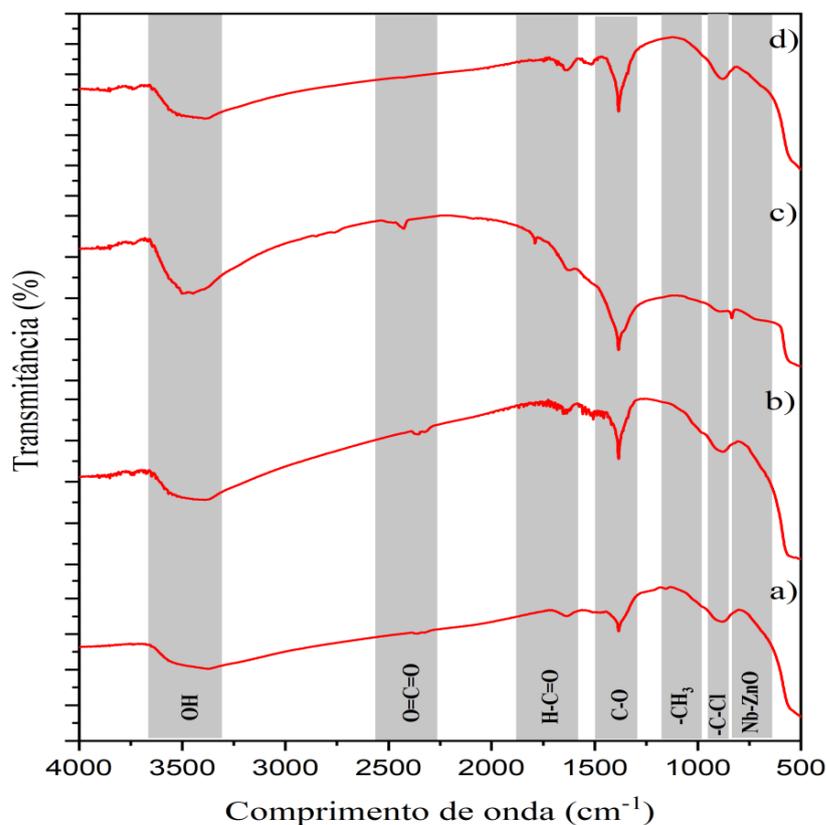
na superfície das amostras, possivelmente provenientes de contaminantes ou de aditivos usados no processo de síntese.

Outras bandas, que aparecem entre 1000 e 1700 cm^{-1} , foram atribuídas a traços orgânicos (resíduos), refletindo a presença de grupos funcionais como álcoois ou compostos contendo ligações $\text{C}=\text{O}$. O modo de estiramento $\text{Zn}-\text{O}$ é representado por um pico característico que varia de 400 a 900 cm^{-1} (JAN et al., 2020), o que é indicativo da vibração da ligação entre o zinco e o oxigênio, fundamental para a estrutura do óxido de zinco (ZnO). As bandas IR detectadas em 835 e 624 cm^{-1} foram atribuídas aos modos vibracionais da estrutura $\text{Nb}-\text{ZnO}$, demonstrando a integração do Nb na rede cristalina do ZnO (NAZ et al., 2018), o que confirma a modificação estrutural do ZnO com a adição de nióbio. Finalmente, os picos em 1630 cm^{-1} e 1380 cm^{-1} estão associados ao alongamento de $\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}-\text{O}$, respectivamente (SUNDAR; PREMA et al., 2014; ALIAS; ISMAIL; MOHAMAD, 2010), indicando a presença de grupos orgânicos, possivelmente de resíduos de compostos usados durante a síntese.

5.4.3 Síntese de nanopartículas óxido de zinco dopado com nióbio e fucose (etapa 3)

As amostras de ZnO dopadas com Nb e fucose exibem características vibracionais distintas, refletindo as interações entre a fucose e a superfície do ZnO . Na Figura 56, são observados dois picos intensos localizados em 1572 e 1443 cm^{-1} , que podem ser atribuídos aos modos de vibração de estiramento simétrico e assimétrico do grupo $\text{ACH}_3\text{-COO}$, respectivamente. Esses picos indicam uma interação significativa entre os grupos carboxilato da fucose e a superfície do ZnO dopado com Nb. Tal comportamento é esperado, uma vez que a fucose, sendo um açúcar, pode formar grupos carboxilato que interagem com a superfície do ZnO , favorecendo a modificação das propriedades estruturais e funcionais do material. A presença dessas vibrações sugere que a fucose não apenas se adsorve à superfície do ZnO , mas também participa ativamente nas interações químicas com o material, o que pode influenciar suas propriedades ópticas e elétricas. Outras bandas presentes entre 1000 e 1700 cm^{-1} foram atribuídas a vestígios orgânicos, possivelmente remanescentes do processo de síntese ou decorrentes de contaminantes ambientais que possam ter se incorporado durante a preparação das amostras. Tais bandas podem indicar a presença de grupos funcionais orgânicos que não foram completamente removidos durante a síntese, sugerindo que a superfície das amostras pode ter resíduos de compostos orgânicos.

Figura 56 Espectros de FTIR para a etapa 3, com seus grupos funcionais das amostras; a) ZnO; b) ZnO + C₆H₁₂O₅; c) ZnO+NbCl₅ e d) ZnO+NbCl₅+C₆H₁₂O₅.



Fonte: elaborado pela própria autoria.

As bandas IR detectadas em 835 e 624 cm^{-1} estão associadas aos modos vibracionais característicos da estrutura Nb-ZnO, o que confirma a integração do nióbio na rede cristalina do ZnO. Isso é indicativo de que o nióbio foi eficazmente incorporado na estrutura do ZnO, levando a uma modificação estrutural significativa, conforme relatado por Naz et al. (2018) (NAZ et al., 2018).

Além disso, os picos observados em 1630 cm^{-1} e 1380 cm^{-1} são atribuídos ao alongamento das ligações C–O, características de compostos orgânicos com grupos carboxilato ou álcoois. Esses picos confirmam a presença de grupos funcionais orgânicos na superfície das amostras, o que sugere que a superfície do material é rica em interações orgânicas, possivelmente devido à presença de resíduos da fucose ou outros reagentes usados na síntese (SUNDAR; PREMA et al., 2014; ALIAS; ISMAIL; MOHAMAD, 2010). Por fim, a presença de picos de absorção em torno de 2353 cm^{-1} , na região 2, está associada à vibração O–C–O do CO₂, o que é comum em espectros FTIR de materiais expostos ao ar. Isso reflete a absorção de CO₂ do ambiente durante a análise, o que é frequentemente observado em

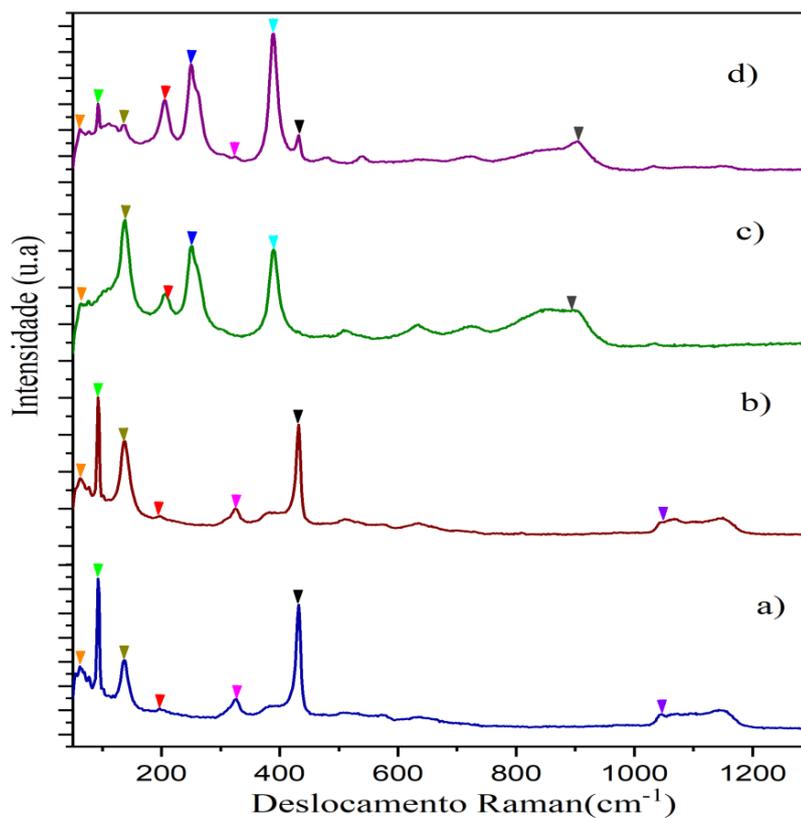
espectros de amostras expostas ao ar por longos períodos (SUNDAR; PREMA et al., 2014; ALIAS; ISMAIL; MOHAMAD, 2010; CHITHRA; SATHYA; PUSHPANATHAN, 2015; AHAMMED; HASSAN; HASSAN, 2018).

5.5 TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA RAMAN

5.5.1 Nanopartículas comerciais de ZnO dopadas com nióbio e fucose (etapa 1)

Nas figuras 57, são apresentadas as análises espectroscópicas de nanoestruturas de ZnO com diferentes tipos de dopagem. A espectroscopia Raman tem se mostrado uma ferramenta poderosa na investigação das propriedades vibracionais de nanoestruturas de ZnO, tanto nas versões puras quanto naquelas dopadas com produtos químicos mistos.

Figura 57 Espectros de Raman (etapa 1), onde cada triângulo colorido representa cada modo vibracional das amostras, a) ZnO; b) ZnO + C₆H₁₂O₅; c) ZnO+NbCl₅ y d) ZnO+NbCl₅+C₆H₁₂O₅.



Fonte: elaborado pela própria autoria.

Em particular, foram investigadas amostras misturadas com 3% de fucose (C₆H₁₂O₅)

e NbCl_5 (figuras 57c, 57d e 57e), permitindo observar como a adição dessas substâncias influencia os modos vibracionais do material. A análise dos espectros Raman permitiu identificar claramente os principais modos vibracionais da estrutura wurtzita do ZnO, que são característicos dessa fase cristalina (CUSCÓ et al., 2007). Esses modos de vibração foram reconhecidos em todas as amostras estudadas, o que confirma a preservação da estrutura hexagonal wurtzita mesmo após a dopagem com fucose e niobato de sódio (NbCl_5).

A identificação dos picos vibracionais foi corroborada pelos resultados de difração de raios-X (XRD) relatados por Erick e Margareth (KISI; ELCOMBE, 1989), que fornecem a base para a confirmação da fase cristalina wurtzita nas amostras. A tabela 14 apresenta as posições exatas dos picos correspondentes aos principais modos de vibração identificados no espectro Raman, como o pico associado à vibração do modo E_2 de ZnO, que é uma característica fundamental dessa estrutura. A comparação dos dados experimentais com os valores de referência (CUSCÓ et al., 2007) foi essencial para validar a formação da estrutura hexagonal wurtzita do ZnO, confirmando que a dopagem não altera significativamente a simetria cristalina do material.

Tabela 14 Modos vibracionais em amostras puras e dopadas(etapa 1).

Amostra	$A_1^{(\text{acú})}$ (orange)	$E_2^{(\text{bai})}$ (verde cla)	$E_2^{(\text{bai})}$ (verde esc)	$2E_2^{(\text{bai})}$ (vermelho)	$E_2^{(\text{acú})}$ (azul esc)	$E_2^{(\text{bai})} - E_2^{(\text{alt})}$ (rosa)	$A_1^{(\text{TO})}$ (azul cla)	$E_2^{(\text{alt})}$ (preto)	$E_2^{(\text{LO})}$ (AM_2) (cinza)	$2A_1^{(\text{LO})}$ (violeta)
1- ZnO	62	93	137	206	251	323	389	431	905	-
2- ZnO+ Fuc	62	-	138	207	249	-	388	-	894	-
3- ZnO+NbCl5	61	93	138	196	-	325	-	431	-	1050
4- ZnO+NbCl5+Fuc	61	92	136	197	-	326	-	431	-	1044
Ref	-	99	-	203	-	333	378	438	590	1058

Fonte: elaborado pela própria autoria e Ref (CUSCÓ et al., 2007).

Na figura 57, o pico $A_1^{(\text{acústico})}$ (triângulo orange), na faixa de $60\text{--}64\text{ cm}^{-1}$, observado no espectro Raman, é provavelmente devido a um modo fônon acústico de baixa frequência, ativo em materiais com alta simetria cristalina, como semicondutores com estruturas hexagonais, como o ZnO no nosso caso (YADAV et al., 2006). Este pico está associado às vibrações coletivas dos átomos na rede cristalina, onde os fônons acústicos se movem longitudinalmente ou transversalmente (YADAV et al., 2006). A baixa frequência do pico pode ser influenciada pelos efeitos de tensões internas, defeitos estruturais ou presença de nanomateriais, onde o confinamento quântico modifica as frequências de vibração dos fônons (ROMČEVIĆ et al., 2010; LIU; ONG; LIM, 1999; ZEFERINO; FLORES; PAL, 2011).

O pico Raman em 251 cm^{-1} e 249 cm^{-1} , associado ao modo $E_2^{(\text{acústico})}$, corresponde a

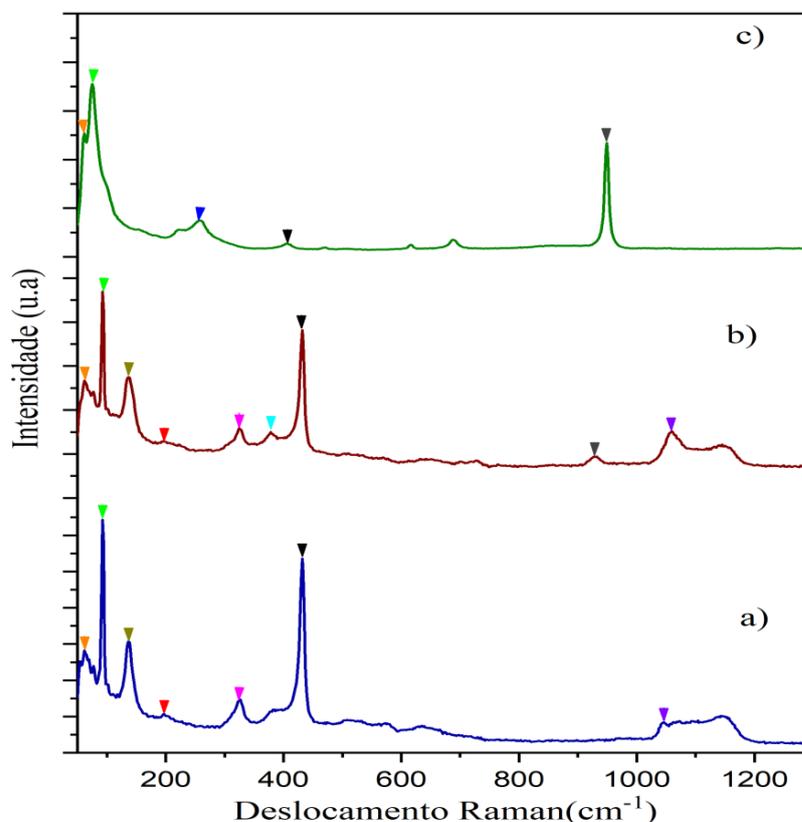
um modo fônon acústico transversal no qual os átomos vibram perpendicularmente à direção de propagação da onda fônon. O pico $E_2^{(\text{acústico})}$ também pode ser modificado por dopagem ou confinamento quântico em materiais nanométricos (CUSCÓ et al., 2007). Para as amostras puras, os picos mais intensos, localizados a 100 cm^{-1} , correspondem, na verdade, aos modos $E_2^{(\text{baixo})}$ e $E_2^{(\text{alto})}$, respectivamente. O modo $E_2^{(\text{baixo})}$ está associado a fortes vibrações dos átomos de Zn, enquanto o modo $E_2^{(\text{alto})}$ está relacionado a uma forte mudança na frequência do oxigênio, indicando a predominância do movimento no modo correspondente (SERRANO et al., 2003; RUSSO et al., 2014; GIRI et al., 2007).

Além disso, a degradação do material, a presença de defeitos, dopagem ou alterações na estrutura cristalina podem afetar a visibilidade desses picos. Na figura 57, a maioria dos espectros mostra que o material também pode ter passado por uma transição de fase ou alteração em sua simetria cristalina, o que modifica a intensidade ou até faz desaparecer certos modos de fônon (TORCHYNSKA et al., 2020). Esses resultados são de grande importância, pois fornecem informações detalhadas sobre as modificações estruturais e as interações entre o ZnO e as substâncias dopantes.

5.5.2 Nanopartículas comerciais de ZnO dopadas com nióbio (diluído em ácido acético) e fucose (etapa 2)

A espectroscopia Raman tem sido amplamente utilizada para investigar os modos vibracionais presentes e ausentes em nanoestruturas de ZnO, tanto nas versões puras quanto nas dopadas com produtos químicos mistos, como mostrado na figura 58. Além disso, amostras de ZnO misturadas com 3% de fucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$) e NbCl_5 (figura 58c, d, e) também foram analisadas. Na figura 58, a maioria dos espectrogramas indica que o material também pode ter passado por uma transição de fase ou alteração de sua simetria cristalina, o que modifica a intensidade ou até faz desaparecer certos modos de fônon (TORCHYNSKA et al., 2020). A espectroscopia Raman permitiu identificar claramente os principais modos vibracionais ativos da estrutura wurtzita em todas as amostras, oferecendo uma visão detalhada das propriedades vibracionais do material sob diferentes condições de dopagem.

Figura 58 Espectros de Raman (etapa 2), onde cada triângulo colorido representa cada modo vibracional das amostras, a) ZnO; b) ZnO + C₆H₁₂O₅ e c) ZnO+NbCl₅.



Fonte: elaborado pela própria autoria.

Os modos vibracionais observados correspondem à típica estrutura hexagonal wurtzita do ZnO, conforme indicado pelos resultados de difração de raios-X (XRD) previamente relatados por Erick e Margareth (KISI; ELCOMBE, 1989). Estes modos foram identificados com precisão em todas as amostras analisadas, confirmando a preservação da estrutura cristalina mesmo após a dopagem com fucose e NbCl₅.

Para validar as observações experimentais e garantir a consistência dos resultados, a referência de Cusco et al (CUSCÓ et al., 2007) foi utilizada para comparar os modos vibracionais identificados. A comparação mostrou que os principais picos de vibração estão em concordância com os valores esperados para a estrutura hexagonal wurtzita, confirmando a formação da estrutura desejada e a integridade do material mesmo após a introdução dos dopantes. Este tipo de análise é essencial para entender como os diferentes dopantes podem influenciar a rede cristalina e as propriedades vibracionais do ZnO, o que é fundamental para o desenvolvimento de aplicações baseadas nesses materiais. A posição dos picos correspondentes aos diferentes modos de vibração foi detalhadamente apresentada na tabela 15, fornecendo uma comparação

precisa com dados de referência.

Tabela 15 Modos vibracionais em amostras puras e dopadas(etapa 2).

Amostra	$A_1^{(acú)}$ (orange)	$E_2^{(bai)}$ (verde cla)	$E_2^{(bai)}$ (verde esc)	$2E_2^{(bai)}$ (vermelho)	$E_2^{(acú)}$ (azul esc)	$E_2^{(bai)} - E_2^{(alt)}$ (rosa)	$A_1^{(TO)}$ (azul cla)	$E_2^{(alt)}$ (preto)	$E_2^{(LO)} (AM_2)$ (cinza)	$2A_1^{(LO)}$ (violeta)
1- ZnO	61	77	-	-	257	-	-	407	947	-
2- ZnO+ Fuc	61	92	137	197	-	324	380	432	928	1061
3- ZnO+NbCl5	63	92	136	195	-	324	-	429	-	1042
Ref	-	99	-	203	-	333	378	438	590	1058

Fonte: elaborado pela própria autoria e Ref (CUSCÓ et al., 2007).

O pico $A_1^{(acústico)}$ (triângulo orange), localizado na faixa de $60-64 \text{ cm}^{-1}$, observado no espectro Raman, é provavelmente devido a um modo fônon acústico de baixa frequência, ativo em materiais com alta simetria cristalina, como semicondutores com estruturas hexagonais, no nosso caso o ZnO (YADAV et al., 2006). Este pico está associado às vibrações coletivas dos átomos na rede cristalina, onde os fônons acústicos se movem longitudinalmente ou transversalmente (YADAV et al., 2006). A baixa frequência do pico pode ser influenciada pelos efeitos de tensões internas, defeitos estruturais ou pela presença de nanomateriais, onde o confinamento quântico modifica as frequências de vibração dos fônons (ROMČEVIĆ et al., 2010; LIU; ONG; LIM, 1999; ZEFERINO; FLORES; PAL, 2011).

O pico Raman em 257 cm^{-1} , associado ao modo $E_2^{(acú)}$, corresponde a um modo fônon acústico transversal no qual os átomos vibram perpendicularmente à direção de propagação da onda fônon. O pico $E_2^{(acú)}$ também pode ser modificado por dopagem ou confinamento quântico em materiais nanométricos (CUSCÓ et al., 2007).

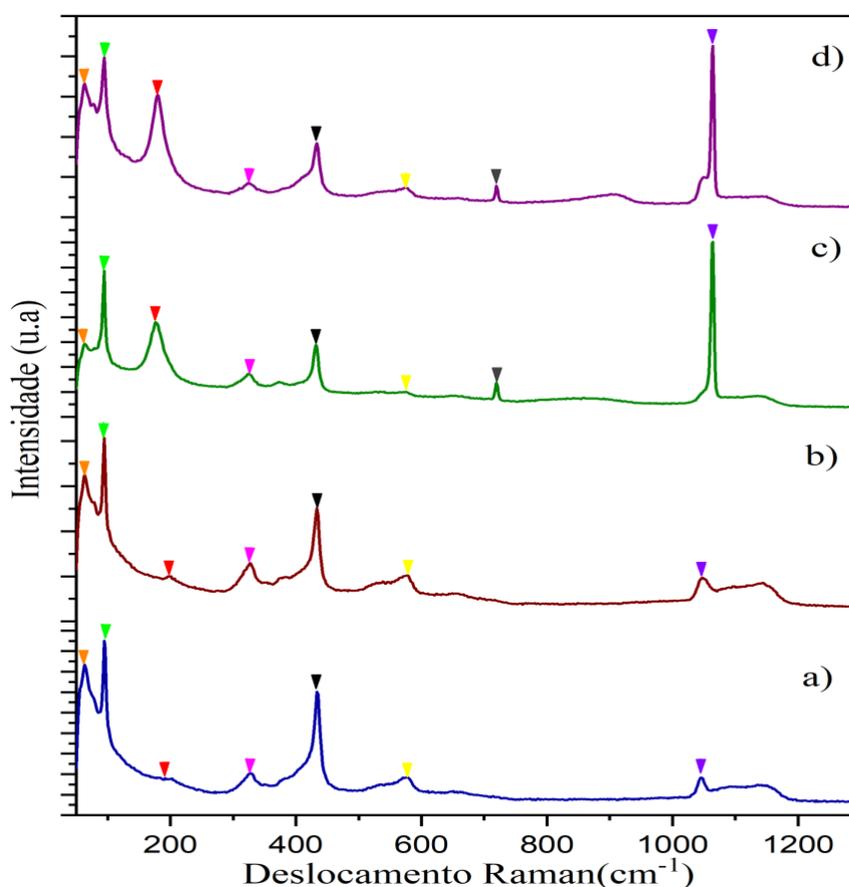
Para as amostras puras, os picos mais intensos, localizados a 100 cm^{-1} , são na verdade os modos $E_2^{(baixo)}$ e $E_2^{(alto)}$, respectivamente. O modo $E_2^{(baixo)}$ está associado a fortes vibrações dos átomos de Zn, enquanto o modo $E_2^{(alto)}$ está associado a uma forte mudança na frequência do oxigênio, indicando a predominância do movimento no modo correspondente (SERRANO et al., 2003; RUSSO et al., 2014; GIRI et al., 2007). Além disso, a degradação do material, a presença de defeitos, dopagem ou alterações na estrutura cristalina podem afetar a visibilidade desses picos.

5.5.3 Síntese de nanopartículas oxido de zinco dopado com nióbio e fucose (etapa 3)

A espectroscopia Raman tem sido uma ferramenta fundamental para investigar os modos vibracionais em nanoestruturas de ZnO, tanto nas amostras puras quanto nas dopadas com

produtos químicos mistos, conforme ilustrado na Figura 59. Além disso, amostras dopadas com 3% de frutose ($C_6H_{12}O_5$) e $NbCl_5$ foram analisadas, como mostrado nas figuras 59c, 59d e 59e. Essa abordagem permitiu uma comparação detalhada dos efeitos da dopagem sobre os modos vibracionais da estrutura wurtzita do ZnO, fornecendo informações valiosas sobre a interação entre o ZnO e os dopantes, como frutose e $NbCl_5$.

Figura 59 Espectros de Raman (etapa 3), onde cada triângulo colorido representa cada modo vibracional das amostras, a) ZnO; b) ZnO + $C_6H_{12}O_5$; c) ZnO+ $NbCl_5$ y d) ZnO+ $NbCl_5$ + $C_6H_{12}O_5$.



Fonte: elaborado pela própria autoria.

Para garantir a validade e consistência dos resultados, a referência de Cusco (CUSCÓ et al., 2007) foi utilizada como base de comparação para os modos vibracionais identificados. Essa comparação confirmou a formação da estrutura hexagonal wurtzita e a estabilidade da rede cristalina nas amostras dopadas, fornecendo mais evidências de que os dopantes não afetam negativamente a estrutura do ZnO. A análise revelou que os principais modos vibracionais ativos da estrutura wurtzita do ZnO foram identificados em todas as amostras, confirmando a integridade estrutural do material após a adição de dopantes. Os resultados

obtidos por difração de raios-X (XRD), conforme relatado por Erick e Margareth (KISI; ELCOMBE, 1989), também corroboram a formação da estrutura hexagonal wurtzita, o que é consistente com as observações de espectroscopia Raman.

A posição exata dos picos correspondentes aos modos de vibração foi detalhadamente apresentada na tabela 16, permitindo uma comparação precisa das frequências observadas. Para as amostras, a variação do pH causou alterações nos modos $E_2^{(\text{baixo})}$, $E_2^{(\text{alto})} - E_2^{(\text{baixo})}$ e $E_1^{(\text{LO})}$, conforme mostrado na tabela 16. Essas mudanças nos modos vibracionais podem estar relacionadas ao aparecimento de defeitos intrínsecos em nanoestruturas baseadas em ZnO. A variação do pH modifica a quantidade de íons hidroxila na solução, modificando os parâmetros estruturais e contribuindo para a criação de defeitos intrínsecos (MUSIC et al., 2005; CASTRO-LOPES et al., 2020; LONDHE; CHAURE, 2017; AZIZ; KARIM; ROSLI, 2019; ALIAS; ISMAIL; MOHAMAD, 2010; UNGULA; DEJENE; SWART, 2018). Impurezas em semicondutores causam modificações estruturais e criação de defeitos (MUSIC et al., 2005; CASTRO-LOPES et al., 2020; SUNDAR; PREMA et al., 2014).

Tabela 16 Modos vibracionais em amostras sintetizadas e dopadas(etapa 3).

Amostra	$A_1^{(\text{acú})}$ (orange)	$E_2^{(\text{bai})}$ (verde cla)	$2E_2^{(\text{bai})}$ (vermelho)	$E_2^{(\text{bai})} - E_2^{(\text{alt})}$ (rosa)	$A_1^{(\text{TO})}$ (azul cla)	$E_2^{(\text{alt})}$ (preto)	$A_1^{(\text{LO})}$ (AM ₁) (amarelo)	$E_2^{(\text{LO})}$ (AM ₂) (cinza)	$2A_1^{(\text{LO})}$ (violeta)
1- ZnO	61	92	181	323	-	432	576	719	1064
2- ZnO+ Fuc	61	92	179	323	375	431	574	720	1064
3- ZnO+NbCl5	61	93	197	327	377	432	576	-	1047
4- ZnO+NbCl5+Fuc	63	95	191	326	-	434	576	-	1044
Ref	-	99	203	333	378	438	574	590	1058

Fonte: elaborado pela própria autoria e Ref (CUSCÓ et al., 2007).

O pico $A_1^{(\text{acústico})}$ (triângulo orange), na faixa de 60–64 cm^{-1} , observado nos espectros Raman, é provavelmente devido a um modo fônon acústico de baixa frequência, ativo em materiais com alta simetria cristalina, como semicondutores com estruturas hexagonais, no caso o ZnO (YADAV et al., 2006). Este pico está associado às vibrações coletivas dos átomos na rede cristalina, onde os fônons acústicos se movem longitudinalmente ou transversalmente (YADAV et al., 2006). A baixa frequência desse pico pode ser influenciada pelos efeitos de tensões internas, defeitos estruturais ou pela presença de nanomateriais, onde o confinamento quântico modifica as frequências de vibração dos fônons (ROMČEVIĆ et al., 2010; LIU; ONG; LIM, 1999; ZEFERINO; FLORES; PAL, 2011).

Para as amostras puras, os picos mais intensos, localizados a 100 cm^{-1} , são na verdade os modos $E_2^{(\text{baixo})}$ e $E_2^{(\text{alto})}$, respectivamente. O modo $E_2^{(\text{baixo})}$ está associado a fortes vibrações

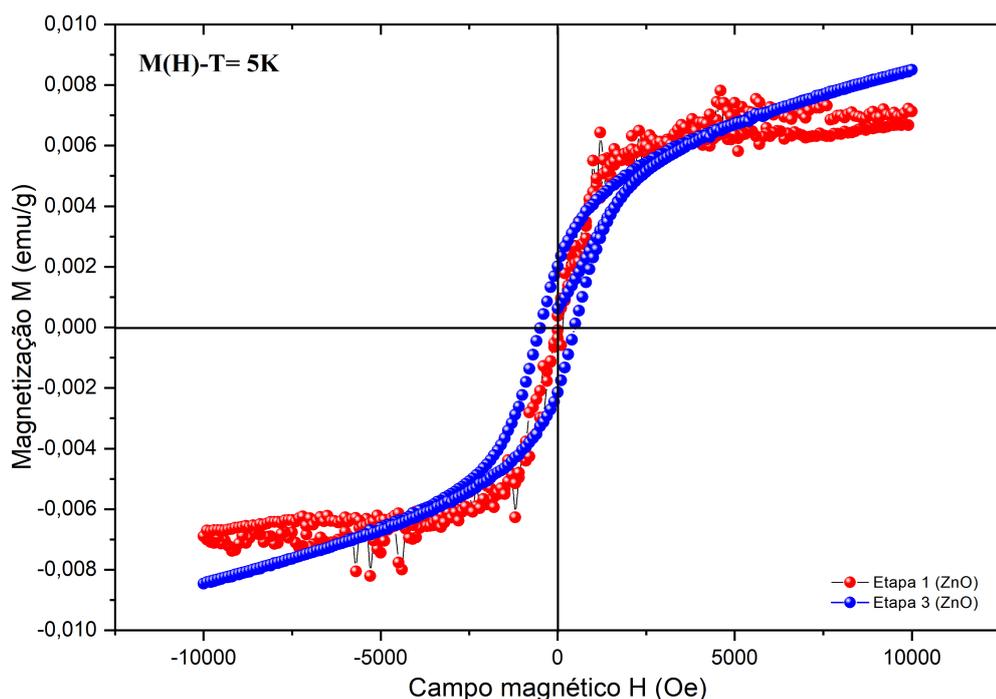
dos átomos de Zn, enquanto o modo $E_2^{(\text{alto})}$ está associado a uma forte mudança na frequência do oxigênio, indicando a predominância do movimento no modo correspondente (SERRANO et al., 2003; RUSSO et al., 2014; GIRI et al., 2007). Além disso, a degradação do material, a presença de defeitos, dopagem ou alterações na estrutura cristalina podem afetar a visibilidade desses picos. Na Figura 16, a maioria dos espectrogramas mostra que o material também pode ter passado por uma transição de fase ou alteração de sua simetria cristalina, o que modifica a intensidade ou até faz desaparecer certos modos de fônon (TORCHYNSKA et al., 2020).

5.6 TÉCNICA MAGNETOMETRIA DE PROPRIEDADES FÍSICAS(MPMS-SQUID)

5.6.1 Magnetização em função do campo magnético (etapas 1 e 3)

As medições da dependência da magnetização das partículas de óxido de zinco em função do campo magnético a 5K são apresentadas na figura 60. O comportamento da magnetização (M) em relação ao campo magnético (H) das amostras de óxido de zinco (comercial) etapa 1 e óxido de zinco (sintético) etapa 3.

Figura 60 Magnetização em função do campo magnético (etapas 1 e 3)



Fonte: elaborado pela própria autoria.

No caso da primeira etapa, o comportamento magnético da amostra exibe uma clara resposta **paramagnética**, com a magnetização atingindo uma saturação em torno de 0,007 emu/g. Este resultado indica que a amostra apresenta uma magnetização que se alinha com o campo magnético aplicado, mas retorna ao estado não magnetizado quando o campo é removido. Além disso, o gráfico mostra que a amostra não apresenta remanência (B_r) nem coercividade (H_c), sugerindo que não há magnetismo residual nem resistência à reversão da magnetização, o que caracteriza a ausência de comportamento magnético persistente após a remoção do campo. Esse comportamento paramagnético é típico de materiais nos quais os momentos magnéticos dos átomos ou moléculas não se alinham permanentemente, mas sim respondem de forma induzida ao campo magnético aplicado. Tal característica é esperada para o óxido de zinco puro, que possui uma estrutura cristalina que não favorece o magnetismo permanente (JR; RETHWISCH, 2020a; KITTEL, 2005).

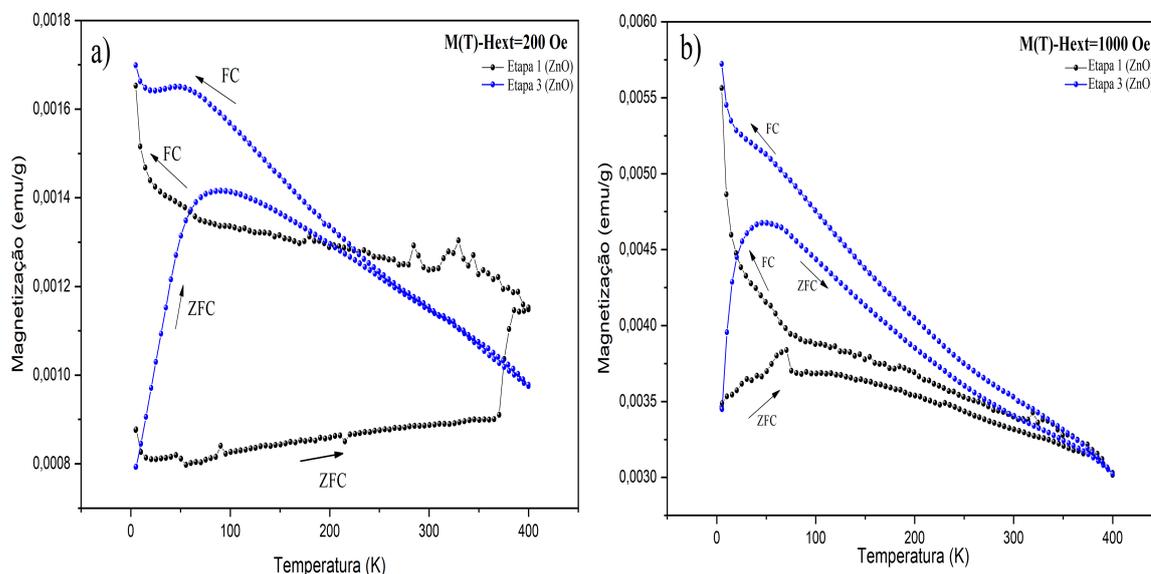
Por outro lado, o comportamento da terceira etapa não apresenta saturação dentro da faixa de campo magnético aplicada, mas a magnetização atinge um valor em torno de 0,008 emu/g. A amostra exibe um comportamento de **histerese ferromagnética**, característico de materiais que possuem magnetização permanente. O gráfico também revela que a amostra apresenta remanência (B_r) de 0,0023 emu/g e coercividade (H_c) de 486 Oe, indicando que o material possui propriedades magnéticas que permitem reter uma magnetização mesmo após a remoção do campo magnético externo, e requer a aplicação de um campo magnético de certa intensidade para ser desmagnetizado.

Além disso, nesta etapa, o material apresenta características típicas de um material magnético mole, pois a área de histerese é relativamente pequena, o que significa que o material perde pouca energia durante o processo de magnetização e desmagnetização quando submetido a um campo magnético externo (JR; RETHWISCH, 2020a; KITTEL, 2005). Isso indica que o material possui uma facilidade em ser magnetizado, mas também tende a perder rapidamente a magnetização quando o campo é removido, sem grandes perdas de energia. Embora o ZnO seja um semicondutor intrinsecamente não magnético, ele pode exibir propriedades magnéticas quando dopado com certos elementos. Estudos sobre o ZnO dopado têm revelado comportamentos de magnetismo ferromagnético à temperatura ambiente (THOMAS et al., 2020; SINGH et al., 2016; KHAN et al., 2021).

5.6.2 Magnetização em função da temperatura (etapas 1 e 3)

A dependência da magnetização em função da temperatura para ambas as amostras está apresentada na figura 61. As amostras foram inicialmente resfriadas sob condições de resfriamento com campo magnético zero (ZFC, do inglês Zero Field Cooling). Neste processo, as amostras são resfriadas a partir de uma temperatura elevada, enquanto o campo magnético é mantido igual a zero, permitindo que a magnetização inicial seja "desorientada". Após a estabilização térmica, foi aplicado um campo magnético de 200 Oe (figura 61a) e 1000 Oe (figura 61b). A magnetização foi então registrada à medida que a temperatura foi aumentada até 400 K, resultando na curva ZFC. Essa curva revela como a magnetização se comporta quando a amostra é aquecida após ter sido resfriada sem campo magnético, proporcionando informações sobre a transição da magnetização em função da temperatura, como a transição paramagnética ou a possível presença de transições de fase (HINCHEY; MILLS, 1986; BOROVIK-ROMANOV; GRIMMER; KENZELMANN, 2006).

Figura 61 Magnetização em função da temperatura (etapas 1 e 3), a) $M(T)$ - $H_{ext}=200$ Oe e b) $M(T)$ - $H_{ext}=1000$ Oe.



Fonte: elaborado pela própria autoria.

Em seguida, as amostras foram medidas resfriando-as sob um campo magnético constante, gerando a curva FC (do inglês Field Cooling). Nesse procedimento, a amostra foi resfriada enquanto o campo magnético foi mantido constante durante todo o processo. Isso permite observar como a magnetização se ajusta quando o campo magnético está presente durante o resfriamento, o que pode induzir a formação de domínios magnéticos ordenados ou alterar

a resposta magnética do material devido à presença do campo. A curva FC (Field-Cooled) é comumente utilizada em estudos de materiais magnéticos para observar como o campo magnético influencia a magnetização à medida que a amostra é resfriada a partir de uma temperatura alta, geralmente acima da temperatura de Curie (T_c). Durante o resfriamento, a magnetização pode exibir diferentes comportamentos dependendo das propriedades magnéticas do material, como ferromagnetismo, antiferromagnetismo ou outros tipos de ordenamento magnético (BERTOTTI, 1998). Para todas as amostras, as curvas ZFC permanecem abaixo das curvas FC, conforme ilustrado na Figura 61 para ambas as amostras. Esse comportamento é típico de materiais que apresentam uma magnetização induzida durante o resfriamento sob campo magnético, resultando em uma maior magnetização na curva FC em comparação com a curva ZFC (LIU; SELLMYER; SHINDO, 2006).

5.7 TÉCNICA RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)

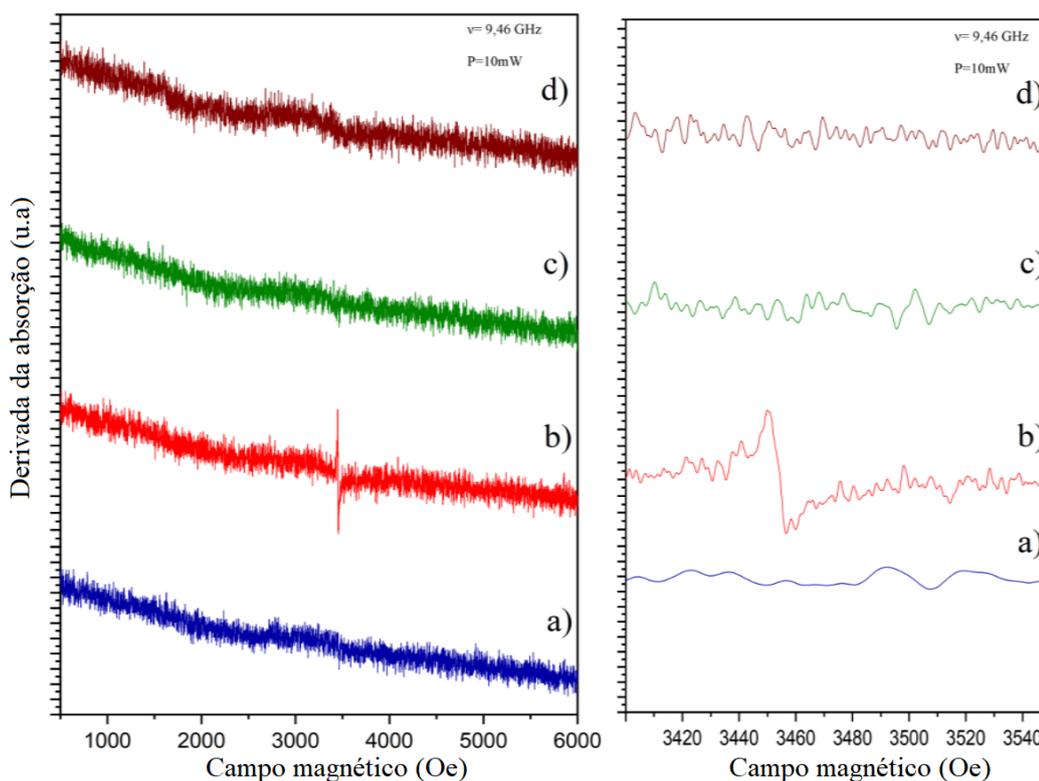
5.7.1 Temperatura ambiente

Os nossos experimentos de ressonância paramagnética eletrônica (RPE), foram realizados em temperatura ambiente, 20–25°C, ou 68–77°F), foi utilizada para estudar as possíveis espécies paramagnéticas presentes nas amostras de óxido de zinco dopadas com fucose e cloreto de nióbio. Nessas condições, espécies como radicais livres e complexos metálicos apresentam maior mobilidade, o que pode gerar sinais espectrais específicos devido a interações térmicas e moleculares (SCHWEIGER; JESCHKE, 2001). À temperatura ambiente, as flutuações térmicas afetam a resolução dos espectros, uma vez que os elétrons estão distribuídos entre vários estados de energia acessíveis, resultando em um espectro mais difuso. Contudo, essa condição é ideal para investigar sistemas em seu “estado natural” ou em condições normais, como radicais livres em soluções ou materiais à temperatura de laboratório (FREED, 1972; FORBES et al., 2013). Neste estudo, todas as amostras foram medidas usando a técnica de ressonância paramagnética eletrônica com campo magnético de 500 a 6000 (Oe), frequência de micro-ondas 9,46 (GHz) e potência de 10 mW.

5.7.1.1 Nanopartículas comerciais de ZnO dopadas com nióbio e fucose (etapa 1)

Na figura 62(a-d), as vacâncias não são visualizadas com precisão. As vacâncias de zinco são defeitos doadores que geram elétrons livres, que contribuem para a condutividade do material.

Figura 62 Derivada da absorção em unidades arbitrárias em função do campo magnético e amplificação do comportamento (etapa 1), a) ZnO; b) ZnO + C₆H₁₂O₅; c) ZnO+NbCl₅ e d) ZnO+NbCl₅+C₆H₁₂O₅.



Fonte: elaborado pela própria autoria.

Além disso, nos espectros de ressonância paramagnética eletrônica (RPE), as vacâncias de zinco são responsáveis pelos sinais paramagnéticos (NADUPALLI et al., 2021). Neste estudo, podem ser observadas as espécies paramagnéticas de óxido de zinco, e a literatura confirma isso. Por isso, o comportamento do material foi examinado quando submetido a baixas temperaturas, o que será analisado com mais detalhes nos itens seguintes.

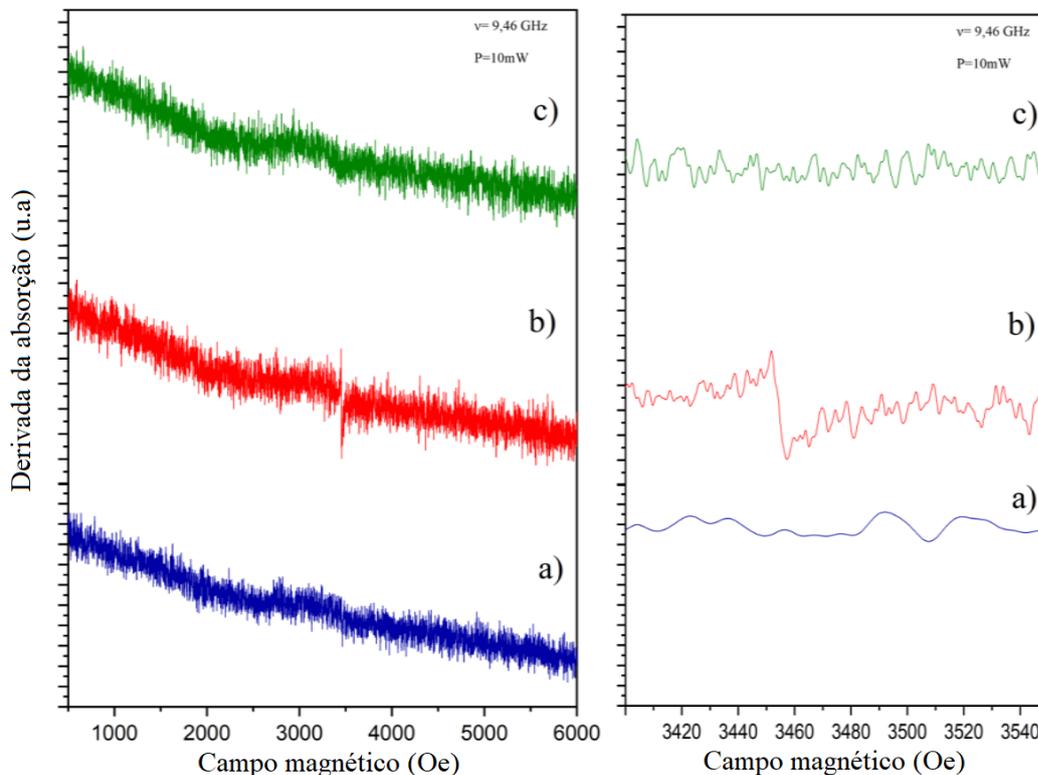
É bem conhecido que ZnO tem muitos centros de defeitos paramagnéticos ativos de ressonância paramagnética eletrônica (RPE). À temperatura ambiente, o comportamento do óxido de zinco (ZnO) na ressonância paramagnética eletrônica (RPE) é influenciado pela presença de defeitos em sua estrutura cristalina, como vacâncias de oxigênio (V_O) e vacâncias

de zinco (V_{Zn}) (ERDEM, 2014; SANCIER, 1972). Esses defeitos introduzem elétrons desemparelhados, responsáveis pelos sinais paramagnéticos observados nos espectros EPR. Na Figura 62(b), a mistura de óxido de zinco (ZnO) com fucose ($C_6H_{12}O_5$), um monossacarídeo, é a única amostra que, à temperatura ambiente, apresenta a formação de vacâncias de zinco (V_{Zn}).

5.7.1.2 Nanopartículas comerciais de ZnO dopadas com nióbio (diluído em ácido acético) e fucose (etapa 2)

Na figura 63(a-c), o fenômeno da vacância não é percebido. Nos espectros de ressonância paramagnética eletrônica (RPE), as vacâncias de zinco são responsáveis pelos sinais paramagnéticos (NADUPALLI et al., 2021). Neste estudo, podem ser observadas as espécies paramagnéticas de óxido de zinco, e a literatura confirma isso. Por isso, o comportamento do material foi examinado quando submetido a baixas temperaturas, o que será analisado com mais detalhes nos itens seguintes.

Figura 63 Derivada da absorção em unidades arbitrárias em função do campo magnético e amplificação do comportamento (etapa 2), a) ZnO; b) ZnO + $C_6H_{12}O_5$ e c) ZnO + $NbCl_5$.



Fonte: elaborado pela própria autoria.

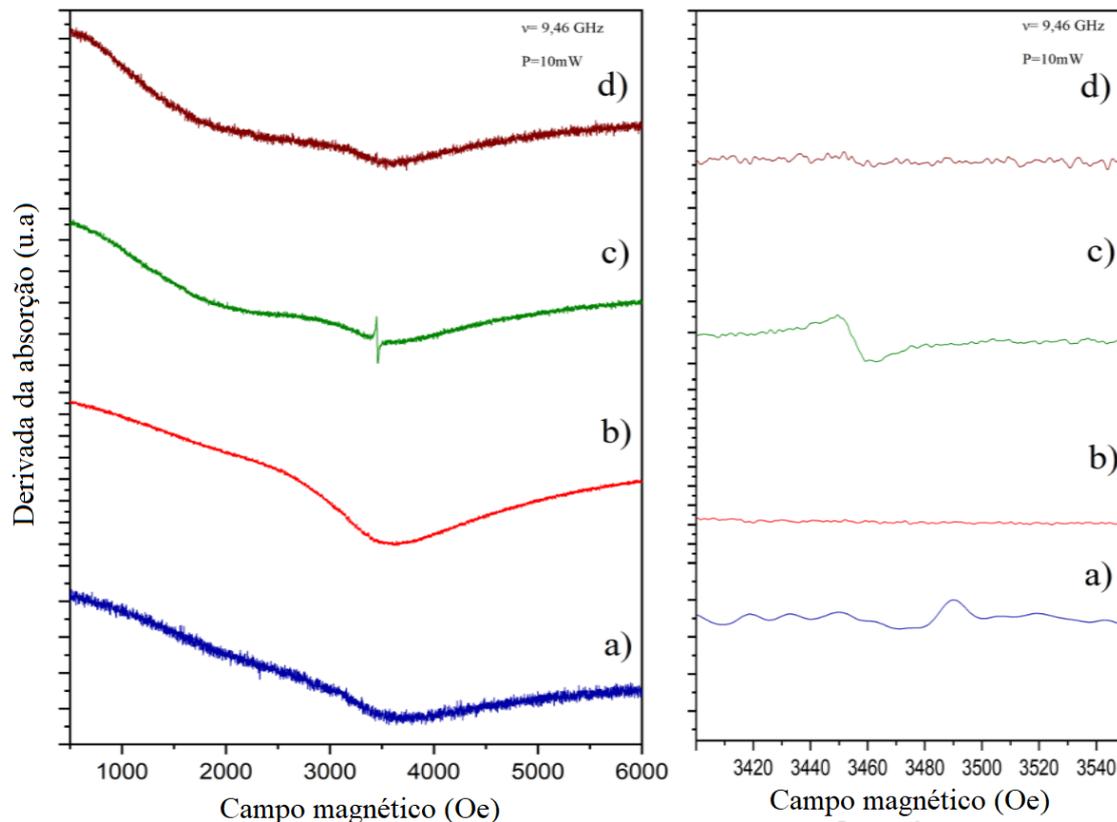
Na figura 63(b), a mistura de óxido de zinco (ZnO) com fucose ($C_6H_{12}O_5$), um monossacarídeo, é a única amostra que, à temperatura ambiente, apresenta a formação de vacâncias de zinco (V_{Zn}) na estrutura cristalina do material. Como hipótese, essas vacâncias podem ser defeitos que causam a ausência de átomos de zinco na rede, o que gera centros paramagnéticos devido a elétrons desemparelhados. A fucose, ao interagir com a estrutura do ZnO, poderia facilitar o deslocamento ou eliminação dos átomos de zinco, promovendo a criação desses defeitos. As vacâncias de zinco atuam como doadoras de elétrons, aumentando a condutividade do material. Comparado à figura 62(b), na figura 63(b), o pico encurta, mas permanece estreito. Este comportamento sugere uma ressonância mais rápida ou modulação de alta frequência, onde o sinal atinge sua amplitude máxima em um curto período (BERTOTTI, 1998).

5.7.1.3 Síntese de nanopartículas óxido de zinco dopado com nióbio e fucose (etapa 3)

Nesta fase, como é evidente nas figuras 64(a-c), essas vacâncias não são visualizadas com precisão. No entanto, ao observar um sinal mais claro, que indique uma tendência à formação de vacâncias de zinco, pode-se argumentar que a preparação das amostras implica um comportamento específico. A mudança no sinal da ressonância paramagnética eletrônica (RPE) sugere que o material está começando a gerar elétrons desemparelhados.

Por outro lado, ao dopar o ZnO com cloreto de nióbio ($NbCl_5$) (figura 64c), vacâncias de zinco podem ser induzidas devido à interação do nióbio com a rede cristalina. O nióbio, sendo um dopante pentavalente, cria um desequilíbrio na estrutura do material, gerando vacâncias de zinco como um mecanismo de compensação de carga. Esse tipo de defeito foi observado em vários estudos de dopagem com ZnO, onde o dopante trivalente introduz vacâncias de zinco para equilibrar a carga (PUNIA et al., 2019; DAMONTE; DONDERIS; HERNANDEZ-FENOLLOSA, 2009; PANATARANI et al., 2020; HAMMAD; ABDEL-WAHAB et al., 2021). Na figura 64, a vacância apresenta um comportamento estreito e longo, o que pode indicar que o fenômeno se mantém por um longo período, mas com pouca variabilidade. Isso sugere que a resposta do sistema é estável e precisa (como uma ressonância ou oscilação altamente controlada), sem apresentar flutuações significativas.

Figura 64 Derivada da absorção em unidades arbitrárias em função do campo magnético e amplificação do comportamento (etapa 3), a) ZnO; b) ZnO + C₆H₁₂O₅; c) ZnO+NbCl₅ e d) ZnO+NbCl₅+C₆H₁₂O₅.



Fonte: elaborado pela própria autoria.

5.7.2 Temperatura de resfriamento

Neste trabalho a ressonância paramagnética eletrônica foi realizada em baixas temperaturas, exatamente com nitrogênio líquido (77 K), oferecendo vantagens significativas em termos de resolução espectral. Além disso, em temperaturas reduzidas, a mobilidade das espécies paramagnéticas é drasticamente restringida, diminuindo as interações térmicas e melhorando a precisão da medição. Este intenso resfriamento nos permite estudar com maior detalhe o comportamento quântico dos elétrons, como o acoplamento spin-órbita e transições eletrônicas finas (BOWERS; OWEN, 1955; SVARE; SEIDEL, 1964).

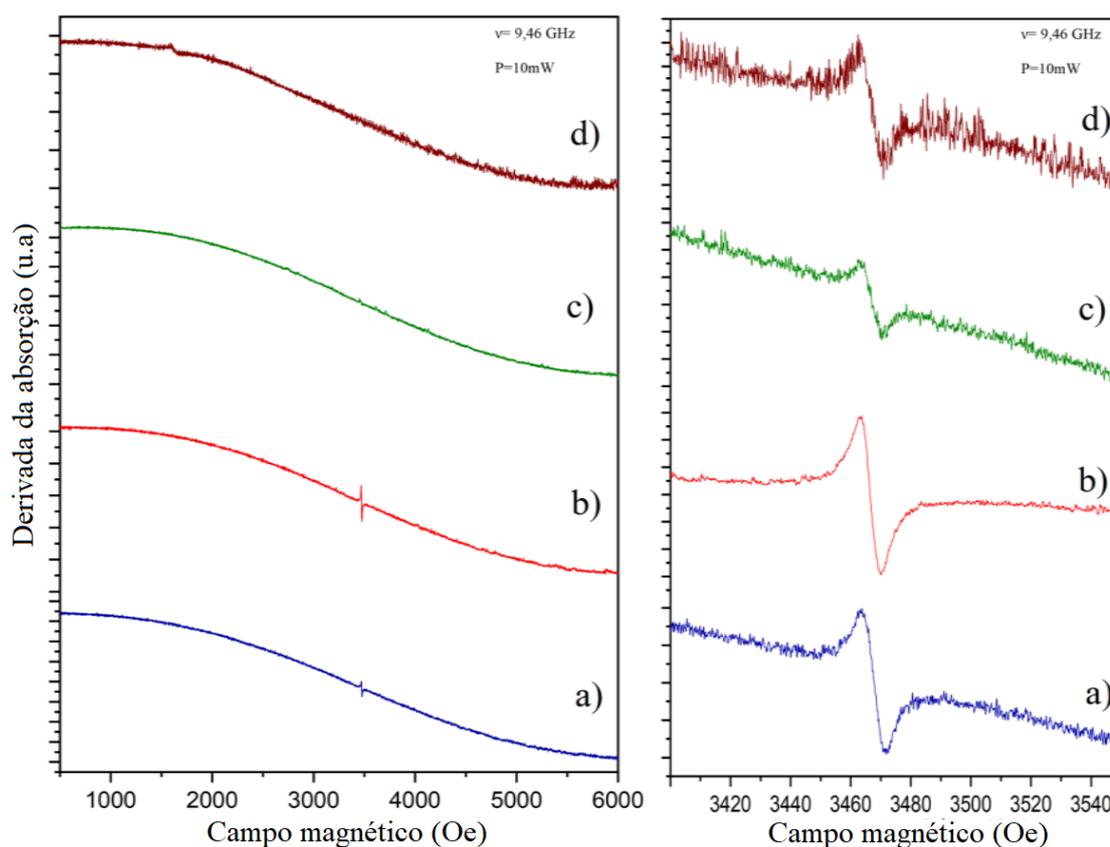
Nessas condições, os espectros tendem a ser mais nítidos, uma vez que as espécies paramagnéticas permanecem em estados mais estáveis, reduzindo a amplitude das flutuações térmicas e proporcionando maior resolução dos detalhes estruturais e dinâmicos dos sistemas

estudados (DYREK; CHE, 1997). Neste estudo, todas as amostras foram à medidas usando a técnica de ressonância paramagnética eletrônica com campo magnético de 500 a 6000 (Oe), frequência de micro-ondas 9,46 (GHz) e potência de 10 mW.

5.7.2.1 Nanopartículas comerciais de ZnO dopadas com nióbio e fucose (etapa 1)

Os sinais de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) para as amostras a) ZnO, b) ZnO+Fuc, c) ZnO+NbCl₅ e d) ZnO+NbCl₅+Fuc são apresentados na figura 65. Ao descrever o comportamento geral para as amostras mistas (figura 65), é possível observar mudanças na forma das linhas para todas as amostras.

Figura 65 Derivada da absorção em unidades arbitrárias em função do campo magnético e amplificação do comportamento (etapa 1), a) ZnO; b) ZnO + C₆H₁₂O₅; c) ZnO+NbCl₅ e d) ZnO+NbCl₅+C₆H₁₂O₅



Fonte: elaborado pela própria autoria.

O mesmo formato de linha foi obtido para todas, com uma potência de 10 mW, onde quatro sinais são provenientes de defeitos intrínsecos, apesar da natureza diamagnética do ZnO. A condição de ressonância magnética, onde, o valor de g (equação 7) é uma constante de

proporcionalidade que relaciona a frequência e o campo magnético (CALAND et al., 2020). A estabilidade desses sinais depende do procedimento de recozimento e do tamanho dos cristalitos (ÇOLAK; AKTÜRK, 2017).

A figura 65 mostra sinais EPR para a) ZnO, b) ZnO+Fuc, c) ZnO+NbCl₅ e d) ZnO+NbCl₅+Fucose (C₆H₁₂O₅), onde diferenças de intensidade são evidentes para amostras, em contraste com a caixa à direita mostrando uma ampliação do sinal onde ocorre estas vagas. O valor do fator g bem como a largura da linha (ΔH_{pp}) foram calculados para cada ressonância tabela 17. A forma da linha permanece e a largura da linha (ΔH_{pp}) para diferentes valores de g e diferenças na intensidade do sinal não é sistemática.

Tabela 17 Informações das amostras (etapa 1), campo magnético da vaga, fator g e largura de linha.

Amostras	Campo magnético (T)	Factor g ($\pm 0,001$)	Largura da linha (ΔH_{pp}) ($\pm 0,001$)
a) ZnO	0,3468	1,95099	7
b) ZnO+Fuc	0,3466	1,95212	6
c) ZnO+NbCl ₅	0,3467	1,95155	7
d) ZnO+NbCl ₅ +Fuc	0,3467	1,95155	7

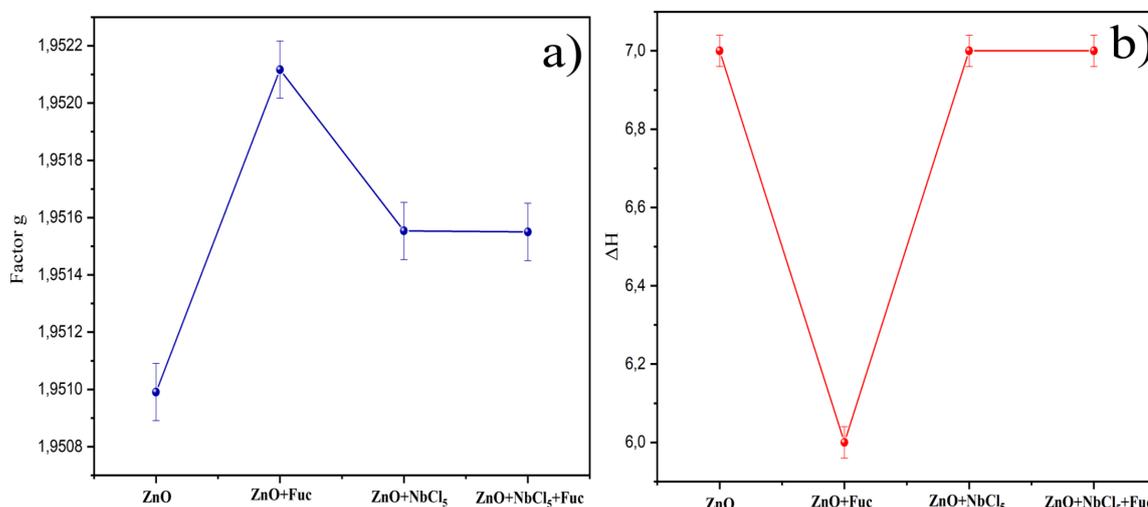
Fonte: elaborado pela própria autoria.

Na figura 66a, observa-se que o fator g varia entre os valores $1,95099 \pm 0,001$ e $1,95155 \pm 0,001$. Embora essa variação seja pequena, ela sugere um comportamento sutil na interação dos elétrons desemparelhados com o campo magnético aplicado. Esse comportamento pode estar associado a pequenas modificações no ambiente local dos elétrons, como a presença de defeitos, lacunas ou outras imperfeições na estrutura cristalina do material (FRAIT; GEMPERLE, 1977). Tais modificações locais podem afetar a simetria e a energia dos estados eletrônicos, refletindo-se diretamente nas medições de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), indicando uma sensibilidade do sistema às condições microscópicas de sua estrutura.

Flutuações como essa no valor do fator g são frequentemente observadas em materiais paramagnéticos e decorrem da interação dos elétrons com a rede cristalina, da presença de impurezas ou do ambiente magnético local (BLUNDELL, 2001; VLASENKO; WATKINS, 2005). No caso do óxido de zinco (ZnO), essas oscilações podem estar relacionadas às variações nos estados eletrônicos em torno das vacâncias de oxigênio ou zinco, o que provoca alterações no comportamento magnético, refletindo-se nas medições de Ressonância

Paramagnética Eletrônica (RPE) (KITTEL, 2005).

Figura 66 Parâmetros clássicos na ressonância paramagnética eletrônica (etapa 1), a) fator g em função das amostras; b) largura da linha em função das amostras.



Fonte: elaborado pela própria autoria.

A largura da linha nos espectros RPE indica a intensidade das interações magnéticas em um material. Uma largura maior sugere interações mais complexas, geralmente devido a defeitos estruturais ou impurezas, enquanto uma largura mais estreita reflete um ambiente mais homogêneo para elétrons desemparelhados (MINGOS; DAY; DAHL, 2012).

Na figura 66b, a diferença na largura da linha do espectro RPE, variando entre 6 e 7 gauss, pode refletir variações nas interações magnéticas dentro do material. Uma largura de linha mais ampla indica maior complexidade nas interações dos elétrons desemparelhados com defeitos, impurezas ou a estrutura cristalina, enquanto uma largura de linha mais estreita sugere interações mais fracas ou menor densidade de defeitos (ISCHENKO et al., 2005; ERDEM, 2014). As quatro amostras apresentam larguras de linha de 7 para três delas e 6 para uma, o que pode indicar diferenças nas concentrações de defeitos ou na natureza dessas interações magnéticas em cada amostra.

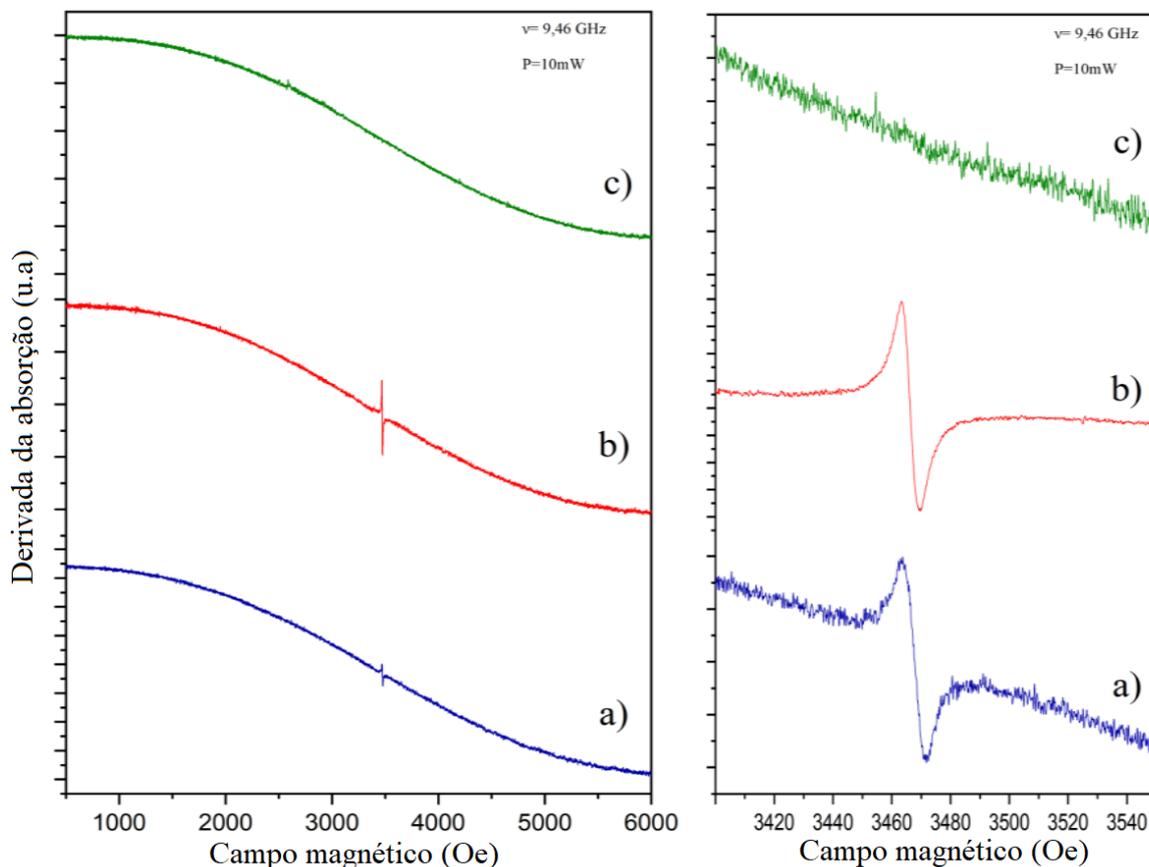
Ao contrário dos metais, os materiais isolantes são livres de elétrons de condução, o que faz com que o mecanismo de relaxamento seja dominado por fônons mais lentos do que os de um metal (TONG et al., 2019; QUAN; YUE; LIAO, 2021). A intensidade do sinal RPE (espectro ESR duplamente integrado) em um isolante pode saturar em alta potência de micro-ondas devido a uma população de níveis de spin iguais a uma determinada temperatura. No metal, um sistema de spin de momento local possui um processo de relaxamento muito

rápido que permite que os spins ressonantes transfiram energia de micro-ondas para a rede por meio de interação de troca utilizando elétrons de condução e seria difícil saturar (LESSEUX et al., 2016; CABRERA-BAEZ et al., 2014).

5.7.2.2 Nanopartículas comerciais de ZnO dopadas com nióbio (diluído em ácido acético) e fucose (etapa 2)

Os sinais RPE para as amostras a) ZnO, b) ZnO+Fuc e c) ZnO+NbCl₅ são apresentados na figura 67. Ao descrever o comportamento geral das amostras mistas (figura 67), é possível observar mudanças no formato da linha em todas as amostras. O mesmo formato de linha foi obtido para todas as amostras, com potência de 10 mW, onde quatro sinais são provenientes de defeitos intrínsecos, apesar da natureza diamagnética do ZnO.

Figura 67 Derivada da absorção em unidades arbitrárias em função do campo magnético e amplificação do comportamento (etapa 2), a) ZnO; b) ZnO + C₆H₁₂O₅ e c) ZnO+NbCl₅.



Fonte: elaborado pela própria autoria.

A condição de ressonância magnética, onde, o valor de g (equação 7) é uma constante de

proporcionalidade que relaciona a frequência e o campo magnético (CALAND et al., 2020). Além disso, a ressonância associada à figura (67c) desaparece quando o material é dopado, o que pode estar relacionado à forma de preparação do óxido de zinco misturado com cloreto de nióbio. Este resultado atesta a competição energética entre os elementos dopantes dentro da estrutura hexagonal (SUNDAR; PREMA et al., 2014).

A estabilidade desses sinais depende do procedimento de recozimento e do tamanho dos cristalitos (ÇOLAK; AKTÜRK, 2017). A figura 67 apresenta os sinais RPE para: a) ZnO, b) ZnO+Fuc e c) ZnO+NbCl₅, onde são evidentes diferenças de intensidade entre as amostras, em contraste com a caixa à direita, que mostra uma ampliação do sinal, destacando as variações. O valor do fator g , bem como a largura da linha (ΔH_{pp}), foram calculados para cada ressonância, conforme apresentado na tabela 18.

Tabela 18 Informações das amostras (etapa 2), campo magnético da vaga, fator g e largura de linha.

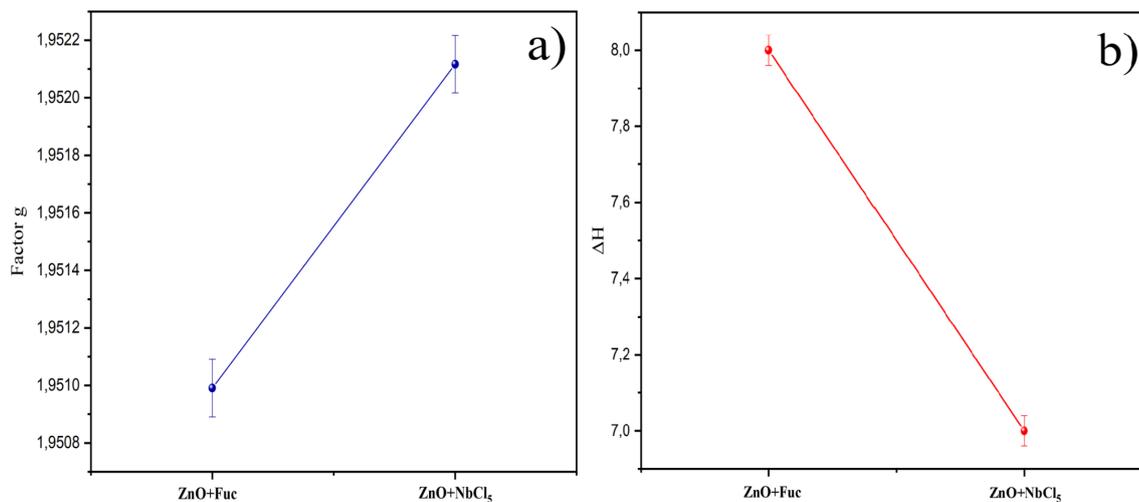
Amostras	Campo magnético (T)	Factor g ($\pm 0,001$)	Largura da linha (ΔH_{pp}) ($\pm 0,001$)
a) ZnO	0,3468	1,95099	8
b) ZnO+Fuc	0,3466	1,95212	7

Fonte: elaborado pela própria autoria.

Na figura 68 a, o fator g oscila entre $1,95099 \pm 0,001$ e $1,95212 \pm 0,001$, e observa-se uma pequena variação nas interações magnéticas do material. Essa alteração pode ser uma indicação de ligeiros ajustes na densidade de defeitos ou impurezas, ou ainda na simetria local de defeitos na estrutura cristalina (FRAIT; GEMPERLE, 1977). Em materiais como o óxido de zinco, essas variações podem refletir alterações no comportamento dos elétrons desemparelhados, o que afeta a resposta magnética. Além disso, esses tipos de flutuações podem sinalizar uma sensibilidade às condições experimentais, revelando detalhes sutis sobre a interação entre os elétrons e seu ambiente magnético local (BERTRAND, 2020).

Na figura 68b, a diferença de largura de linha ΔH_{pp} varia entre 7 e 8, o que indica que cada amostra exibe interações magnéticas com características distintas. Uma diferença ΔH_{pp} de 7 poderia sugerir uma distribuição mais homogênea de defeitos ou impurezas naquela amostra, gerando interações magnéticas relativamente uniformes. Por outro lado, uma diferença ΔH_{pp} de 8 poderia estar associada a uma maior complexidade nas interações magnéticas, como um aumento na concentração de defeitos ou um comportamento magnético mais heterogêneo (GARCIA et al., 2007).

Figura 68 Parâmetros clássicos na ressonância paramagnética eletrônica (etapa 2), a) fator g em função das amostras; b) largura da linha em função das amostras



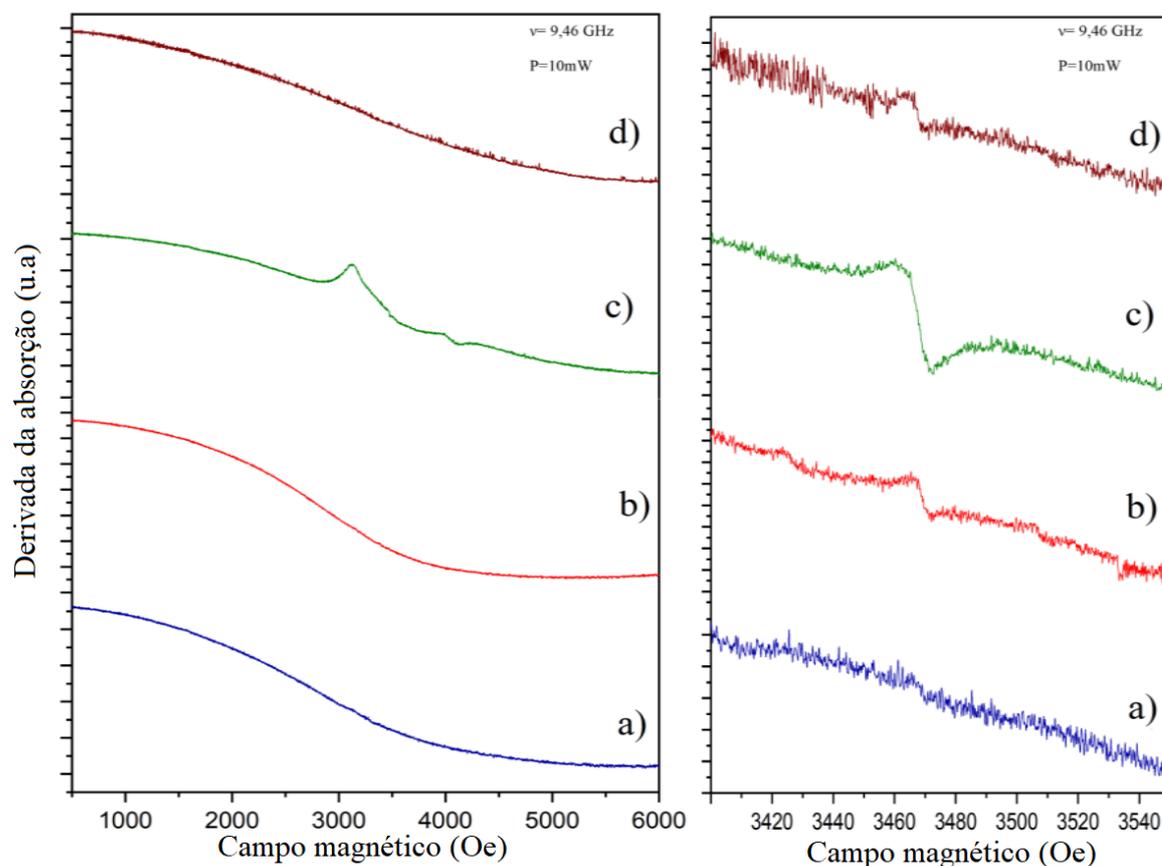
Fonte: elaborado pela própria autoria.

5.7.2.3 Síntese de nanopartículas óxido de zinco dopado com nióbio e fucose (etapa 3)

A condição de ressonância magnética, que descreve a interação entre o campo magnético aplicado e os elétrons do material, é dada pela equação 7, onde o valor de g (fator de g) é uma constante de proporcionalidade que relaciona a frequência e o campo magnético aplicados ao sistema (CALAND et al., 2020).

Os sinais RPE para as amostras a) ZnO, b) ZnO+Fuc, c) ZnO+NbCl₅ e d) ZnO+NbCl₅+Fuc são apresentados na figura 69. Ao descrever o comportamento geral das amostras mistas (figura 69), observa-se mudanças na forma da linha de ressonância em todas as amostras. Embora o formato geral da linha seja semelhante em todas as amostras, com potência de 10 mW, é importante notar que quatro sinais distintos são atribuídos a defeitos intrínsecos, apesar da natureza diamagnética do ZnO. Na figura 69a, a ausência de evidências claras de vacâncias no óxido de zinco (ZnO) sintetizado pode ser explicada por vários fatores, como: (i) baixa concentração de vacâncias, (ii) presença de defeitos complexos que dificultam sua observação ou (iii) impurezas que podem mascarar a presença dessas vacâncias. A estabilidade dos sinais EPR depende do procedimento de recozimento e do tamanho dos cristalitos, como discutido por (ÇOLAK; AKTÜRK, 2017). O recozimento é um fator importante para a formação e estabilização de defeitos estruturais no material, o que afeta diretamente a intensidade e a largura dos sinais observados.

Figura 69 Derivada da absorção em unidades arbitrárias em função do campo magnético e amplificação do comportamento (etapa 3), a) ZnO; b) ZnO + C₆H₁₂O₅; c) ZnO+NbCl₅ e d) ZnO+NbCl₅+C₆H₁₂O₅.



Fonte: elaborado pela própria autoria.

A figura 69 apresenta os sinais RPE para as amostras: a) ZnO, b) ZnO+Fuc, c) ZnO+NbCl₅, onde diferenças de intensidade e forma dos sinais são claramente observadas entre as amostras. Essas variações podem ser atribuídas a diferentes tipos de defeitos gerados ou à interação dos materiais com aditivos, como o fucana (C₆H₁₂O₅) e o cloreto de nióbio (NbCl₅). Em contraste, a caixa à direita da figura exibe uma ampliação do sinal, destacando essas variações nas intensidades e permitindo uma análise mais detalhada dos parâmetros de ressonância.

No caso do óxido de zinco (ZnO), tais oscilações podem estar associadas à variação dos estados eletrônicos em torno das vacâncias de oxigênio ou zinco, o que gera alterações no comportamento magnético e se reflete na medição de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) (KITTEL, 2005). O valor do fator g , que descreve a relação entre o momento magnético e o momento angular dos elétrons, é um parâmetro crítico na caracterização de defeitos. O fator g foi calculado para cada ressonância observada nas amostras.

Além disso, a largura da linha (ΔH_{pp}), que está relacionada à homogeneidade do campo magnético e à presença de interações de spin, foi determinada a partir da análise das curvas de ressonância. Essas variações nas características dos sinais EPR entre as amostras indicam que o comportamento magnético do ZnO é significativamente alterado pela presença de diferentes aditivos, o que pode influenciar diretamente as propriedades eletrônicas e óticas do material. A análise desses sinais fornece informações valiosas sobre os defeitos presentes, as interações entre os spins eletrônicos e as possíveis modificações na estrutura do material devido ao doping com Fucana e cloreto de nióbio.

No caso do óxido de zinco (ZnO), tais oscilações podem estar associadas à variação dos estados eletrônicos em torno das vacâncias de oxigênio ou zinco, o que gera alterações no comportamento magnético e se reflete na medição de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) (KITTEL, 2005). Ambos os parâmetros, g e ΔH_{pp} , são apresentados na tabela 19, permitindo uma comparação quantitativa entre as amostras e facilitando a identificação das diferenças nas interações magnéticas e na concentração de defeitos.

Tabela 19 Informações das amostras (etapa 3), campo magnético da vaga, fator g e largura de linha.

Amostras	Campo magnético (T)	Factor g ($\pm 0,001$)	Largura da linha (ΔH_{pp}) ($\pm 0,001$)
b) ZnO+Fuc	0,3469	1,95043	4
c) ZnO+NbCl5	0,3468	1,95099	8
d) ZnO+NbCl5+Fuc	0,3468	1,95099	5

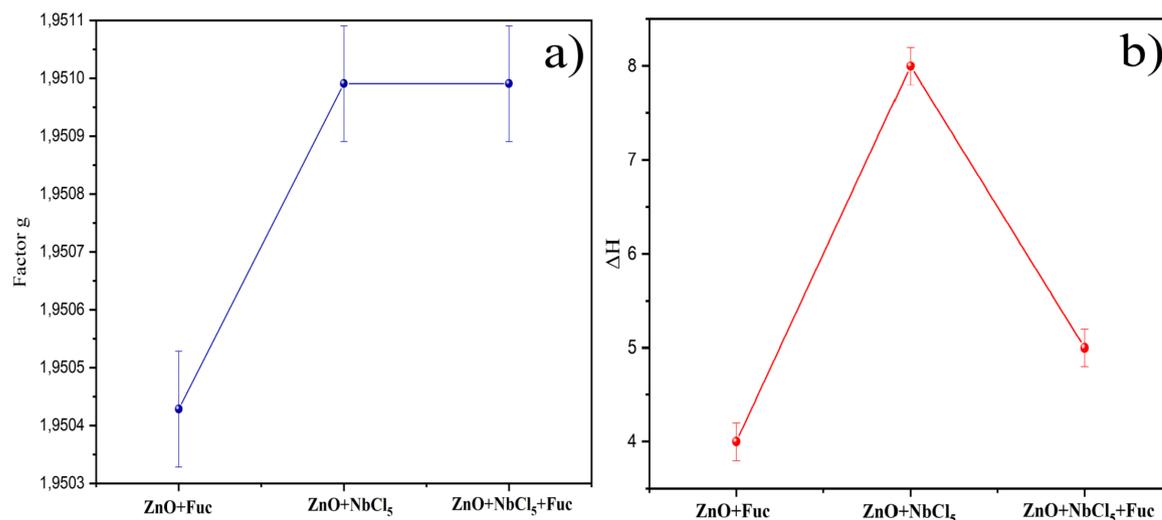
Fonte: elaborado pela própria autoria.

Na figura 70a, o fator g varia entre os valores $1,95043 \pm 0,001$ e $1,95099 \pm 0,001$, apresentando uma pequena flutuação. Essa variação sutil sugere um comportamento delicado na interação dos elétrons desemparelhados com o campo magnético aplicado. Esse comportamento pode estar associado a pequenas modificações no ambiente local dos elétrons, como a presença de defeitos estruturais, lacunas ou impurezas no material, que afetam o valor do fator g (FRAIT; GEMPERLE, 1977).

A flutuação observada é característica de materiais paramagnéticos, onde a interação dos elétrons com o campo magnético externo é influenciada por fatores como a rede cristalina e a configuração local dos spins. Além disso, tais flutuações podem ser atribuídas a variações no ambiente magnético local, incluindo efeitos de desordem, impurezas ou mesmo interações de spin locais, que geram pequenas alterações no valor do fator g (BLUNDELL, 2001;

VLASENKO; WATKINS, 2005). Esse fenômeno é frequentemente observado em materiais paramagnéticos e fornece informações sobre as propriedades eletrônicas e estruturais do material.

Figura 70 Parâmetros clássicos na ressonância paramagnética eletrônica (etapa 3), a) fator g em função das amostras; b) largura da linha em função das amostras



Fonte: elaborado pela própria autoria.

5.8 TÉCNICA ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS)

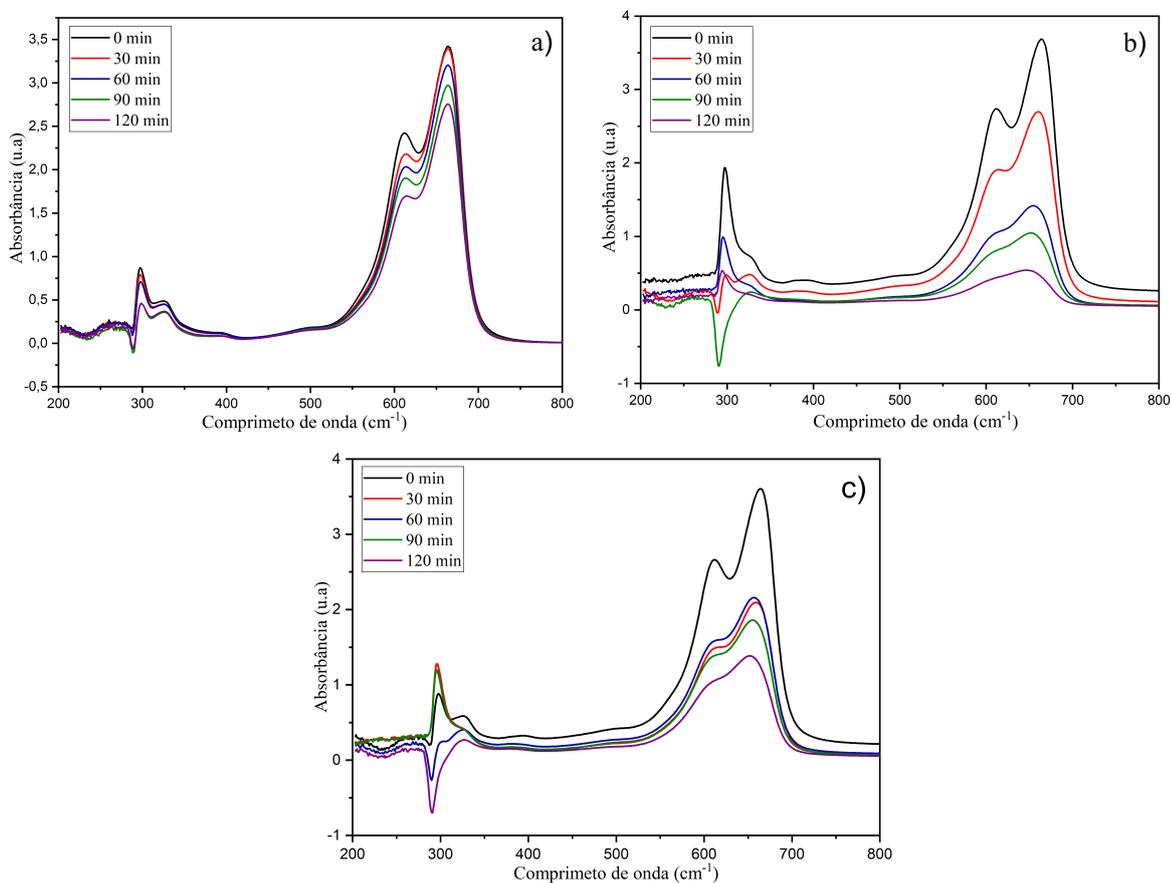
A espectroscopia UV-Vis é especialmente útil para observar a formação de espécies intermediárias e a dinâmica dos processos redox, que são fundamentais na catálise (BEGUM et al., 2018). Além disso, a técnica facilita a avaliação da estabilidade e possível desativação de catalisadores, sem a necessidade de intervenções invasivas (ZHAO et al., 2020).

Em todas as etapas cada uma das amostras foi exposta ao sol do meio-dia em diferentes intervalos de tempo e para diferenciar cada uma delas foram utilizadas cores: para o tempo 0 (cor preta), para 30 min (cor vermelha), para o tempo 60 min (cor azul), para tempo 90 min (cor verde), para tempo 120 min (cor violeta). O artigo “**Negative Absorption Peaks in Ultraviolet–Visible Spectrum of Water**” (JI et al., 2016), descreve o fenômeno de absorção UV-vis negativa, também conhecido como absorção negativa UV-vis (AN) ou emissão de absorção negativa (EAN).

5.8.1 Nanopartículas comerciais de ZnO dopadas com nióbio e fucose (etapa 1)

As figuras 71 e 72 mostra a absorção da degradação do MB com a mistura das partículas em estudo (ZnO (comercial), NbCl₅ e fucose), revelando que foi observada uma diminuição significativa na concentração do corante nestas condições. Em circunstâncias ideais, o estudo foi realizado em azul de metileno com ZnO, NbCl₅ e fucose; utilizando vários intervalos de tempo de 0 min até 120 min, importantes para avaliar o comportamento catalítico das partículas.

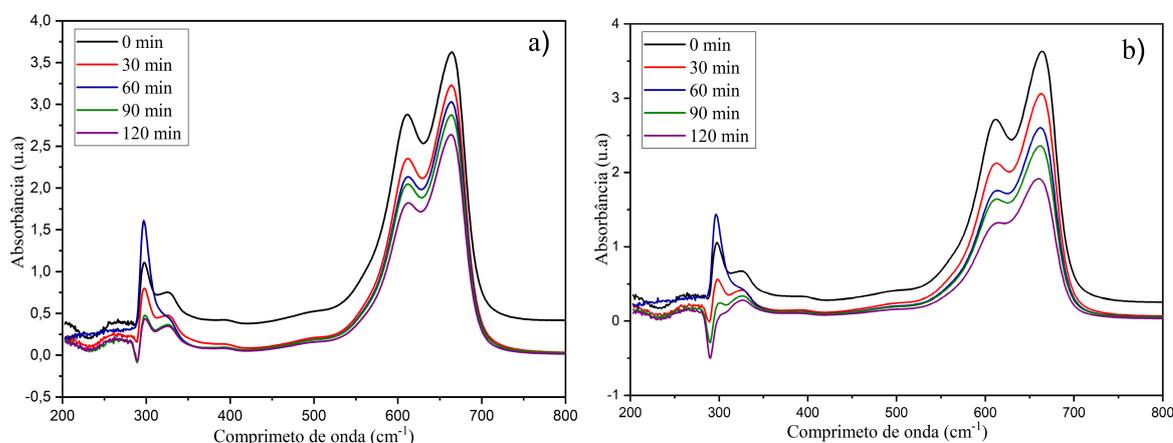
Figura 71 Espectros de absorção UV-vis para nanopartículas (etapa 1), a) Azul de metileno (AM); b) AM+ ZnO (comercial); c) AM+ ZnO+ Fuc.



Fonte: elaborado pela própria autoria.

Na figura 71 e 72, com base nas curvas representativas da absorbância dos materiais, são observados 5 picos característicos ao longo dos espectrogramas, no qual são observados três picos na região do ultravioleta (UV), isso geralmente indica a presença de múltiplas transições eletrônicas no material. Cada pico poderia corresponder a uma transição eletrônica diferente, esses picos oscilam entre três comprimentos de onda diferentes.

Figura 72 Espectros de absorção UV-vis para nanopartículas (etapa 1), a) AM+ ZnO+ NbCl₅; b) AM+ ZnO+ NbCl₅+ Fuc.



Fonte: elaborado pela própria autoria.

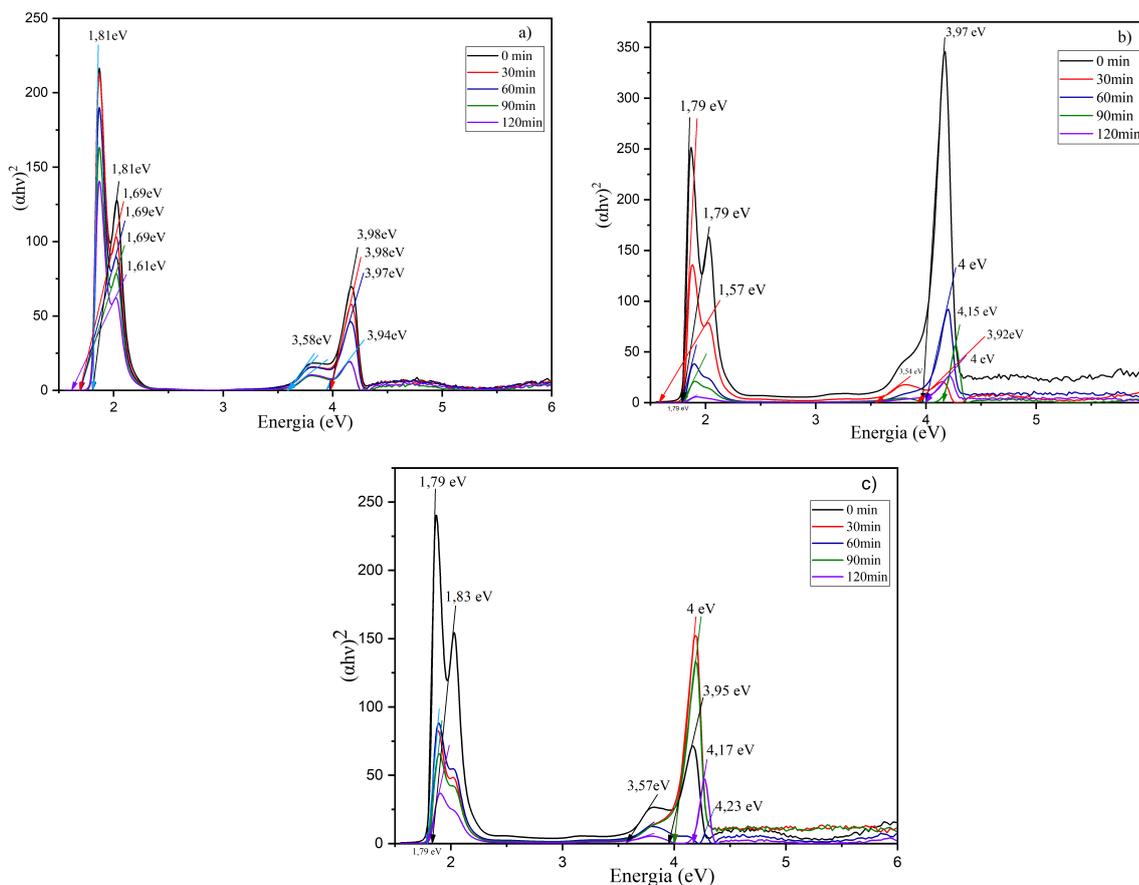
O primeiro em 288 nm, vale esclarecer que em alguns tempos de exposição apresenta absorvância negativa, onde tem implicações significativas, especialmente para a água, pois pode ajudar a proteger os organismos vivos da radiação UV prejudicial, convertendo a luz UV em luz de menor energia, como visível ou infravermelha. Além disso, este fenômeno pode influenciar propriedades ópticas, reações químicas e processos biológicos em soluções aquosas (JI et al., 2016). O segundo de 295 a 298 nm e o terceiro em a faixa de 325 a 327 nm. Esses picos adicionais também podem ser causados pela presença de defeitos cristalinos ou impurezas no material, que criam níveis de energia intermediários que permitem transições para energias mais baixas, resultando em absorções em comprimentos de onda mais longos dentro do espectro UV (CHAO et al., 2024). Além disso, se o material possuir nanoestruturas ou apresentar fenômenos de ressonância, isso poderá gerar picos adicionais devido às propriedades ópticas específicas associadas à sua estrutura (MALIKI et al., 2022).

Agora nas figura 71 e 72, são observados 2 picos característicos em todos os espectrogramas, tipicamente identificados na região visível (vis), o primeiro nesta região está na faixa de 611nm a 613nm e o segundo de 652nm a 664 nm. A degradação do azul de metileno (composto orgânico amplamente utilizado em experimentos de colorimetria e como indicador redox) em um espectro UV-Vis esses picos apresentam uma redução ao longo do tempo, isso pode ser um sinal de que o azul de metileno está se decompondo ou se transformando em outros produtos com diferentes estruturas eletrônicas que possuem distintos padrões de absorção (GOUDJIL et al., 2023; HEMDAN, 2023). Esta análise (figura 71b) mostrou que as amostras de óxido de zinco e fucose na solução de MB tratadas sob irradiação de luz visível

foram continuamente reduzidas com o tempo de reação, e foi encontrada uma quantidade significativa de mineralização do corante. Na redução fotocatalítica de poluentes, o material semiconductor desempenha um papel crucial como catalisador, e seu band gap (E_g) é crítico na determinação do comprimento de onda apropriado da luz que ativa o material e adapta suas aplicações práticas.

Utilizando os espectros de absorção óptica de cada amostra baseada em ZnO mostrado nas figuras 71 e 72, o respectivo band gap é estimado usando o método Tauc equação 9 (figuras 73 e 74), conforme descrito no artigo de Makuła, Pacia e Macik (MAKUŁA; PACIA; MACYK, 2018). Os valores de energia do gap (E_g) de todas as amostras são calculados a partir de $(\alpha * hv)^2$ versus o gráfico $E(hv)$. A parte linear de cada curva é extrapolada para o eixo x onde ela a intercepta, E_g é extraído, conforme mostrado na figura 73 e 74.

Figura 73 Gráfico Tauc para determinação do band gap de nanopartículas (etapa 1), a) Azul de metileno (AM); b) AM+ ZnO (comercial); c) AM+ ZnO+ Fuc.

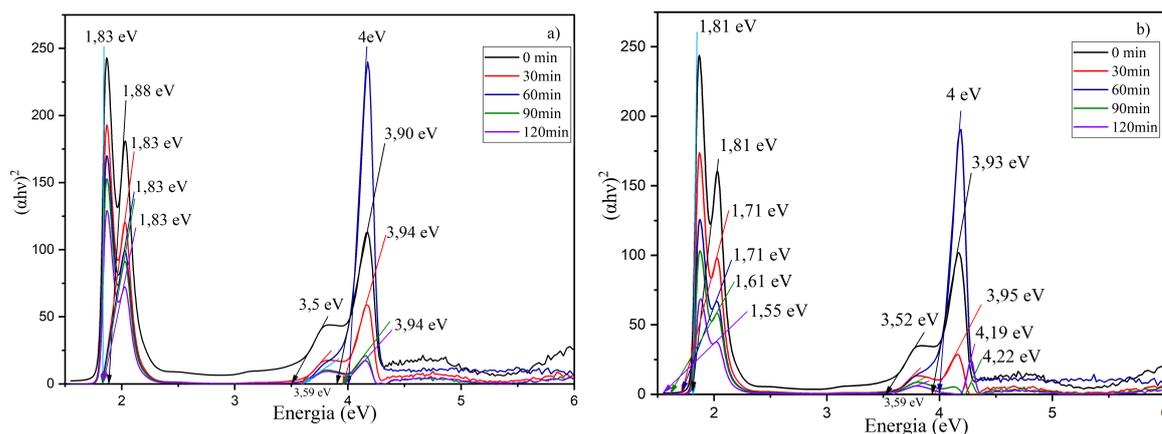


Fonte: elaborado pela própria autoria.

"Variação de energia, ou 'lacuna de energia', significa a disparidade de potencial entre

a camada eletrônica ocupada mais externa (banda de valência) e a camada eletrônica vazia (banda de condução) em substâncias como semicondutores e isolantes" (ASHCROFT; MERMIN, 1976).

Figura 74 Gráfico Tauc para determinação do band gap de nanopartículas (etapa 1), a) AM+ ZnO+ NbCl₅; b) AM+ ZnO+ NbCl₅+ Fuc.



Fonte: elaborado pela própria autoria.

Os resultados obtidos mostram como a banda de energia (Energy Gap) de um material varia ao longo do tempo (figura 74), desde o tempo inicial (0 min) até o tempo final (120 min). O gap energético em alguns momentos apresenta leves flutuações, com valores variando entre 1,55 eV e 4,23 eV. Nos primeiros minutos, principalmente nos minutos $T = 0$ e $T = 30$, ocorrem mudanças mais evidentes nas configurações das amostras, onde a energia da banda aumenta significativamente, sugerindo que o material sofre algum tipo de rearranjo estrutural ou ajuste em seu comportamento eletrônico (HARPER, 1972; LONG, 1956). Entretanto, após $T = 90$ minutos, as variações se estabilizam, indicando que o material atinge um estado de equilíbrio ou uma configuração estável (ZIMAN, 1979; JACKSON, 2010).

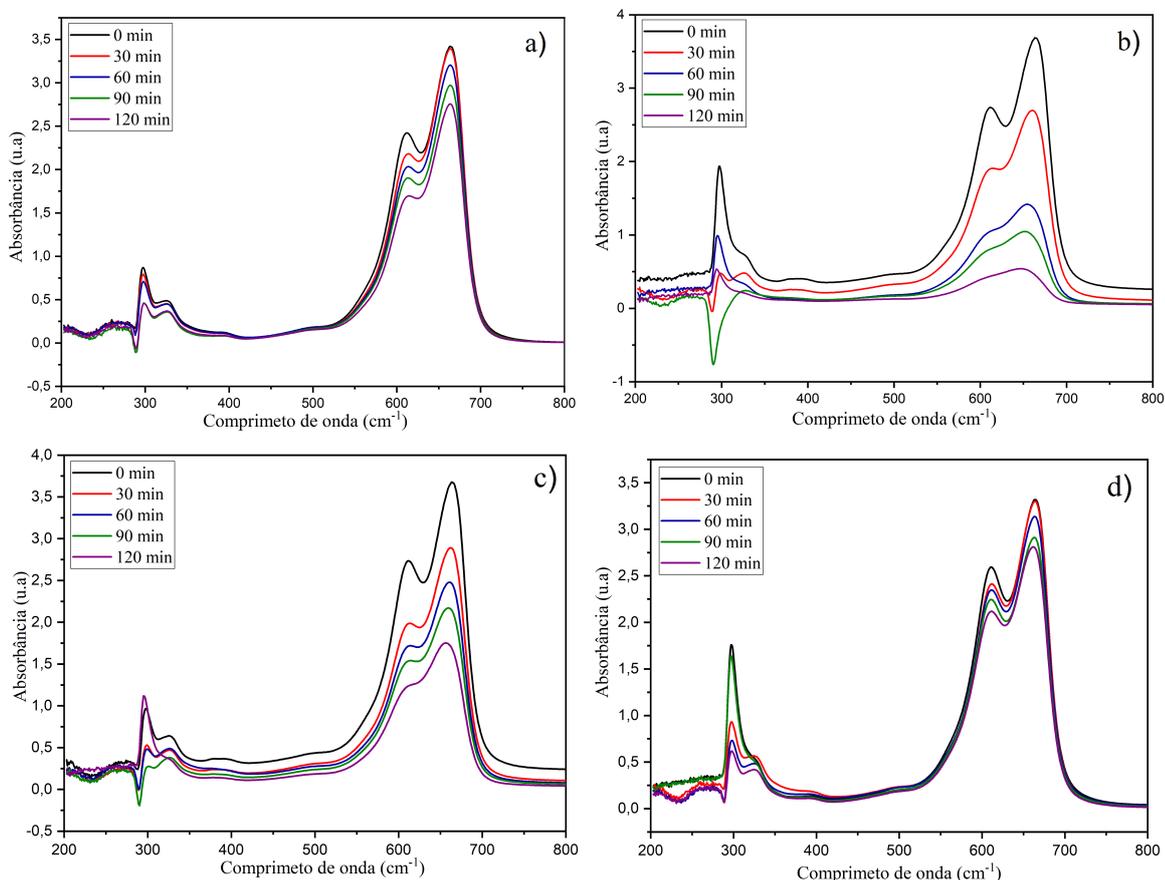
Esses resultados indicam que o material passa por processos de relaxamento eletrônico nos primeiros minutos, estabilizando-se após cerca de 90 minutos, possivelmente devido à difusão de portadores de carga, interações térmicas ou mudanças estruturais (MADELUNG, 2004). As amostras com múltiplos valores de energia de banda proibida podem estar influenciadas por diferentes fases ou componentes da estrutura. Em materiais compósitos, como ZnO, NbCl₅ ou Fuc, cada componente pode ter um comportamento eletrônico distinto, gerando diferentes energias de banda e níveis adicionais dentro da lacuna de banda (MADELUNG, 2004; SZE; LI; NG, 2021). As transições eletrônicas iniciais também podem causar flutuações

na distribuição de elétrons, explicando as variações observadas nas energias de banda.

5.8.2 Nanopartículas comerciais de ZnO dopadas com nióbio (diluído em ácido acético) e fucose (etapa 2)

A figura 75 mostra a absorção da degradação do MB em meio da mistura das partículas em estudo (ZnO (comercial), NbCl₅ e fucose), revelando que foi observada uma diminuição significativa na concentração do corante nestas condições.

Figura 75 Espectros de absorção UV-vis para nanopartículas (etapa 2), a) Azul de metileno (AM); b) AM+ ZnO (comercial); c) AM+ ZnO+ Fuc; d) AM+ ZnO+ NbCl₅.



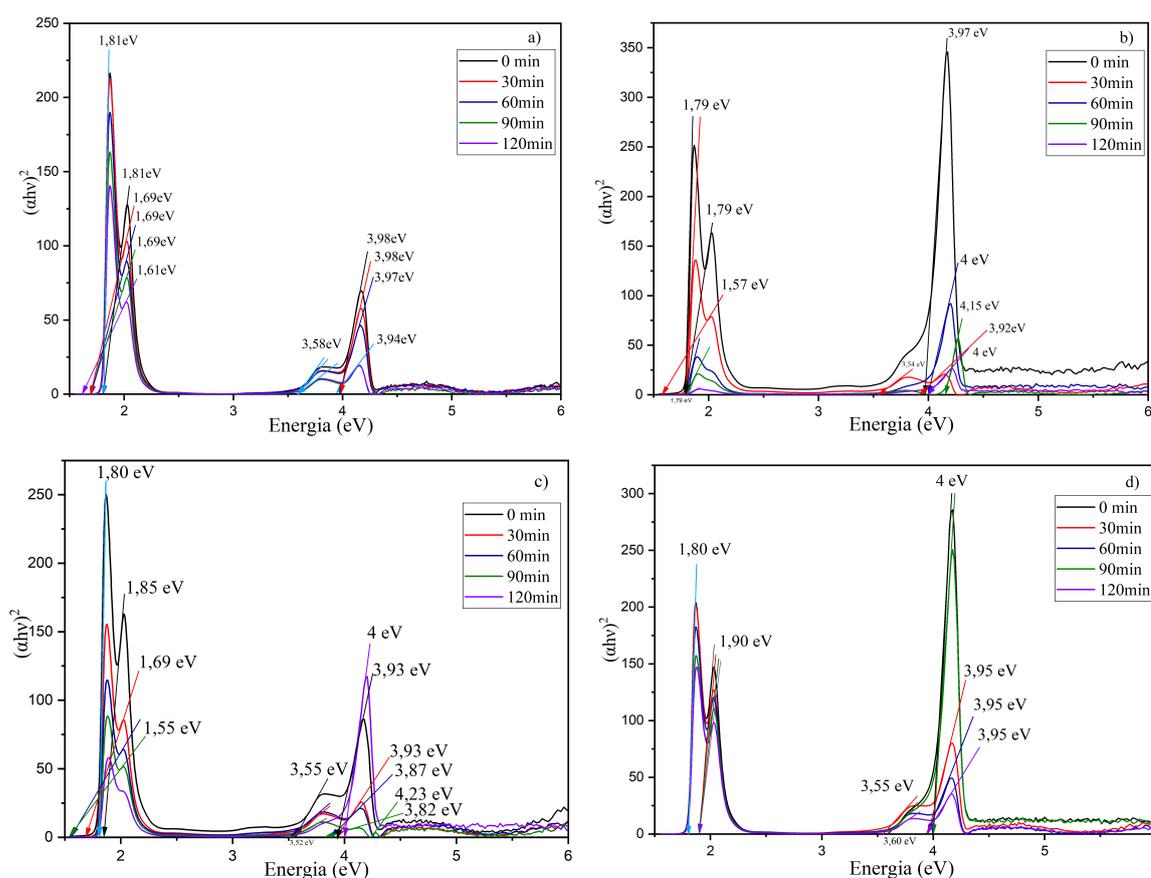
Fonte: elaborado pela própria autoria.

Em circunstâncias ideais, o estudo foi realizado em azul de metileno com ZnO, NbCl₅ e fucose; usando vários intervalos de tempo de 0 min a 120 min, importante para avaliar o comportamento catalítico das partículas. Na figura 75, com base nas curvas que representam a absorbância dos materiais, os mesmos 5 picos característicos são observados ao longo dos espectrogramas encontrados na primeira etapa. O primeiro em 288 nm, vale esclarecer que

em alguns momentos de exposição apresenta absorbância negativa, o que tem implicações importantes, principalmente para a água (JI et al., 2016). O segundo de 295 a 300 nm e o terceiro na faixa de 325 a 326 nm. Agora na mesma figura 75, na região visível (vis) como no estágio 1, 2 picos característicos são identificados em todos os espectrogramas, o primeiro nesta região está na faixa de 611 nm a 613 nm e o segundo de 652 nm a 664 nm, sendo estes os picos máximos de absorção do azul de metileno.

Na redução fotocatalítica de poluentes, como mencionado na primeira etapa, a banda proibida (E_g) é essencial para uma compressão adequada do comprimento de onda da luz que ativa o material. Usando os espectros de absorção óptica de cada amostra baseada em ZnO mostrada na Figura 76, a respectiva lacuna de banda é estimada usando o método Tauc da equação 9.

Figura 76 Gráfico Tauc para determinação do band gap de nanopartículas (etapa 2), a) Azul de metileno (AM); b) AM+ ZnO (comercial); c) AM+ ZnO+ Fuc; d) AM+ ZnO+ NbCl₅.



Fonte: elaborado pela própria autoria.

A determinação dos valores de energia do gap (E_g) para todas as amostras foi realizada a partir da análise dos espectros de absorção, onde a posição dos picos de absorção nas regiões

UV e visível foi utilizada para inferir as transições eletrônicas no material. O comportamento espectral de cada amostra foi analisado em função do tempo de exposição à radiação solar, e a modificação do gap energético foi observada ao longo das diferentes amostras. Os resultados obtidos mostram como a energia de banda das amostras varia ao longo do tempo (figura 76), desde os 0 minuto até os 120 minutos, com flutuações mais pronunciadas nos primeiros tempos.

Em geral, observa-se que as energias de banda tendem a se estabilizar com o passar do tempo, embora cada amostra apresente um comportamento distinto. No caso da amostra de azul de metileno (AM), os valores de energia de banda se mantêm praticamente constantes durante todo o período de medição. Os três valores de energia, 1,81 eV, 3,58 eV e 3,98 eV, não apresentam mudanças significativas ao longo dos 120 minutos, o que indica que a amostra tem um comportamento estável e não experimenta rearranjos estruturais ou ajustes eletrônicos durante o experimento.

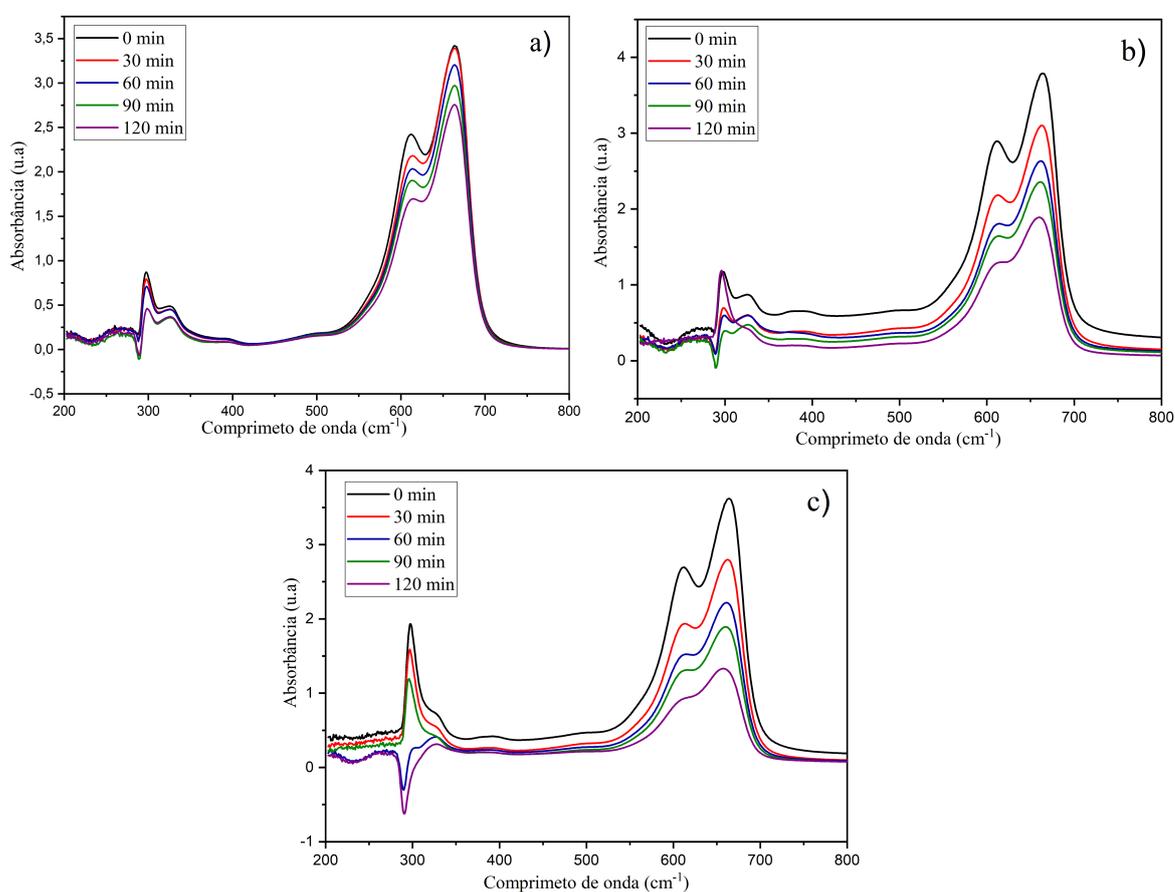
Por outro lado, a amostra que combina azul de metileno com ZnO comercial (AM + ZnO) mostra uma leve diminuição na energia de banda nos primeiros 30 minutos, especialmente no valor de 1,79 eV, que diminui para 1,57 eV. Aos 90 minutos, observa-se um pequeno aumento na energia de banda, alcançando 4,15 eV, o que sugere que a presença de ZnO tem um impacto moderado no comportamento eletrônico da amostra. Nas amostras que contêm azul de metileno, ZnO e Fuc (AM + ZnO + Fuc), observam-se flutuações mais significativas. Nos primeiros 30 minutos, os valores de energia de banda caem, mas depois aumentam consideravelmente, alcançando um valor máximo de 4,23 eV aos 90 minutos. Essas variações indicam que a adição de Fuc influencia de maneira considerável a estrutura eletrônica da amostra, gerando instabilidade nas primeiras etapas antes que os valores se estabilizem.

Finalmente, na amostra AM + ZnO + NbCl₅, também se observam flutuações ao longo do tempo, com um aumento nos valores da energia de banda. Nos primeiros minutos, os valores de energia são 1,8 eV, 1,9 eV, 3,6 eV e 4 eV. À medida que o tempo avança, a energia de banda aumenta, alcançando 4,23 eV aos 90 minutos, mas posteriormente se estabiliza perto de 3,95 eV aos 120 minutos. Isso sugere que o NbCl₅ tem um efeito na variabilidade da energia de banda, embora também contribua para a estabilização com o tempo.

5.8.3 Síntese de nanopartículas óxido de zinco dopado com nióbio e fucose (etapa 3)

A figura 77 e 78 mostra a absorção da degradação do MB em meio básico e com dopagem das partículas em estudo (ZnO (sintético), NbCl₅ e fucose), revelando que foi observada uma diminuição significativa na concentração do corante nestas condições. Em circunstâncias ideais, o estudo foi realizado em azul de metileno com ZnO, NbCl₅ e fucose; utilizando vários intervalos de tempo de 0 min até 120 min, importantes para avaliar o comportamento catalítico das partículas.

Figura 77 Espectros de absorção UV-vis para nanopartículas (etapa 3), a) Azul de metileno (AM); b) AM+ ZnO (sintético); c) AM+ ZnO+ Fuc.

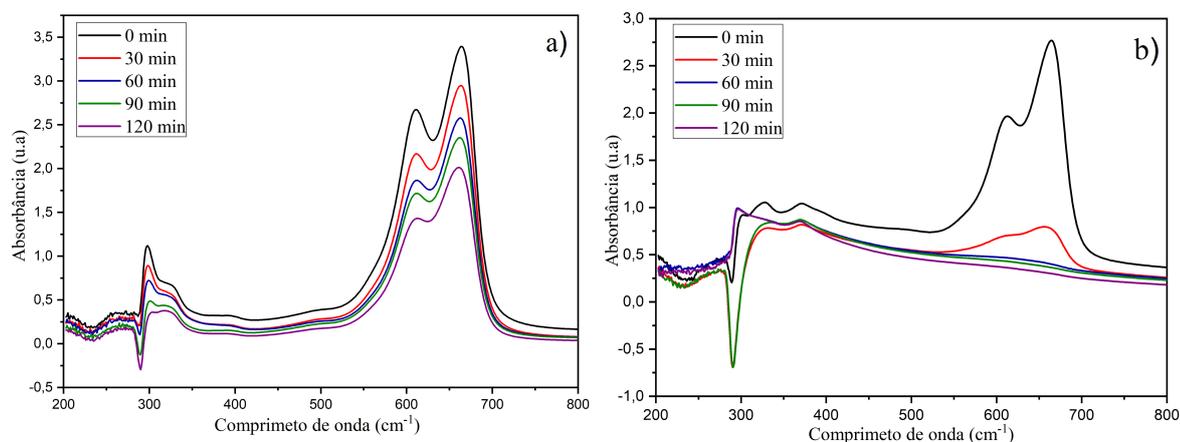


Fonte: elaborado pela própria autoria.

Nas figuras 77 e 78, com base nas curvas representativas da absorbância dos materiais, observam-se 5 picos característicos ao longo dos espectrogramas, como nas etapas 1 e 2, em que três picos são encontrados na região ultravioleta (UV), o que geralmente indica a presença de múltiplas transições eletrônicas no material (CHEN; JARAMILLO, 2017). Cada pico pode corresponder a uma transição eletrônica diferente, e esses picos oscilam

entre três comprimentos de onda distintos, evidenciando a complexidade das interações no material. A observação desses picos também é fundamental para entender as modificações no comportamento eletrônico do material ao longo do tempo de exposição à radiação, o que pode ser crucial para aplicações como sensores ópticos ou dispositivos fotovoltaicos (CHEN; JARAMILLO, 2017; ZHANG, 2009).

Figura 78 Espectros de absorção UV-vis para nanopartículas (etapa 3), a) AM+ ZnO+ NbCl₅; B) AM+ ZnO+ NbCl₅+ Fuc.

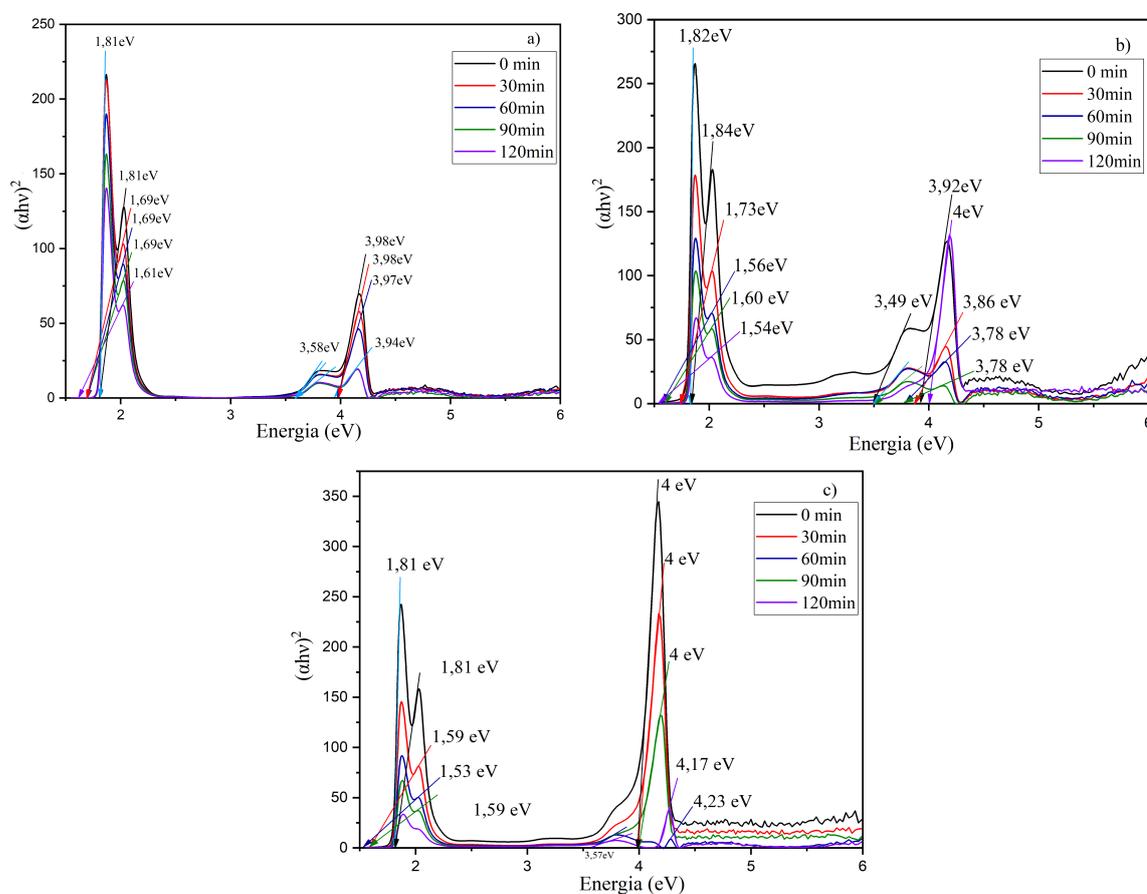


Fonte: elaborado pela própria autoria.

Assim como nas duas etapas anteriores, o primeiro pico ocorre entre 288 nm e 290 nm, e em alguns tempos de exposição apresenta absorvância negativa, o que tem implicações importantes, principalmente para a água. O segundo pico está na faixa de 295 a 298 nm, e o terceiro na faixa de 326 nm. Na figura 78a, o terceiro pico de absorção desaparece, mostrando apenas dois picos. Já na figura 78b, é evidente o surgimento de quatro picos de absorção nesta faixa do UV: o primeiro entre 290 e 291 nm, o segundo entre 295 e 301 nm, o terceiro em 327 nm e o quarto em 370 nm.

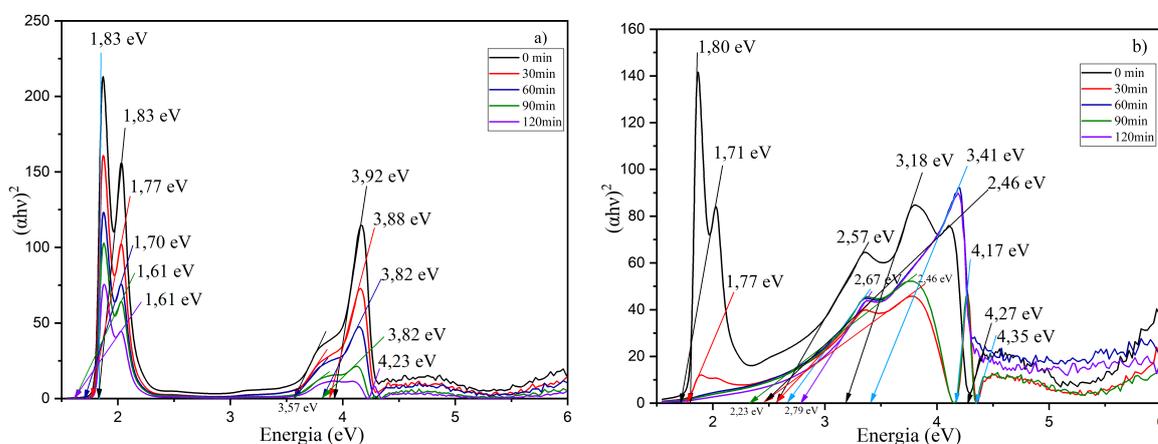
Agora nas figuras 77 e 78, são observados em todos os espectrogramas 2 picos característicos, tipicamente identificados na região visível (vis), o primeiro nesta região está no variam de 611 nm a 613 nm e o segundo de 656 nm a 664 nm. Na figura 78b, foi mostrado que amostras de óxido de zinco, cloreto de nióbio e fucose apresentam uma redução considerável esses picos mostram a mineralização do mineral, do tempo 30 ao tempo 120 min. Assim como nas duas etapas anteriores, a redução fotocatalítica dos contaminantes é evidenciada, utilizando os espectros de absorção óptica de cada amostra à base de ZnO mostrados nas figuras 77 e 78, a respectiva banda a lacuna (79 e 80) é estimada usando a equação do método de Tauc 9.

Figura 79 Gráfico Tauc para determinação do band gap de nanopartículas (etapa 3), a) Azul de metileno (AM); b) AM+ ZnO (comercial); c) AM+ ZnO+ Fuc.



Fonte: elaborado pela própria autoria.

Figura 80 Gráfico Tauc para determinação do band gap de nanopartículas (etapa 3), a) AM+ ZnO+ NbCl₅; b) AM+ ZnO+ NbCl₅+ Fuc.



Fonte: elaborado pela própria autoria.

A exposição à luz solar influencia as propriedades ópticas e eletrônicas de cada amostra, e

os valores de E_g são avaliados em função do tempo de exposição. Na figura 80 apresenta todos os valores de energia de gap (E_g) encontrados para cada uma das amostras e seus respectivos tempos de exposição à luz solar.

A análise dos resultados permite observar como a interação com a luz solar modifica as características eletrônicas de cada material, influenciando a largura da banda de energia (E_g) e, conseqüentemente, as suas propriedades ópticas e de absorção. Além disso, é possível avaliar o efeito da adição de compostos como ZnO, Fuc e NbCl₅. De modo geral, observa-se que o Azul de Metileno (AM) puro mantém uma energia de gap constante ao longo do tempo, com valores próximos a 1,81 eV em todas as medições, o que sugere estabilidade estrutural e eletrônica do material. No entanto, amostras contendo ZnO juntamente com Fuc e NbCl₅ apresentam maior variabilidade em seus picos de energia de gap. Em particular, a amostra AM + ZnO + NbCl₅ + Fuc apresenta um grande número de picos variando entre valores de 1,71 eV e 4,27 eV, indicando que a combinação destes compostos gera maior complexidade nas transições eletrônicas do material.

Com o passar do tempo, não são observadas alterações significativas nas amostras com AM e ZnO, mas as amostras com os aditivos apresentam ligeiras flutuações nos valores de energia do gap, o que pode estar relacionado a processos de estabilização ou ajustes estruturais internos. Esses resultados sugerem que as adições de ZnO, Fuc e NbCl₅ alteram significativamente as propriedades ópticas das nanopartículas, que poderiam ser utilizadas em aplicações que buscam controlar ou modificar transições eletrônicas em função do tempo (CHEN; JARAMILLO, 2017; ZHANG, 2009).

A dopagem pode interromper a simetria e resultar em defeitos nos centros de rede, o que altera a arquitetura da banda e causa grandes variações nas características ópticas (ÖZGÜR et al., 2005). De acordo com esse conceito, a dopagem preencheu os níveis inferiores da banda de condução com excesso de elétrons livres, levando a um aumento no nível de Fermi, ou em outras palavras, a concentração de portadores foi proporcional à tendência energia gap (BURSTEIN, 1954; MOSS, 1954).

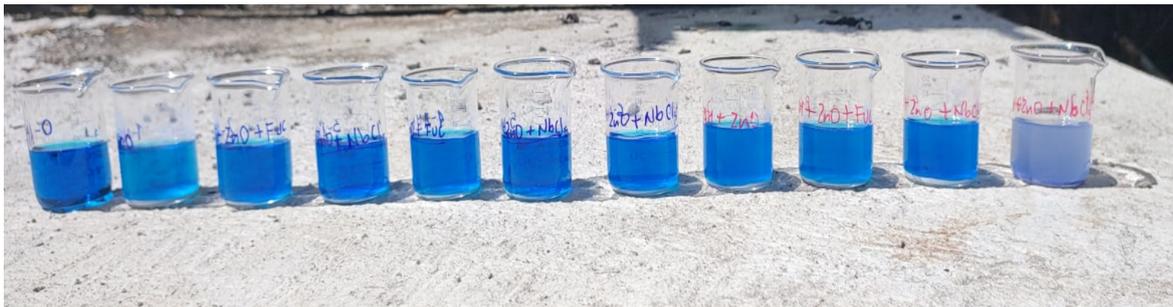
5.9 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

Os problemas ambientais decorrentes de contaminantes emergentes têm adquirido crescente relevância, pois representam uma ameaça significativa à segurança dos ecossistemas aquáticos e à saúde humana. Esta situação tem gerado uma preocupação crescente a nível global, impulsionando a procura de soluções ecológicas e sustentáveis para mitigar os seus efeitos. No entanto, o desenvolvimento de tecnologias eficazes para enfrentar este desafio continua a ser um desafio complexo e importante (MEERBERGEN et al., 2017; MUTALIB; JAAFAR, 2022).

O desenvolvimento de fotocatalisadores eficientes para tratar corantes industriais, considerados poluentes emergentes, ainda está em fase inicial. Embora haja avanços, as soluções ativas sob luz visível permanecem limitadas (NAZRI; SAPAWE, 2020; SUN; O'CONNELL, 2022). Os corantes sintéticos, comuns nas indústrias têxteis e de couro, são persistentes e tóxicos, representando riscos para a saúde humana e para os ecossistemas aquáticos. Portanto, é essencial desenvolver tecnologias sustentáveis para a sua degradação eficiente (CARMEN; DANIELA, 2012; PADHI et al., 2012).

A pesquisa tem como foco a otimização de fotocatalisadores com alto desempenho. Testes fotocatalíticos foram realizados em amostras mistas e dopadas, com degradação fotocatalítica do MB. Os cálculos de concentração de azul de metileno na água usando a **lei de Beer-Lambert** (equação 8) podem ser afetados por fatores como desvios não lineares em altas concentrações, interferência da água e dispersão de luz em soluções turvas. Além disso, a saturação do detector na faixa UV pode reduzir a precisão da medição. Esses fatores são bem conhecidos na espectrofotometria, onde se destaca a importância de trabalhar com concentrações moderadas e comprimentos de onda ótimos para evitar erros (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2019; FERNÁNDEZ-PÉREZ; MARBÁN, 2022). Devido a estas limitações, optou-se por tomar apenas os valores de absorvância na faixa visível (612 nm e 664 nm), onde o azul de metileno apresenta picos de absorção mais claros e estáveis, o que permite obter resultados mais confiáveis e precisos nas medições de concentração (VITHA, 2018; KHAN et al., 2022). A figura 81 é o experimento desta pesquisa, conforme ilustrado na metodologia figura 38, pode-se observar cada uma das etapas, onde fica evidente a degradação esperada nas partículas que são sintetizadas.

Figura 81 Experimento da pesquisa de investigação de todas as etapas.



Fonte: elaborado pela própria autoria.

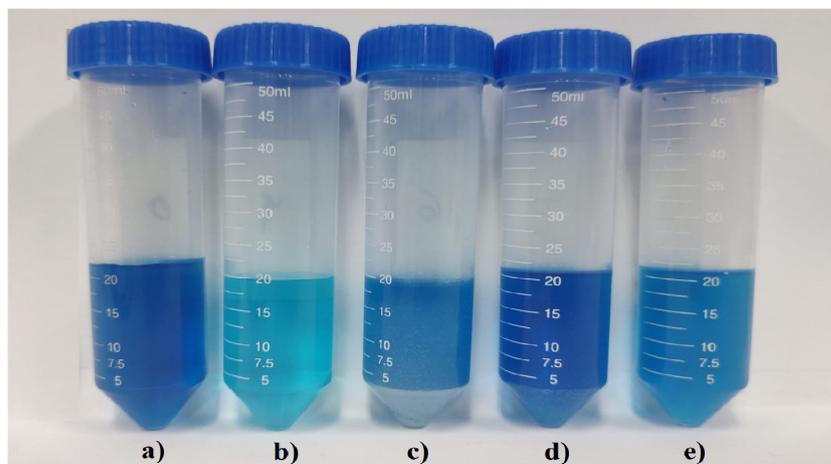
Portanto, o processo fotocatalítico é agora aplicado à remoção do azul de metileno com o ZnO misturado e sintetizado e dopado, uma vez que estes materiais possuem características adequadas para serem aplicados como potenciais materiais fotocatalisadores. As partículas misturadas pelos métodos simples e sintetizadas na co-precipitação foram usadas para avaliar seu desempenho fotocatalítico sob irradiação de luz visível e em relação aos resultados discutidos no capítulo anterior.

Já foram publicados relatórios anteriores que utilizam síntese de co-precipitação para ZnO como fotocatalisador na degradação de corantes (**seção 3.3.2.8**) e outros pesquisadores relatam que esta técnica permite dopar ZnO e estender sua atividade para um amplo espectro (**seção 3.2.3.6**). No entanto, até onde sabemos, nenhum estudo relatou catalisadores de ZnO dopados com cloreto de nióbio-fucose por mistura básica e co-precipitação, aplicados sob fotocatalise acionada por luz visível com azul de metileno como modelo contaminante, juntamente com um profundo conhecimento de suas propriedades estruturais, morfológicas e de tamanho, texturais, composicionais e ópticas na respectiva aplicação. Portanto, os resultados alcançados nesta pesquisa são apresentados nas subseções a seguir.

5.9.1 Nanopartículas comerciais de ZnO dopadas com nióbio e fucose (etapa 1)

A imagem 82, mostra o experimento da etapa 1 em 120 min de exposição ao sol, onde continham uma solução azul de metileno (AM) em cada um dos frascos onde foi tratado com as partículas, cuja intensidade de cor variou e diminuiu progressivamente dependendo das partículas. A princípio, o corante apresenta uma tonalidade azul profunda e vibrante, mas à medida que o processo de degradação avança, o líquido começa a clarear, indicando a decomposição do azul de metileno na amostra.

Figura 82 Degradação do AM em 120 min (etapa 1), a) Azul de metileno (AM); b) AM+ ZnO; c) AM+ ZnO+ Fuc; d) AM+ ZnO+ NbCl₅; e) AM+ ZnO+ NbCl₅+ Fuc.



Fonte: elaborado pela própria autoria.

A figura 82a, 82b. mostra descritivamente a eficiência de fotodegradação da solução de azul de metileno nos distintos tempos de fotodegradação. Na tabela 20 é contemplada a eficiência de degradação (equação 10) desta etapa, mostrando que ZnO (comercial) e fucose apresentaram desempenho de degradação usando a **eficiência de degradação (% D)**(equação 10).

Tabela 20 Eficiência de degradação do azul de metileno (etapa 1), a) (AM); b) AM+ ZnO; c) AM+ ZnO+ Fuc; d) AM+ ZnO+ NbCl₅; e) AM+ ZnO+ NbCl₅+ Fuc.

Tempo (min)	a)	b)	c)	d)	e)
30	5,14 ±1,5	24,73 ±1,5	45,24 ±1,5	14,07 ±1,5	18,51 ±1,5
60	11,19 ±1,9	59,42 ±1,9	41,65 ±1,9	21,08 ±1,9	31,61 ±1,9
90	17 ±2,0	69,47 ±2,0	48,04 ±2,0	24,71 ±2,0	37,16 ±2,0
120	24,33 ±2,4	83,85 ±2,4	60,76 ±2,4	31,90 ±2,4	49,12 ±2,4

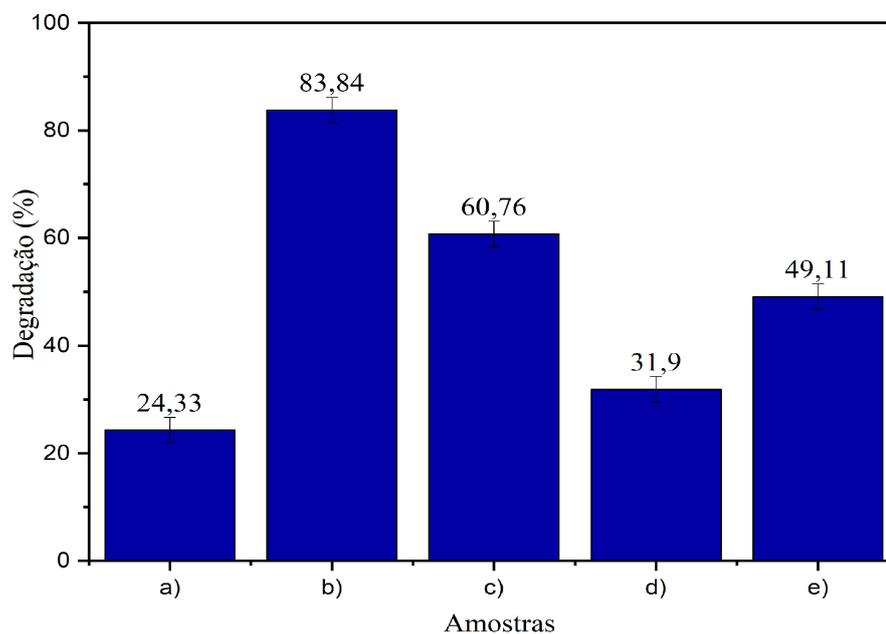
Fonte: elaborado pela própria autoria.

Os resultados nesta fase que mostram degradação efetiva estão nas partículas de ZnO (comercial) (**degradação do corante (MB) de até 83,85%**) e ZnO (comercial) + fucose (**degradação do corante (MB) de até e 60,49%**) no máximo tempo de exposição de 120 min, o óxido de zinco se degrada devido à sua forte reatividade superficial resultante de um grande número de estados de defeitos superficiais ativos (FOGLIA et al., 2019; LAURENTI et al., 2017), e a fucose contém grupos funcionais capazes de interagir com o corante, facilitando a transferência de elétrons durante a reação(ZHANG et al., 2019), o que provoca a redução

gradual do azul de metileno. Por outro lado, a degradação foi reduzida para 31% quando foi misturado com cloreto de nióbio e também os três compostos químicos foram misturados apresentou uma degradação de 49,12%.

Na figura 83 é possível observar, no tempo de 120 min, cada partícula e sua correspondente degradação. Os valores correspondentes aos tempos 30, 60, 90 e sua respectiva eficiência de degradação serão apresentados no anexo B1.

Figura 83 Eficiência de degradação do AM em 120 min (etapa 1), a) Azul de metileno (AM); b) AM+ ZnO (comercial); c) AM+ ZnO+ Fuc; d) AM+ ZnO+ NbCl₅; e) AM+ ZnO+ NbCl₅+ Fuc.



Fonte: elaborado pela própria autoria.

As curvas da figura 84a mostram as concentrações resultantes em cada intervalo de tempo, as quais foram calculadas utilizando os dois principais picos de absorção do azul de metileno nas figuras 71 e 72. Esses cálculos foram realizados com base na **equação de Beer-Lambert (equ 8)**, que relaciona a absorção com a concentração da substância.

Os valores obtidos estão reportados na tabela 21, sendo posteriormente representados graficamente em função do tempo e da temperatura de exposição ao sol. Vale destacar que todos os dados fotocatalíticos foram calculados levando-se em consideração a média de cada conjunto de medições, com seus respectivos intervalos de confiança. Estes intervalos foram extraídos por meio de uma análise estatística rigorosa, adotando um nível de confiança de 95%, o que assegura a precisão e robustez dos resultados.

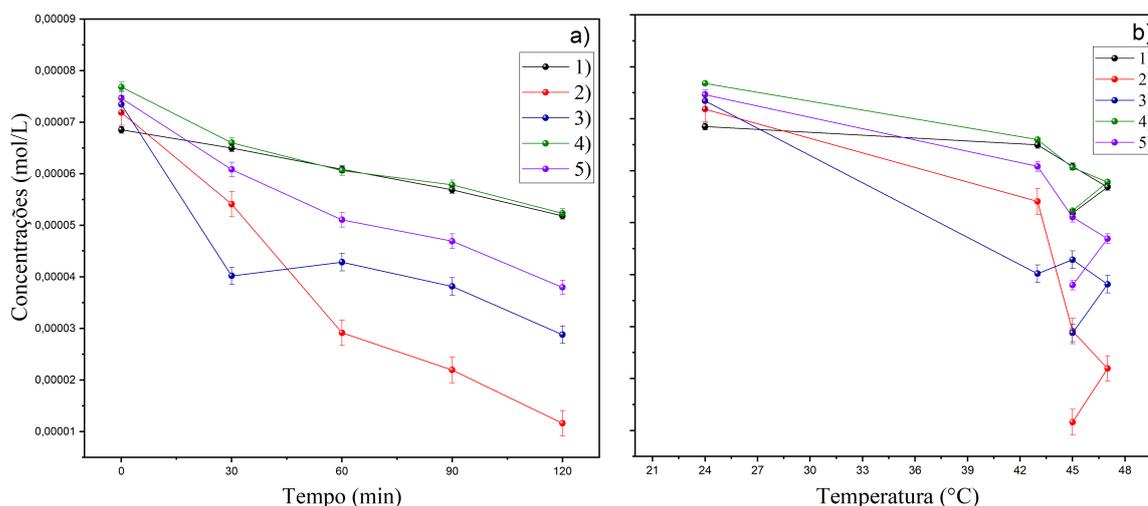
Tabela 21 Concentrações (mol/L) do azul de metileno das amostras nos diferentes tempos de tratamento ao sol (etapa 1), 1) Azul de metileno (AM); 2) AM+ ZnO; 3) AM+ ZnO+ Fuc; 4) AM+ ZnO+ NbCl₅; 5) AM+ ZnO+ NbCl₅+ Fuc.

Tempo (min) ± 0,01	Temperatura (°C) ± 0,1	1) ±6,5x10 ⁻⁵	2) ± 2,7x10 ⁻⁵	3) ±1,7x10 ⁻⁵	4) ±2,4x10 ⁻⁵	5) ±1,4x10 ⁻⁵
0	24	6,85	7,19	7,34	7,68	7,46
30	43	6,50	5,41	4,02	6,60	6,08
60	45	6,08	2,92	4,29	6,06	5,10
90	47	5,69	2,19	3,82	5,78	4,69
120	45	5,18	1,16	2,88	5,23	3,80

Fonte: elaborado pela própria autoria

Este trabalho começa abordando o desempenho dos materiais na faixa de luz visível. Além disso, é importante destacar que alguns corantes, como o azul de metileno, são fotossensíveis e sofrem autodegradação quando expostos à luz. Esse corante, por exemplo, apresenta uma degradação gradual ao longo do tempo, mas ao ser exposto ao sol, a coloração fica mais clara e há uma redução evidente na concentração. Essa alteração é influenciada tanto pelo tempo (figura 84a) quanto pela temperatura (figura 84b).

Figura 84 Concentrações do AM das partículas em diferentes tempos (etapa 1), a) Tempo; b) Temperatura.



Fonte: elaborado pela própria autoria

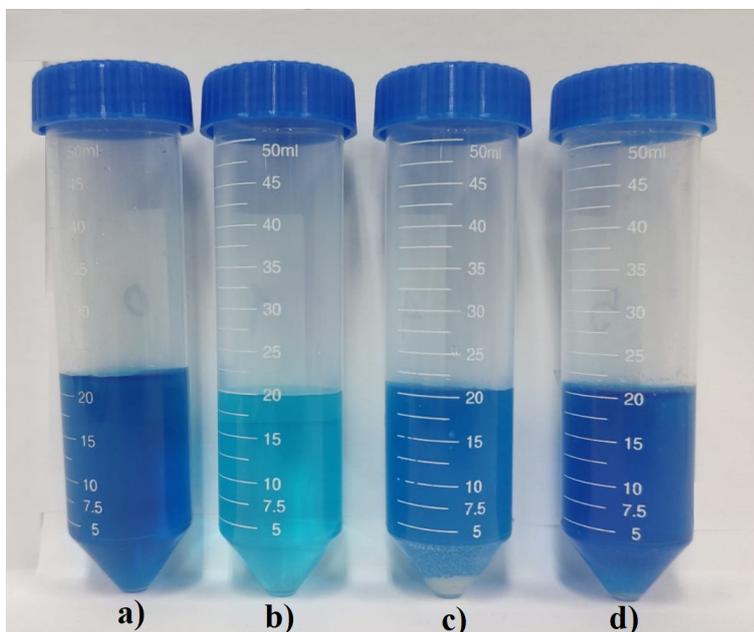
Essa abordagem metodológica permite uma avaliação mais detalhada da eficiência fotocatalítica nas diferentes condições experimentais, garantindo a confiabilidade das conclusões e permitindo uma comparação significativa entre os diferentes cenários analisados. Além disso,

a utilização de intervalos de confiança contribui para a interpretação das possíveis incertezas associadas às medições, oferecendo uma visão mais completa da variabilidade dos dados.

5.9.2 Nanopartículas comerciais de ZnO dopadas com nióbio (diluído em ácido acético) e fucose (etapa 2)

A figura 85, mostra o experimento da etapa 2 em 120 min de exposição ao sol, onde continham uma solução de azul de metileno em cada um dos frascos onde foi tratado com as partículas, cuja intensidade de cor variou e diminuiu progressivamente dependendo das partículas. A princípio, o corante apresenta uma tonalidade azul profunda e vibrante, mas à medida que o processo de degradação avança, o líquido começa a clarear, indicando a decomposição do azul de metileno na amostra. A figura 85a, 85b. mostra descritivamente a eficiência de fotodegradação da solução de azul de metileno nos distintos tempos de fotodegradação.

Figura 85 Degradação do AM em 120 min (etapa 2), a) Azul de metileno (AM); b) AM+ ZnO (comercial); c) AM+ ZnO+ Fuc; d) AM+ ZnO+ NbCl₅; e) AM+ ZnO+ NbCl₅+ Fuc.



Fonte: elaborado pela própria autoria.

Na tabela 22 é contemplada a eficiência de degradação desta etapa, mostrando que ZnO (comercial) e fucose apresentaram desempenho de degradação usando a **eficiência de degradação (% D)**(equação 10), Os resultados nesta fase que mostram degradação efetiva

estão nas partículas de ZnO (comercial) (**degradação do corante (MB) de até 83,85%**) e ZnO (comercial) + fucose (**degradação do corante (MB) de até e 53,22%**) no máximo tempo de exposição de 120 min. Por outro lado, a degradação foi reduzida para 16,70% quando foi misturado com cloreto de nióbio.

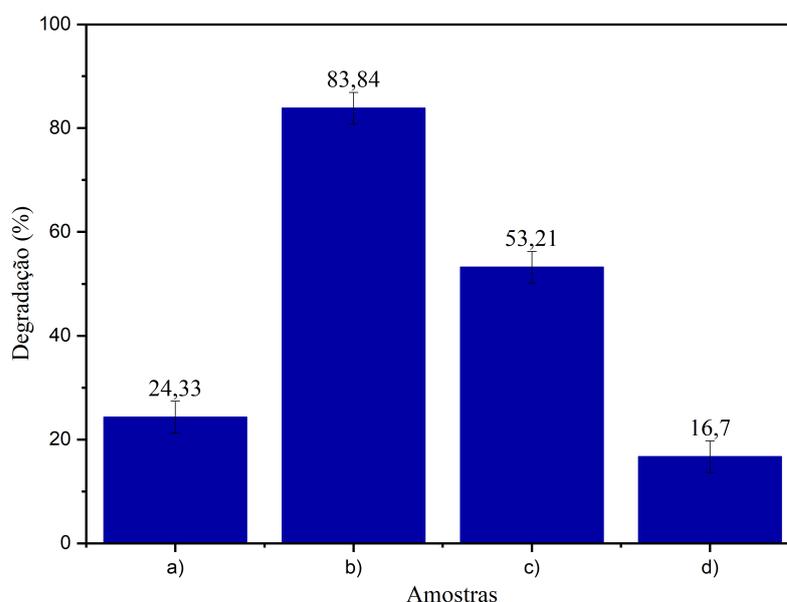
Tabela 22 Concentrações do AM das amostras nos diferentes tempos de tratamento ao sol (etapa 2), a) (AM); b) AM+ ZnO; c) AM+ ZnO+ Fuc; d) AM+ ZnO+ NbCl₅.

Tempo (min)	a)	b)	c)	d)
30	5,14 ±1,2	24,73 ±1,2	24,20 ±1,2	3,73 ±1,2
60	11,19 ±2,3	59,42 ±2,3	34,67 ±2,3	10,33 ±2,3
90	17 ±2,6	69,47 ±2,6	42,16 ±2,6	12,73 ±2,6
120	24,33 ±3,1	83,85 ±3,1	53,22 ±3,1	16,70 ±3,1

Fonte: elaborado pela própria autoria.

Na figura 86, é possível observar o gráfico de barras do comportamento de cada amostra e sua respectiva degradação. Os valores correspondentes aos tempos 30, 60, 90 e sua respectiva eficiência de degradação serão apresentados no anexo B2.

Figura 86 Eficiência de degradação do AM em 120 min (etapa 2), a) Azul de metileno (AM); b) AM+ ZnO (comercial); c) AM+ ZnO+ Fuc; d) AM+ ZnO+ NbCl₅; e) AM+ ZnO+ NbCl₅+ Fuc.



Fonte: elaborado pela própria autoria

As concentrações foram calculadas utilizando os dois principais picos de absorção do azul de metileno na figura 75, utilizando a **equação de Beer-Lambert (equa 8)**, onde são

reportados na tabela 23, para posteriormente representá-los graficamente em função do tempo e da temperatura. de exposição ao sol. Todos os dados fotocatalíticos são mantidos com sua média e respectivo intervalo de confiança extraídos da análise estatística com nível de confiança de 95%.

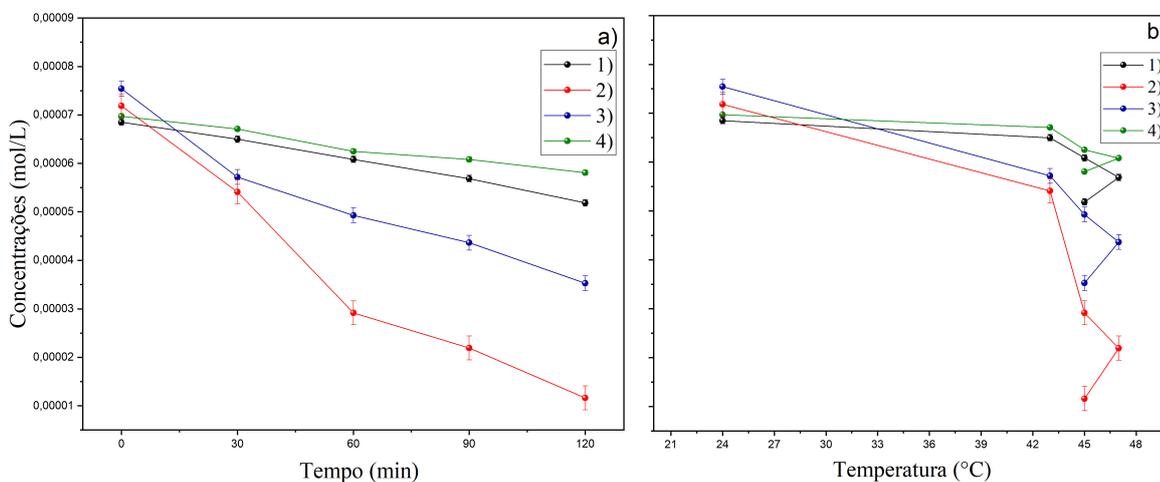
Tabela 23 Concentrações (mol/L) do azul de metileno das amostras nos diferentes tempos de tratamento ao sol (etapa 2), 1) Azul de metileno (AM); 2) AM+ ZnO (comercial); 3) AM+ ZnO+ Fuc; 4) AM+ ZnO+ NbCl₅.

Tempo (min) ± 0,01	Temperatura (°C) ± 0,1	1) ±6,5x10 ⁻⁵	2) ± 2,7x10 ⁻⁵	3) ±1,5x10 ⁻⁵	4) ±4,7x10 ⁻⁵
0	24	6,85	7,19	7,54	6,97
30	43	6,50	5,41	5,72	6,71
60	45	6,08	2,92	4,93	6,25
90	47	5,69	2,19	3,36	6,08
120	45	5,18	1,16	3,53	5,81

Fonte: elaborado pela própria autoria

As curvas na figura 87a E figura 87b mostram as concentrações resultantes em cada intervalo de tempo. Como mencionado, o desempenho dos materiais na luz visível é importante, enfatizando que o azul de metileno se degrada com a luz. A concentração é claramente influenciada pelo tempo (figura 87a) e pela temperatura (figura 87b). Na amostra contendo a mistura de óxido de zinco e cloreto de nióbio (amostra 4), não foi observada degradação efetiva; isso pode ser resultado de vários fatores como as condições experimentais, como intensidade de luz e comprimento de onda (HARIHARAN, 2006; UMAR; AZIZ, 2013).

Figura 87 Concentrações do AM das partículas em diferentes tempos (etapa 2), a) Tempo; b) Temperatura.

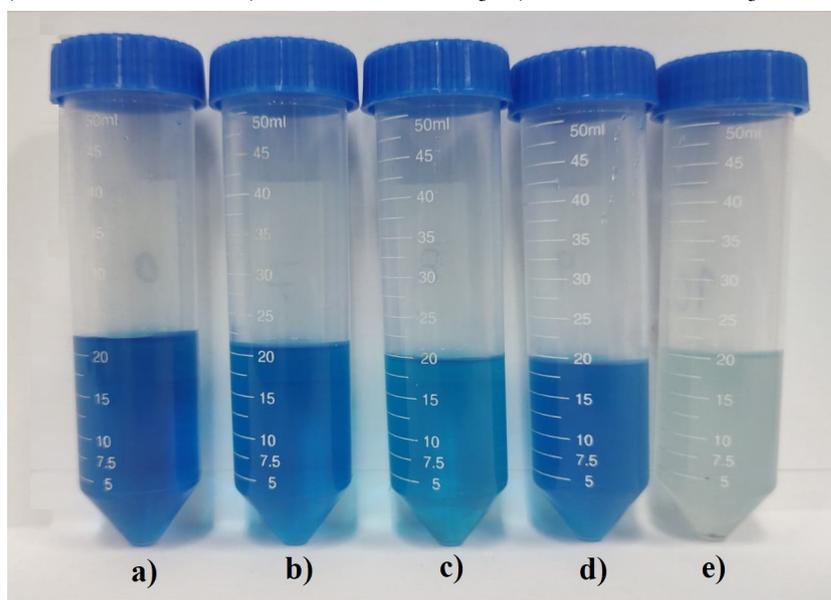


Fonte: elaborado pela própria autoria

5.9.3 Síntese de nanopartículas óxido de zinco dopado com nióbio e fucose (etapa 3)

A figura 88 ilustra os resultados do experimento na etapa 3, que abrange de 0 a 120 minutos de exposição ao sol. Em cada um dos frascos tratados com as partículas deste estudo, o conteúdo era azul de metileno, cuja intensidade de cor foi diminuindo progressivamente à medida que o tempo de exposição ao sol aumentava. Inicialmente, o corante apresentava uma cor azul intensa e vibrante. Contudo, à medida que o processo de degradação ocorria, o líquido foi se aclarando, evidenciando a decomposição do azul de metileno na amostra.

Figura 88 Degradação do AM em 120 min (etapa 3), a) Azul de metileno (AM); b) AM+ ZnO (sintetizado); c) AM+ ZnO+ Fuc; d) AM+ ZnO+ NbCl₅; e) AM+ ZnO+ NbCl₅+ Fuc



Fonte: elaborado pela própria autoria

A tabela 24 apresenta a eficiência de degradação (equação 10), a amostra de óxido de zinco apresentou uma eficiência de degradação de 52,48%, que pode ser observada na figura 89, além disso, outra combinação que apresenta uma eficiência de degradação de 64,05%, a amostra de óxido de zinco com fucose é o único comparado a todos que não apresenta uma degradação esperada do 43,47% é a síntese de óxido de zinco e cloreto de nióbio. Definitivamente, a amostra que apresenta resultados de degradação favoráveis é a amostra que contém os três compostos químicos (ZnO, Fuc, NbCl₅), apresentou um desempenho de degradação alto comparável contra o corante (MB) de até 85,75%, todas as amostras têm pH neutro (7).

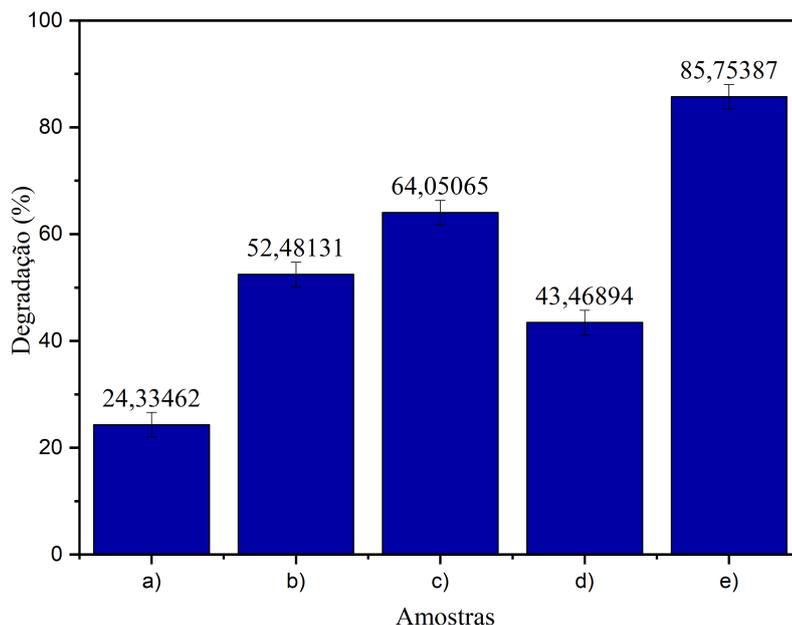
Tabela 24 Eficiência de degradação do azul de metileno (etapa 3), a) (AM); b) AM+ ZnO (sintetizado); c) AM+ ZnO+ Fuc; d) AM+ ZnO+ NbCl₅; e) AM+ ZnO+ NbCl₅+ Fuc.

Tempo (min)	a)	b)	c)	d)	e)
30	5,14 ±2,4,5	21,24 ±2,4	25,23 ±2,4	15,96 ±2,4	67,69 ±2,4
60	11,19 ±2,6	33,88 ±2,6	40,93 ±2,6	27,08 ±2,6	80,93 ±2,4
90	17 ±2,5	40,30 ±2,5	49,37 ±2,5	33,17 ±2,5	82,95 ±2,5
120	24,33 ±2,3	52,48 ±2,3	64,05 ±2,3	43,47 ±2,3	85,75 ±2,3

Fonte: elaborado pela própria autoria.

Na figura 89, é possível observar, após 120 minutos de exposição, a degradação de cada partícula e o progresso correspondente. Os valores referentes aos tempos de 30, 60 e 90 minutos, assim como a respectiva eficiência de degradação, serão apresentados no anexo B3.

Figura 89 Eficiência de degradação do AM em 120 min (etapa 3), a) Azul de metileno (AM); b) AM+ ZnO (sintetizado); c) AM+ ZnO+ Fuc; d) AM+ ZnO+ NbCl₅; e) AM+ ZnO+ NbCl₅+ Fuc.



Fonte: elaborado pela própria autoria

As concentrações foram calculadas utilizando os dois principais picos de absorção do azul de metileno nas figuras 78 e 79, utilizando a **equação de Beer-Lambert (equação 8)**, onde são reportados na tabela 25, para posteriormente representá-los graficamente em função do tempo e da temperatura. de exposição ao sol. Todos os dados fotocatalíticos são mantidos com sua média e respectivo intervalo de confiança extraídos da análise estatística com nível de confiança de 95%.

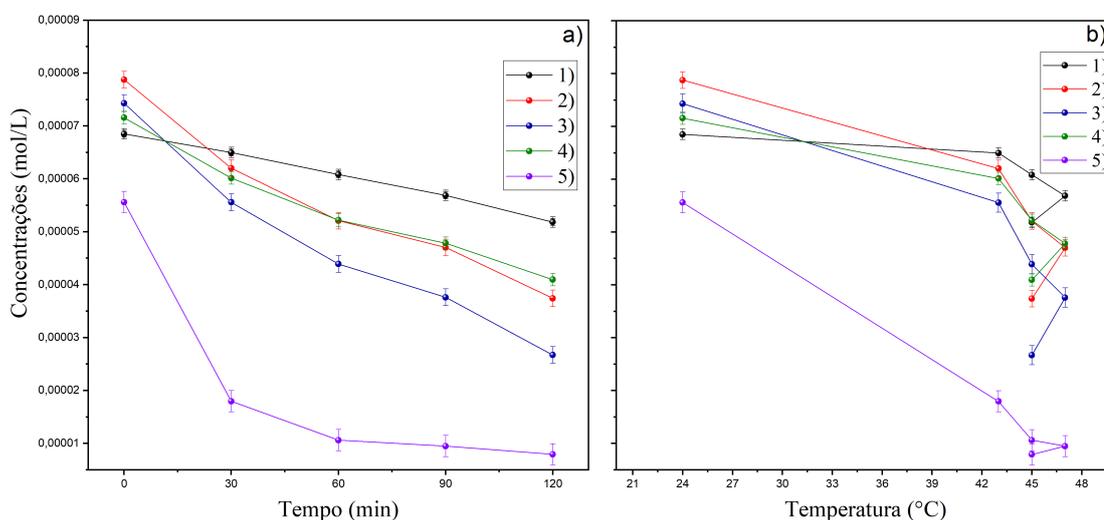
Tabela 25 Concentrações (mol/L) do azul de metileno das amostras nos diferentes tempos de tratamento ao sol (etapa 3), 1) Azul de metileno (AM); 2) AM+ ZnO (sintetizado); 3) AM+ ZnO+ Fuc; 4) AM+ ZnO+ NbCl₅; 5) AM+ ZnO+ NbCl₅+ Fuc.

Tempo (min)	Temperatura (°C)	1)	2)	3)	4)	5)
± 0,01	± 0,1	$\pm 6,5 \times 10^{-5}$	$\pm 1,6 \times 10^{-5}$	$\pm 1,8 \times 10^{-5}$	$\pm 1,2 \times 10^{-5}$	$\pm 2 \times 10^{-5}$
0	24	6,85	7,88	7,43	7,16	5,56
30	43	6,50	6,20	5,56	6,02	1,80
60	45	6,08	5,21	4,39	5,22	1,06
90	47	5,69	4,70	3,76	4,78	9,48
120	45	5,18	3,74	2,67	4,10	7,92

Fonte: elaborado pela própria autoria

A redução da concentração torna-se evidente, sendo influenciada tanto pelo tempo (figura 90a) quanto pela temperatura (figura 90b). O estudo também sugere que a corrente pode ser convertida em diversas formas intermediárias e que, em 120 minutos de exposição, a degradação pode levar à sua mineralização completa. A estabilidade do experimento é um fator crucial para a avaliação de fotocatalisadores no tratamento de águas residuais.

Figura 90 Concentrações do AM das partículas em diferentes tempos (etapa 3), a) Tempo; b) Temperatura.



Fonte: elaborado pela própria autoria

Os dois gráficos apresentados mostram uma tendência de queda na concentração da substância à medida que dois fatores diferentes variam: tempo e temperatura. No primeiro gráfico, que mostra a concentração em função do tempo, observa-se uma diminuição gradual da concentração da substância à medida que o tempo avança, indicando que a reação está

progredindo e que a substância está sendo consumida ou transformada ao longo do tempo. Esse comportamento é típico em muitas reações químicas, onde os reagentes se esgotam à medida que o processo avança. No segundo gráfico, que mostra a concentração em função da temperatura, também é possível observar uma tendência de queda. Esse comportamento sugere que, em temperaturas mais altas, a substância pode se decompor ou reagir mais rapidamente, resultando em uma maior diminuição na concentração à medida que a temperatura aumenta.

Para compreender os resultados acima é necessário ter uma visão global dos fotocatalisadores e esclarecer as diferentes maneiras pelas quais a mistura e síntese podem alterar o perfil fotocatalítico dos materiais desenvolvidos. Se o ZnO tem o bandgap mais estreito com absorvância na região visível (200 - 800 nm) para superar a principal desvantagem do ZnO de absorção de luz, por que esta amostra não tem o melhor desempenho fotocatalítico? A resposta é que a fotocatalise é baseada em um contexto sistêmico onde muitas propriedades garantem contribuições específicas para alcançar com precisão o melhor desempenho.

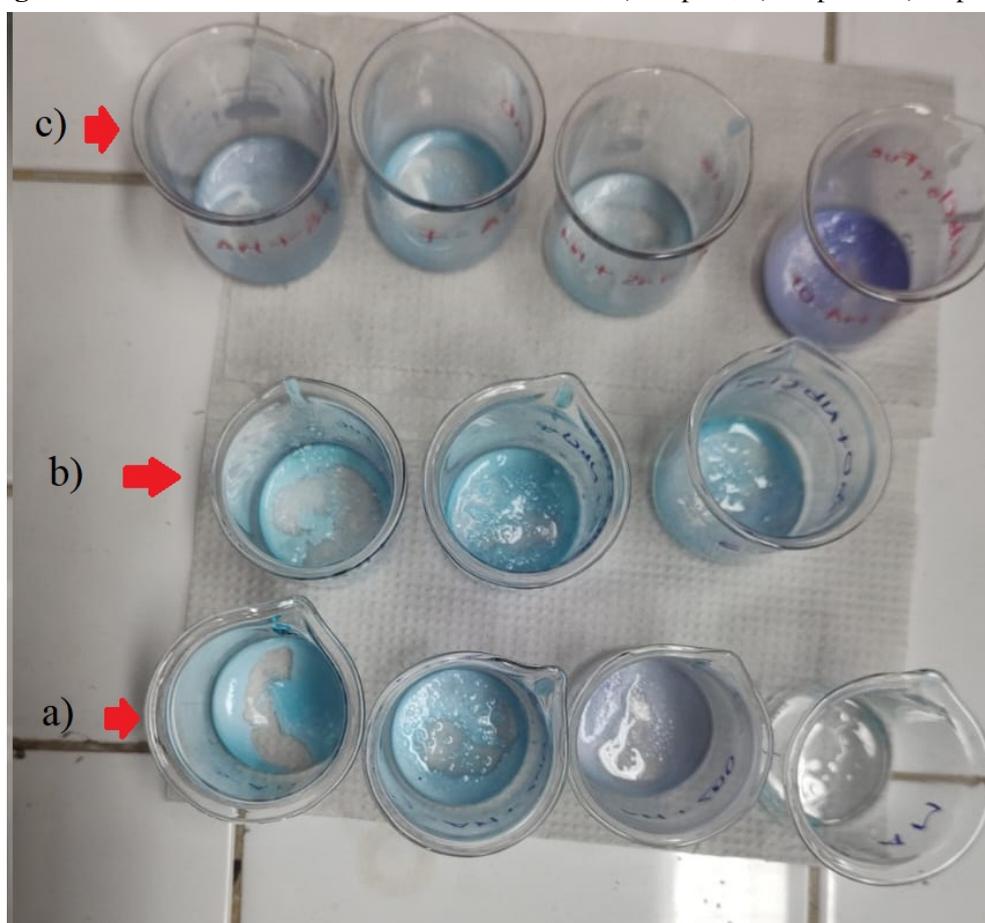
Levando em consideração essas observações, a viabilidade é destacada da atividade fotocatalítica do ZnO+ NbCl₅+ Fuc . Para materiais baseados em MOF, os principais desafios incluem questões associadas à estabilidade, modulação de poros, complexidade, durabilidade e altos custos de produção que restringem seu uso prático (VIKRANT et al., 2017). Enquanto o método de co-precipitação em solução de ZnO é adequado para um projeto fácil e simples que supera os desafios desses materiais. Portanto, abre-se uma porta para colocar catalisadores à base de ZnO no foco de pesquisas com novas propriedades e novas aplicações nas áreas de fotocatalise, adsorção ou no processo conjunto denominado materiais fotocatalítico-adsorventes.

No geral, este trabalho apóia um método potencial para desenvolver materiais de óxido de zinco (ZnO) em nanoescala modificados por dopagem com cloreto de nióbio e fucose através de uma síntese em uma etapa e dopagem pelo método de co-precipitação em solução. Neste contexto, os aspectos promissores da rota de co-precipitação aqui adotada fazem com que o cloreto de nióbio e a fucose tenham condições ótimas para o tratamento de água, resultando em parâmetros controlados de tamanho e superfície, como área e porosidade. Esta abordagem de co-precipitação abriria caminho ao desenvolvimento de nanomateriais avançados, ao mesmo tempo que cumpria os padrões de qualidade, ecologia, circularidade e bem-estar social para um futuro sustentável.

5.9.4 Análise Final

As partículas de pó, após passarem por um processo de catálise, podem adquirir a cor de um corante devido a modificações em sua superfície e nas propriedades químicas durante esse processo (figura 91). Em uma reação catalítica, os reagentes interagem com as partículas do catalisador, que geralmente são materiais com grande área superficial. Esse aumento na área de contato entre as partículas do catalisador e os reagentes pode favorecer a adsorção do corante, tornando o processo mais eficiente (FRANCO et al., 2015).

Figura 91 Cor resultante da atividade fotocatalítica, a) Etapa 1; b) Etapa 2 e c) Etapa 3.



Fonte: elaborado pela própria autoria.

Ademais, durante a catálise, ocorrem alterações significativas na estrutura cristalina ou no estado de oxidação das partículas catalíticas. Tais modificações podem influenciar a capacidade das partículas em interagir com as moléculas do corante. Por exemplo, certos metais ou semimetais presentes nas partículas podem sofrer variações em seu estado de oxidação, o que pode induzir a formação de complexos com os corantes (GUSAIN et al., 2019; AHUJA et al., 2021; LANJWANI et al., 2024).

Esses complexos alteram a forma como a luz é refletida ou absorvida na superfície das partículas, o que resulta na aquisição de uma cor característica (CUENYA, 2010; SALA et al., 2014; DĄBROWSKI, 2001). Esse fenômeno evidencia a complexa interação entre as partículas catalíticas e as moléculas de corante, mostrando que a catálise não só modifica as propriedades reacionais do sistema, mas também pode resultar em modificações visíveis na aparência das partículas, conferindo-lhes cores específicas dependendo das condições do processo catalítico.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

Abaixo estão resumidos os resultados obtidos e discutidos neste trabalho, nos quais vários aspectos como composição elementar, propriedades ópticas, morfologia e estrutura foram examinadas. Com base nessa análise, chegaram-se às seguintes conclusões:

A síntese e dopagem de óxido de zinco por métodos simples de mistura e co-precipitação produziram aproximadamente dois gramas de cada formulação em relação aos compostos de clorato de nióbio e fucose;

A estrutura cristalina hexagonal da wurtzita é obtida em algumas amostras dos etapas 1 e 2, mas no etapa 3 todas as amostras apresentam essa estrutura característica do óxido de zinco mesmo quando dopadas com os principais compostos químicos;

As partículas baseadas em ZnO são, em sua maioria, quase esféricas, com um tamanho de base de cerca de 20 a 34 nm das amostras, de acordo com cálculos quantitativos de XRD, mas como se concentrou principalmente nos três picos principais do difratograma de óxido de ZnO, zinco, foi descoberto que esses picos são possíveis de serem encontrados em todas as amostras, nos dando tamanhos diferentes variando na faixa de 20 a 60 nm;

Graças à caracterização por EDS e MEV, foi possível verificar a composição das amostras e visualizar a forma final obtida pelas amostras quando submetidas à dopagem com cloreto de nióbio e fucose, onde a maioria das partículas se apresentam redondas, exceto a amostra de terceiro estágio (ZnO + NbCl₅) onde apresenta características de batones;

Os espectros FTIR permitiram identificar as principais bandas de absorção relacionadas aos grupos funcionais da amostra. A banda forte em 3500 cm⁻¹ foi atribuída à vibração O-H, indicando grupos hidroxila ou água. As bandas entre 1600 e 1500 cm⁻¹ correspondem a vibrações C=O, sugerindo grupos carbonila. As bandas em 1200-1300 cm⁻¹ e 800-900 cm⁻¹ estão associadas a C-O e C-H, confirmando grupos alcoólicos e/ou fenólicos. Além disso, as bandas em 835 e 624 cm⁻¹ foram atribuídas aos modos vibracionais da estrutura Nb-ZnO, indicando a integração do Nb na rede cristalina do ZnO;

A análise Raman permitiu identificar os principais picos característicos do óxido de zinco, oferecidos pela literatura, especificamente a referência de Cusco. As principais bandas foram observadas: 99 ($E_2^{(bai)}$); 203 ($2E_2^{(bai)}$); 333 ($E_2^{(bai)} - E_2^{(alt)}$); 378 ($A_1^{(PARA)}$); 438 ($E_2^{(alt)}$); 574 ($A_1^{(LO)}$ (AM₁)); 590 ($E_2^{(LO)}$ (AM₂)); 1058 ($2A_1^{(LO)}$). Vale destacar que ao longo da elaboração desta análise foram identificados diversos picos adicionais: 62 ($A_1^{(acú)}$); 137 ($E_2^{(bai)}$) e 251

($E_2^{(acú)}$). O desaparecimento ou variação na intensidade de alguns picos pode ser causado por fatores como as condições experimentais (intensidade do laser, resolução espectral), a orientação da amostra, seu grau de ordem ou desordem, e a presença de impurezas. Por outro lado, quando os picos aparecem, eles geralmente indicam modos vibracionais bem definidos, relacionados à estrutura e composição do material. Além disso, o tratamento ambiental da amostra, como mudanças de temperatura ou exposição ao ar, e o uso de diferentes comprimentos de onda do laser também podem influenciar os resultados;

Os resultados obtidos usando MPMS-SQUID permitiram a caracterização das propriedades magnéticas da amostra em diferentes temperaturas e campos magnéticos. Em medições de temperatura ambiente, a magnetização diminuiu gradualmente, indicando uma transição para comportamento paramagnético. Além disso, uma forte magnetização foi observada na amostra de óxido de zinco sintetizado, sugerindo comportamento ferromagnético ou ferrimagnético;

Os resultados de EPR forneceram informações sobre os centros paramagnéticos da amostra em temperatura ambiente e em baixas temperaturas. À temperatura ambiente, as vacâncias do óxido de zinco não foram observadas em algumas amostras, mas em baixas temperaturas, sinais característicos foram detectados na região de $g \approx 1,95$, indicativos de elétrons deslocalizados em materiais com defeitos. A forma e intensidade dos sinais sugeriram a presença de defeitos na rede cristalina, possivelmente devido à substituição de átomos ou vacâncias. A espectroscopia também indicou uma largura de linha significativa, sugerindo interações com o ambiente local. A variação do sinal com a temperatura revelou comportamentos paramagnéticos e ferromagnéticos, evidenciando a estabilização dos defeitos com o resfriamento;

Os resultados obtidos pela espectroscopia UV-Vis forneceram informações valiosas sobre a absorção óptica da amostra na faixa ultravioleta e visível. Uma banda de absorção significativa foi observada em torno de 300 nm, sugerindo a presença de transições eletrônicas no material, provavelmente associadas a ligações $\phi - \phi^*$ ou estados de transição na estrutura molecular. Além disso, há picos negativos presentes nessa região, o que sugere que esse é o comportamento característico da água. Além disso, foi detectada absorção na região visível, indicando que o material pode ter propriedades ópticas interessantes;

Na maioria das amostras, os valores de energia da banda proibida são observados na faixa de 1,52 eV e 4,25 eV. O valor de 1,52 eV sugere que o material possui comportamento semicondutor, permitindo a absorção de luz na faixa visível ou do infravermelho próximo. Por

outro lado, o valor de 4,25 eV indica que o material possui uma banda proibida mais ampla, característica de materiais isolantes ou semicondutores de banda larga, que não conduzem eletricidade facilmente à temperatura ambiente, mas podem ser sensíveis à luz ultravioleta;

O melhor desempenho fotocatalítico na redução da luz visível do corante azul de metileno é atribuído ao $\text{ZnO} + \text{NbCl}_5 + \text{Fuc}$ com uma eficiência de degradação de 85% após 120 minutos, o que demonstra a capacidade do material de decompor compostos orgânicos de forma eficiente. Os fenômenos que ocorrem durante a etapa escura dos testes de fotocatalise são atribuídos à capacidade de adsorção dos materiais.

PERSPECTIVAS FUTURAS

Após as conclusões, esta dissertação de mestrado oferece a oportunidade de explorar e desenvolver estudos adicionais sobre:

Avaliar a síntese e dopagem por síntese por coprecipitação, tendo melhor controle no momento da preparação (homogeneizador) e sobre o tratamento térmico (secagem). Isso pode ter algumas aplicações, uma melhor resposta estrutural e óptica dos materiais em estudo;

Aplicar experimentalmente o aumento da dopagem para examinar as possíveis alterações estruturais que podem ocorrer, analisando as propriedades físico-químicas e o desempenho fotocatalítico;

Sintetizar e caracterizar nanocompósitos de dois ou mais semicondutores produzidos simultaneamente por outros métodos de síntese para comparar resultados de melhoria das propriedades dos materiais e também nos fenômenos de heterojunção para melhorar a atividade fotocatalítica;

Avaliar a possibilidade da atividade fotocatalítica com uma lâmpada UV, para permitir o controle da absorvância e da temperatura deste tipo de radiação eletromagnética e analisar o impacto desta modificação nas propriedades de interesse das nanopartículas;

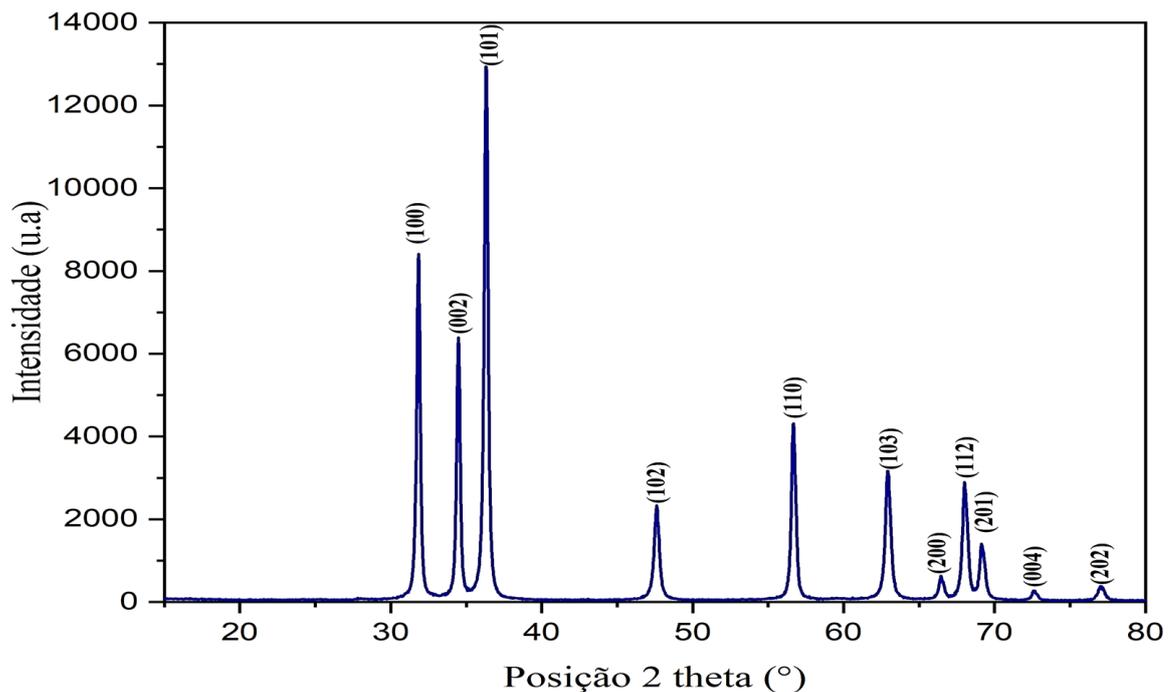
Controlar a cinética da reação em tempo e temperatura de operação reais para controlar e compreender os parâmetros do método de coprecipitação na morfologia, cristalinidade e tamanho dos materiais.

Difração de Raios-X

A.1 Difratoograma de óxido de zinco (ZnO)

A figura 92 apresenta o difratograma de raios X do óxido de zinco puro (ZnO), no qual os picos bem definidos correspondem à fase wurtzita. O padrão de difração obtido foi comparado com a base de dados de ZnO fornecida pelo programa High Score Plus. Inicialmente, o difratograma exhibe picos agudos nas posições de $2\theta = 31,76^\circ$, $34,419^\circ$, $36,25^\circ$, $47,53^\circ$, $56,59^\circ$, $62,85^\circ$, $66,37^\circ$, $67,94^\circ$, $69,08^\circ$, $72,56^\circ$ e $76,95^\circ$, que são atribuídos aos planos de rede (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (220) e (002), respectivamente, do ZnO.

Figura 92 Difratoograma de raios-X do óxido de zinco puro (ZnO).

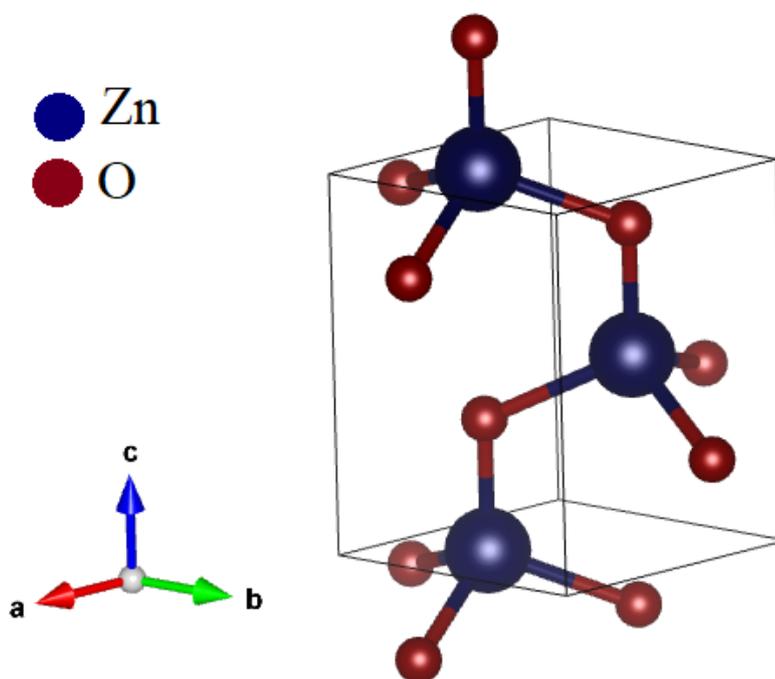


Fonte: elaborado pela própria autoria.

Essas características são típicas da estrutura hexagonal wurtzita do óxido de zinco, conforme o padrão ICSD número 067454 (grupo espacial cristalográfico P63mc) (KISI; EL-COMBE, 1989). O bom acordo entre o difratograma experimental e o padrão de referência confirma a fase cristalina do ZnO e possibilita a análise da qualidade e da pureza do material. A comparação dos picos de difração também fornece informações sobre a orientação cristalina e a organização dos átomos de zinco e oxigênio na célula unitária do cristal.

Na figura 93, por meio do Cristalografia Open Data-base (COD), que fornece informações suficientes para modelar a estrutura cristalina do óxido de zinco, esquematizada no programa VESTA, apresenta-se o título da publicação *Ueber Lauephotogramme und Struktur von Zinkit*. As informações desta estrutura são: as constantes de rede $a = 3,22 \text{ \AA}$, $b = 3,22 \text{ \AA}$, $c = 5,2 \text{ \AA}$; os ângulos $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. A célula unitária possui volume de $46,7 \text{ \AA}^3$, grupo espacial número 186, símbolo do grupo espacial Hermann-Mauguin $P63mc$, e símbolo do grupo espacial Hall $P6c - 2c$ (AMINOFF, 1921).

Figura 93 Estrutura cristalina oxido de zinco (ZnO).



Fonte: elaborado pela própria autoria.

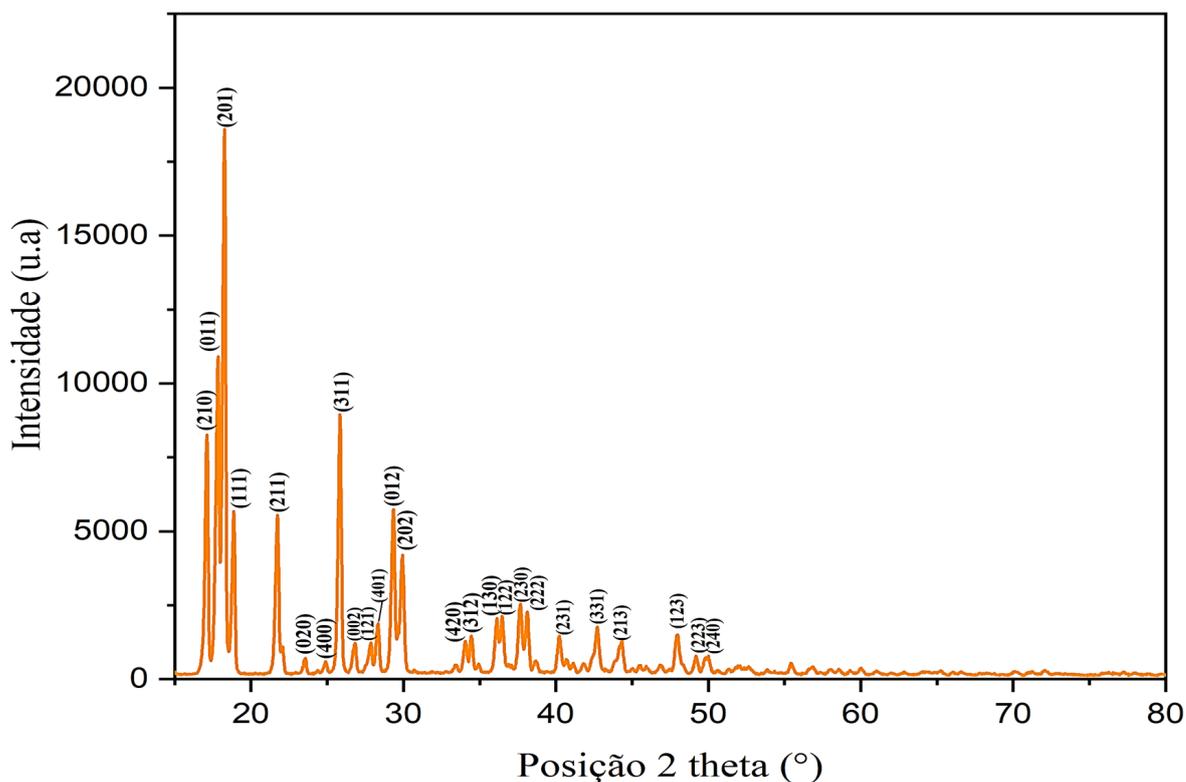
A.2 Difratoograma da fucose ($C_6H_{12}O_5$)

O padrão de difração de raios-X do fucose ($C_6H_{12}O_5$) puro, mostrado na figura 94, revela uma série de picos bem definidos, que correspondem à estrutura cristalina do fucose, conforme a base de dados fornecida pelo programa High Score Plus. O difratograma apresenta picos agudos nas posições $2\theta = 16,93^\circ$, $17,72^\circ$, $18,134^\circ$, $18,785^\circ$, $21,59^\circ$, $21,89^\circ$, $23,47^\circ$, $24,61^\circ$, $25,68^\circ$, $26,76^\circ$, $27,76^\circ$, $28,1^\circ$, $29,27^\circ$, $29,83^\circ$, $34,29^\circ$, $34,78^\circ$, $35,81^\circ$, $36,43^\circ$, $37,68^\circ$, $38,05^\circ$, $40,13^\circ$, $42,65^\circ$, $44,30^\circ$, $47,94^\circ$, $49,15^\circ$ e $49,72^\circ$, que são atribuídos aos planos de rede (210), (011), (201), (111), (211), (310), (020), (400), (311), (002), (121), (401), (012), (221), (420),

(312), (511), (122), (230), (222), (231), (331), (213), (123), (223) e (240), respectivamente, do fucose ($C_6H_{12}O_5$).

Esses picos são característicos da estrutura ortorrômbica do fucose, conforme descrito no padrão de referência número 00-041-1813 da base de dados Powder Diffraction File (PDF), e pertencem ao grupo espacial cristalográfico $P2_1/c$. A análise dos picos de difração permite confirmar a identidade e a pureza do fucose, além de fornecer informações sobre a organização tridimensional dos seus átomos na célula unitária. O padrão de difração obtido corresponde exatamente ao esperado para a forma cristalina do fucose, facilitando a caracterização estrutural da substância.

Figura 94 Difratoograma de raios-X da fucana ($C_6H_{12}O_5$).

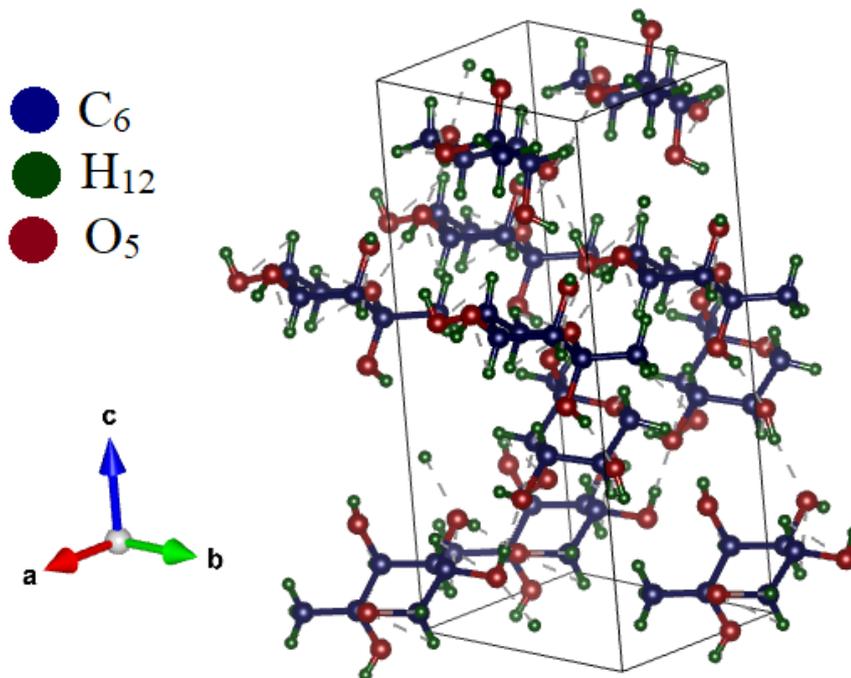


Fonte: elaborado pela própria autoria.

Na figura 95, por meio da Cristalografia Open Data-base (COD), que fornece informações suficientes para construir a estrutura cristalina da fucose ($C_6H_{12}O_5$), esquematizada no programa VESTA, apresenta o título da publicação *The concomitant crystallization of two polymorphs of 1-deoxy- α -D-tagatose*. As informações desta estrutura são: Constantes de rede $a = 6,02430 \text{ \AA}$, $b = 7,50220 \text{ \AA}$, $c = 15,97170 \text{ \AA}$, ângulos $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$. Também possui volume de célula $721,85 \text{ \AA}^3$, grupo espacial número 19, símbolo do grupo

espacial Hermann-Mauguin $P212121$, símbolo do grupo espacial Hall $P2ac2ab$ (JONES et al., 2007).

Figura 95 Estrutura da fucana ($C_6H_{12}O_5$).



Fonte: elaborado pela própria autoria.

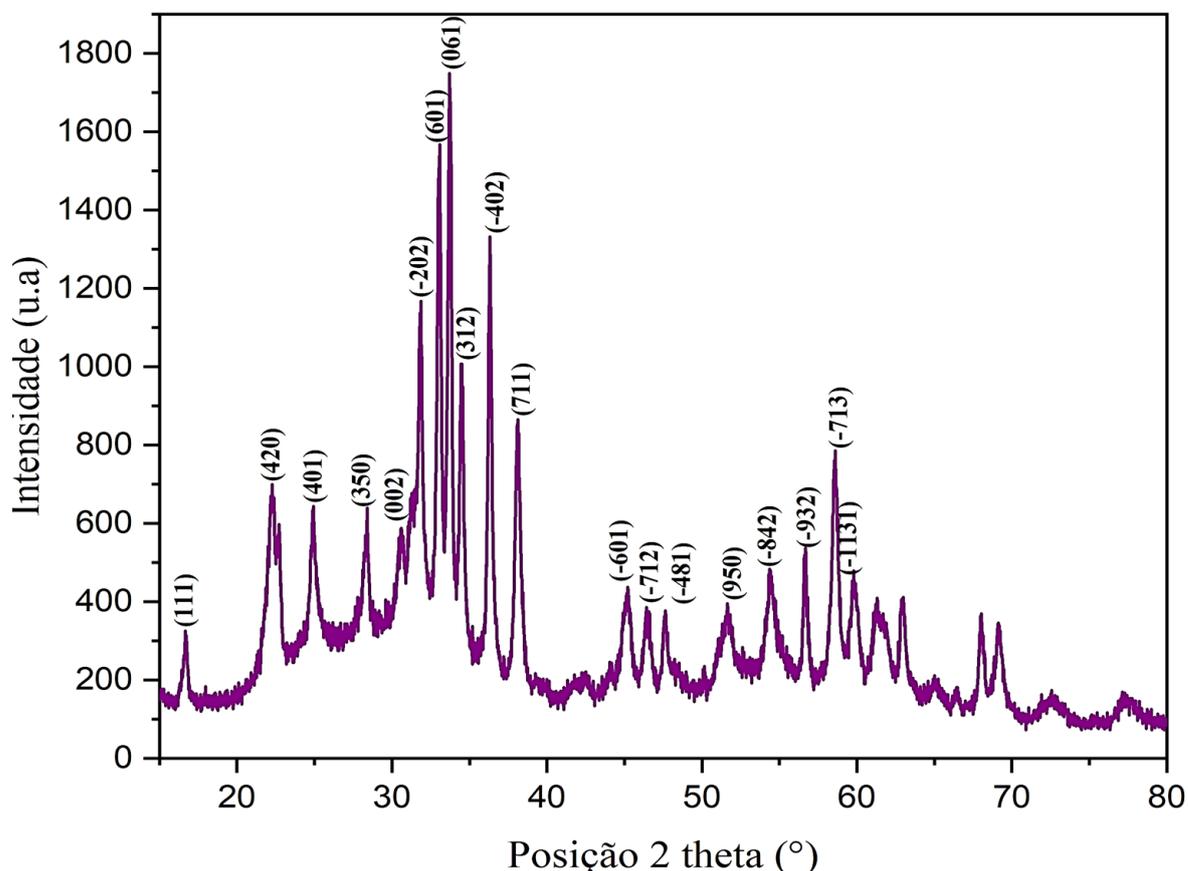
A.3 Difratoograma do cloreto de nióbio ($NbCl_5$)

O padrão de difração de raios-X do cloreto de nióbio ($NbCl_5$) puro é apresentado na figura 96, onde o padrão de difração obtido revela uma série de picos bem definidos que correspondem ao cloreto de nióbio ($NbCl_5$) na base de dados fornecida pelo programa High Score Plus. Inicialmente, o difratograma exibe picos agudos nas seguintes posições de 2θ : $16,63^\circ$, $21,79^\circ$, $24,89^\circ$, $28,54^\circ$, $30,44^\circ$, $31,85^\circ$, $33,06^\circ$, $33,71^\circ$, $34,47^\circ$, $36,35^\circ$, $38,04^\circ$, $45,08^\circ$, $46,40^\circ$, $47,72^\circ$, $51,57^\circ$, $54,39^\circ$, $56,73^\circ$, $58,61^\circ$ e $59,83^\circ$, que são atribuídos aos planos de rede (111), (420), (401), (350), (002), (-202), (-601), (061), (312), (-402), (711), (-661), (-712), (-481), (950), (-842), (-932), (-713) e (-1131), respectivamente.

Essas características são típicas da estrutura monoclinica do cloreto de nióbio ($NbCl_5$), que é compatível com o padrão ICSD número 300102 (grupo espacial cristalográfico $C2/m$). A correspondência entre os picos experimentais e os planos de rede identificados confirma

a fase cristalina do cloreto de nióbio e permite a análise da sua estrutura. O difratograma obtido facilita a caracterização do material e é útil para a determinação de suas propriedades estruturais.

Figura 96 Difratograma de Raios-X do cloreto de nióbio (NbCl_5).

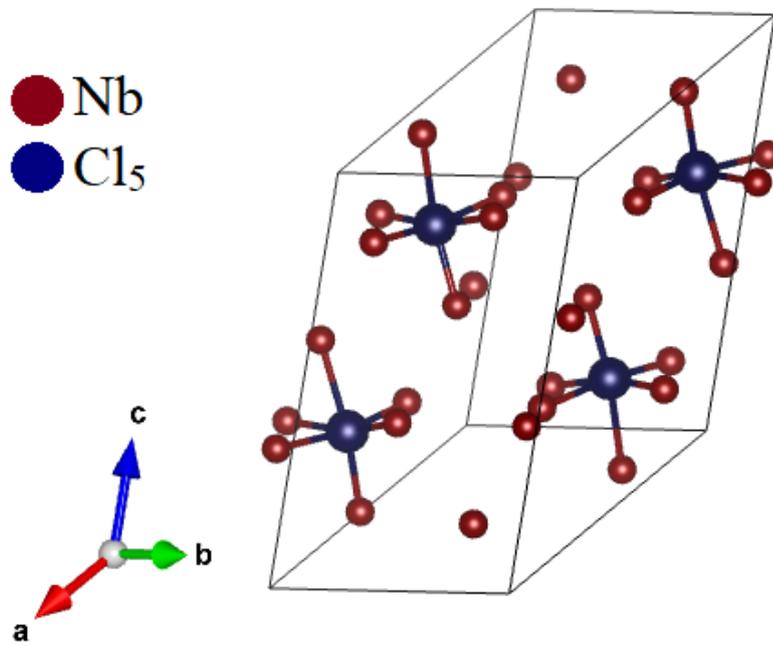


Fonte: elaborado pela própria autoria.

Na figura 97, por meio da Cristalografia Open Data-base (COD), que fornece informações suficientes para determinar a estrutura cristalina do cloreto de nióbio (NbCl_5), esquematizada no programa VESTA, é possível visualizar as características estruturais detalhadas do composto. A publicação associada a essa estrutura, intitulada Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation, fornece uma abordagem fundamental para o desenvolvimento e inovação de novos materiais, utilizando uma metodologia baseada em um banco de dados de materiais. As informações estruturais dessa célula unitária incluem as constantes de rede $a = 8,06 \text{ \AA}$, $b = 10,37 \text{ \AA}$, $c = 11,49 \text{ \AA}$, e os ângulos $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 134,50^\circ$, $\gamma = 90^\circ$. O volume da célula unitária é de $684,77 \text{ \AA}^3$, e o grupo espacial foi identificado como o número 14, com o símbolo Hermann-Mauguin $P2_1/c$ e o símbolo Hall $-P 2ybc$. Estes parâmetros fornecem uma visão detalhada da estrutura

crystalina, essencial para compreender as propriedades do material e suas possíveis aplicações em diversas áreas da ciência dos materiais (JAIN et al., 2013).

Figura 97 Estrutura da cloreto de nióbio (NbCl_5).



Fonte: elaborado pela própria autoria.

APÊNDICE B

AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

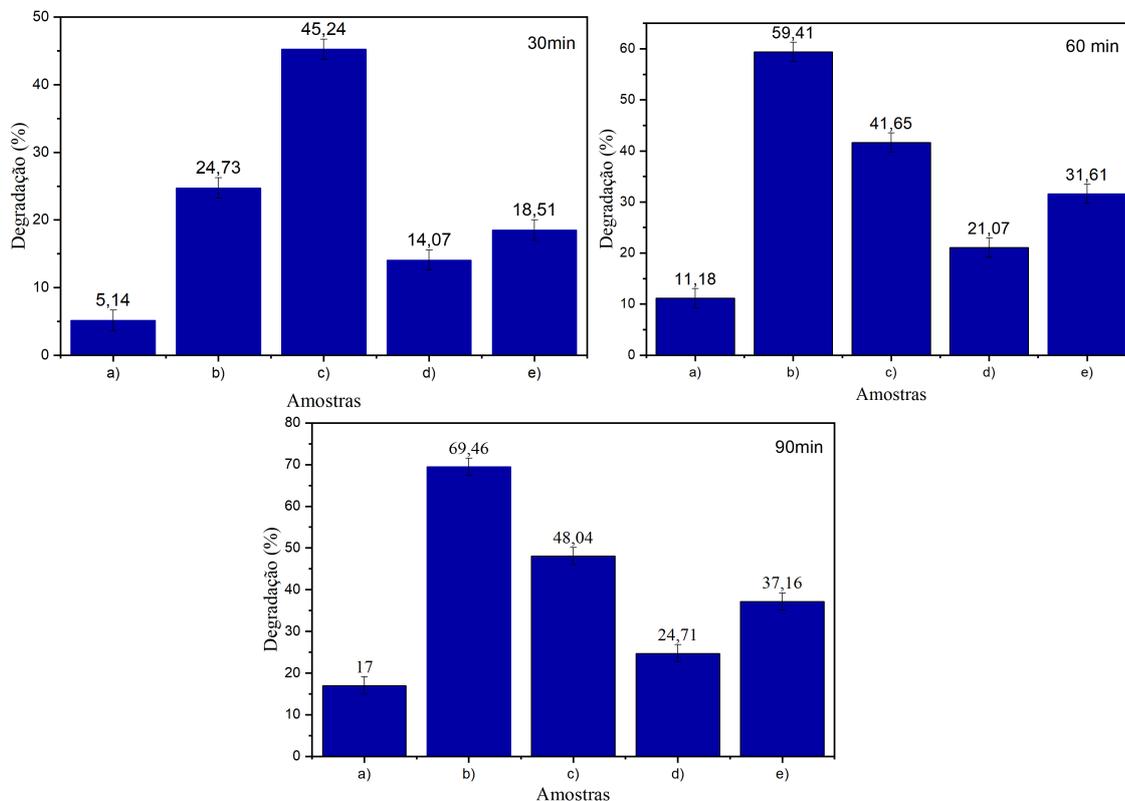
A análise da degradação do corante ao longo do tempo é um passo fundamental para compreender a eficácia do processo em diferentes condições. Para isso, foram geradas gráficas de barras que representam a porcentagem de degradação em função do tempo de exposição. As amostras foram analisadas em três momentos distintos: 30 minutos, 60 minutos e 90 minutos de exposição, permitindo uma avaliação do progresso da reação e sua eficiência ao longo do tempo. A seguir, serão discutidos os resultados obtidos em cada um desses intervalos de tempo e como eles refletem a evolução da degradação do corante nas diferentes amostras.

B.1 Nanopartículas comerciais de ZnO (etapa 1)

Na figura 98, a primeira barra, correspondente a 30 minutos, mostra uma degradação inicial, com uma redução modesta na concentração. À medida que o tempo de exposição aumenta para 60 minutos, a barra correspondente reflete uma degradação mais acentuada. Finalmente, a barra de 90 minutos destaca a continuidade do processo de degradação, com uma redução mais significativa da concentração do corante.

A comparação entre os tempos de exposição em todas as amostras do estudo permite observar como o tempo influencia diretamente a eficiência da degradação. Vale ressaltar que a amostra b apresenta os melhores resultados, com os maiores percentuais de degradação, evidenciando sua maior eficiência no processo ao longo do tempo. Esse comportamento positivo da amostra b sugere que ela possui características que favorecem a degradação do corante de maneira mais rápida e eficaz em comparação com as demais amostras, o que pode estar relacionado à sua composição ou propriedades fotocatalíticas superiores.

Figura 98 Eficiência de degradação do AM em 30, 60 e 90 min (etapa 1), a) Azul de metileno (AM); b) AM+ ZnO (comercial); c) AM+ ZnO+ Fuc; d) AM+ ZnO+ NbCl₅; e) AM+ ZnO+ NbCl₅+ Fuc.



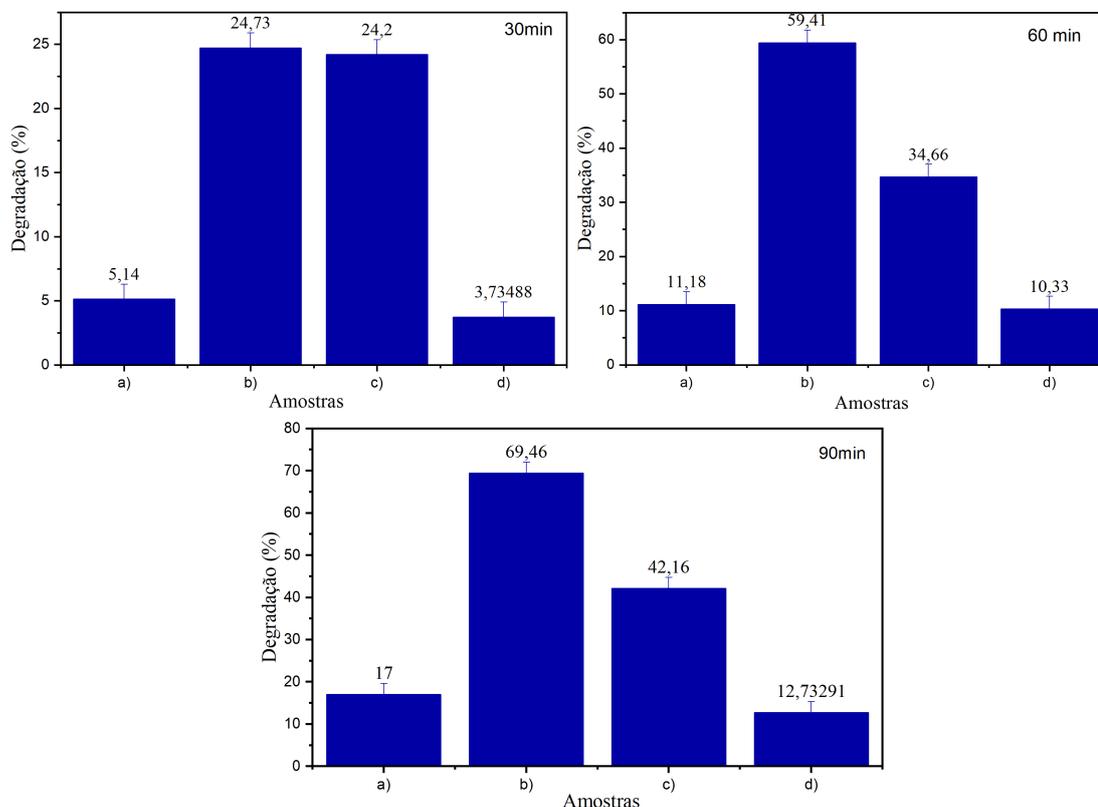
Fonte: elaborado pela própria autoria

B.2 Nanopartículas comerciais de ZnO (etapa 2)

Na figura 99, o aumento do tempo de exposição, observa-se uma diminuição progressiva na concentração do corante em todas as amostras, indicando que a degradação avança conforme o tempo. A primeira barra, correspondente a 30 minutos, mostra uma degradação inicial, com uma redução modesta na concentração. À medida que o tempo de exposição aumenta para 60 minutos, a barra correspondente reflete uma degradação mais acentuada. Finalmente, a barra de 90 minutos destaca a continuidade do processo de degradação, com uma redução mais significativa da concentração do corante. No entanto, para a partícula d, não se evidencia um percentual claro de degradação, indicando que a eficiência de degradação é menos pronunciada em comparação com as outras partículas. Essa comparação entre os tempos de exposição em todas as amostras do estudo permite observar como o tempo influencia diretamente a eficiência da degradação, embora algumas partículas, como a d, não apresentem uma resposta

significativa ao longo do tempo.

Figura 99 Eficiência de degradação do AM em 30, 60 e 90 min (etapa 2), a) Azul de metileno (AM); b) AM+ ZnO (comercial); c) AM+ ZnO+ Fuc; d) AM+ ZnO+ NbCl₅.

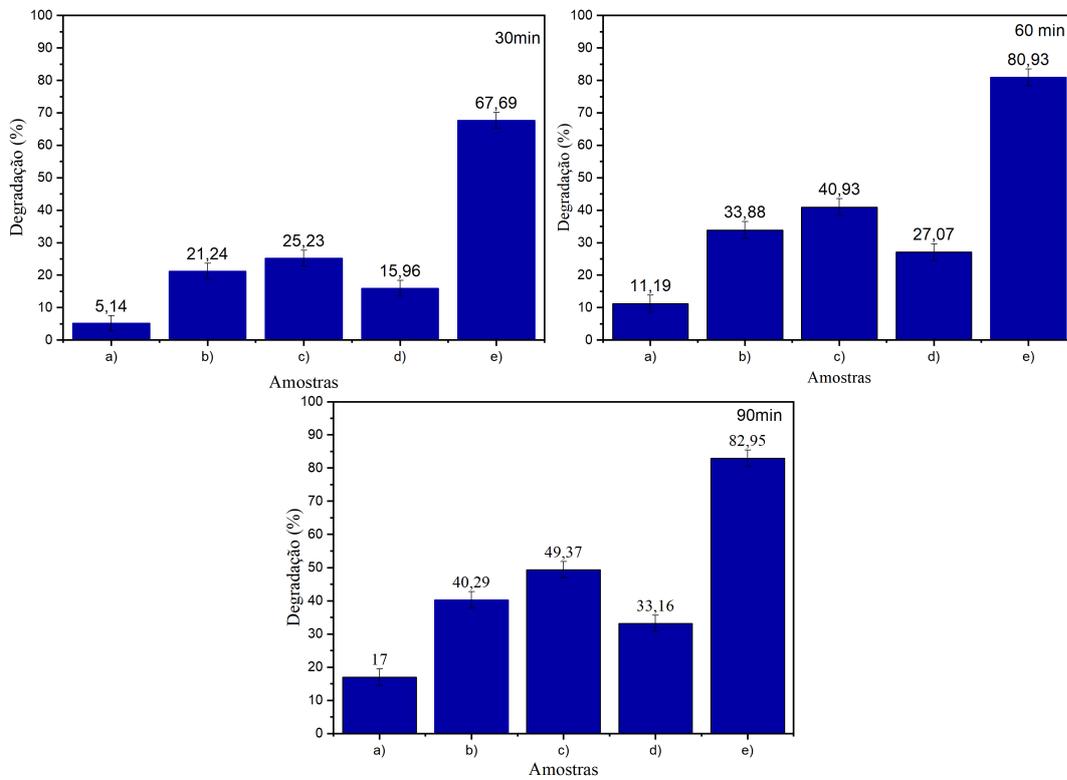


Fonte: elaborado pela própria autoria

B.3 Síntese de nanopartículas oxido de zinco (etapa 3)

Na figura 100, o aumento do tempo de exposição, observa-se uma diminuição progressiva na concentração do corante em todas as amostras, indicando que a degradação avança conforme o tempo. A primeira barra, correspondente a 30 minutos, mostra uma degradação inicial, com uma redução modesta na concentração. À medida que o tempo de exposição aumenta para 60 minutos, a barra correspondente reflete uma degradação mais acentuada. Finalmente, a barra de 90 minutos destaca uma degradação ainda mais acentuada, com uma redução significativa na concentração do corante, evidenciando que a degradação continua de forma eficaz com o aumento do tempo. A última amostra apresenta resultados favoráveis (amostra e), mostrando uma degradação mais expressiva, o que confirma a eficiência do processo de degradação à medida que o tempo de exposição aumenta.

Figura 100 Eficiência de degradação do AM em 30, 60 e 90 min (etapa 3), a) Azul de metileno (AM); b) AM+ ZnO (comercial); c) AM+ ZnO+ Fuc; d) AM+ ZnO+ NbCl₅; e) AM+ ZnO+ NbCl₅+ Fuc.



Fonte: elaborado pela própria autoria

Referências Bibliográficas

- AHAMMED, N.; HASSAN, M. S.; HASSAN, M. Effects of aluminum (al) incorporation on structural, optical and thermal properties of zno nanoparticles. *Materials Science-Poland*, University of Technology, v. 36, n. 3, p. 419–426, 2018.
- AHMAD, A. et al. Role of xrd for nanomaterial analysis. In: *Nanomedicine manufacturing and applications*. [S.l.]: Elsevier, 2021. p. 149–161.
- AHMAD, M. et al. Photocatalytic, sonocatalytic and sonophotocatalytic degradation of rhodamine b using zno/cnts composites photocatalysts. *Ultrasonics sonochemistry*, Elsevier, v. 21, n. 2, p. 761–773, 2014.
- AHMAD, M. P. et al. Particle size effect on the dielectric properties of zno nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier, v. 224, p. 79–84, 2019.
- AHUJA, P. et al. Transition metal oxides and their composites for photocatalytic dye degradation. *Journal of Composites Science*, MDPI, v. 5, n. 3, p. 82, 2021.
- AKASH, M. S. H. et al. Ultraviolet-visible (uv-vis) spectroscopy. *Essentials of pharmaceutical analysis*, Springer, p. 29–56, 2020.
- AKHTAR, K. et al. *Scanning electron microscopy: Principle and applications in nanomaterials characterization*. [S.l.]: Springer, 2018.
- AKUNE, T. et al. Ac susceptibility and magnetic relaxation in powdered mgb₂ with several diameter sizes. *Physica C: Superconductivity*, Elsevier, v. 378, p. 234–238, 2002.
- ALI, S. et al. Green synthesis of stable antioxidant, anticancer and photocatalytic activity of zinc oxide nanorods from leea asiatica leaf. *Journal of Biotechnology*, Elsevier, v. 329, p. 65–79, 2021.
- ALIAS, S.; ISMAIL, A.; MOHAMAD, A. Effect of ph on zno nanoparticle properties synthesized by sol–gel centrifugation. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 499, n. 2, p. 231–237, 2010.
- ALRUMMAN, S.; KESHK, S.; KOTT, A. E. Water pollution: source & treatment. *American Journal of Environmental Engineering*, p. 88–98, 2016.
- AL'TSHULER, S. A.; KOZYREV, B. M. *Electron Paramagnetic Resonance*. [S.l.]: Academic Press, 2013.
- AMARI, R. et al. Ni doping effect on the electronic, structural and optical properties of zno nanoparticles prepared by co-precipitation route. *Optical Materials*, Elsevier, v. 128, p. 112398, 2022.

AMETA, R. et al. Photocatalysis. In: *Advanced oxidation processes for waste water treatment*. [S.l.]: Elsevier, 2018. p. 135–175.

AMINOFF, G. Xxiv. über lauephotogramme und struktur von zinkit. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, De Gruyter Oldenbourg, v. 56, n. 1-6, p. 495–505, 1921.

ANANTACHAISILP, S. *The effect of surface defects on the optical and electrical properties of ZnO nanorods*. Tese (Doutorado) — University of Technology Sydney, Sydney, Australia, 2015. Ph.D. thesis.

ANDRADE, P. L. d. Síntese e caracterização da magnetita revestida por polímeros naturais (fucana e levana) para imobilização de enzimas. 2009.

ANNAMALAI, J.; NAMASIVAYAM, V. Endocrine disrupting chemicals in the atmosphere: their effects on humans and wildlife. *Environment international*, Elsevier, v. 76, p. 78–97, 2015.

ARAÚJO, P. et al. Sulfated fucan as support for antibiotic immobilization. *Brazilian Journal of Medical and Biological Research*, SciELO Brasil, v. 37, p. 301–305, 2004.

ARAÚJO, T. L. *Fucanas extraídas da alga Dictyota menstrualis com atividade antioxidante, antiproliferativa e anticoagulante*. Dissertação (Mestrado) — Brasil, 2018.

ARIGA, K. et al. Nanoarchitectonics for dynamic functional materials from atomic-/molecular-level manipulation to macroscopic action. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 28, n. 6, p. 1251–1286, 2016.

ARRHENIUS, G. *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*. [S.l.]: ACS Publications, 1955.

ASHCROFT, N.; MERMIN, N. Solid state physics, holt, rinehart and winston. *New York*, v. 2005, p. 403, 1976.

ASHER, S. A. Uv resonance raman spectroscopy for analytical, physical, and biophysical chemistry. part 2. *Analytical chemistry*, ACS Publications, v. 65, n. 4, p. 201A–210A, 1993.

ATKINS, P. W.; FRIEDMAN, R. S. *Molecular quantum mechanics*. [S.l.]: Oxford University Press, USA, 2011.

AUZANS, E. et al. Synthesis and properties of mn-zn ferrite ferrofluids. *Journal of materials science*, Springer, v. 34, n. 6, p. 1253–1260, 1999.

AYANDA, O. S.; ADEKOLA, F. A. et al. A review of niobium-tantalum separation in hydrometallurgy. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, Scientific Research Publishing, v. 10, n. 03, p. 245, 2011.

AZIZ, R. A. A.; KARIM, S. F. A.; ROSLI, N. A. The effect of ph on zinc oxide nanoparticles characteristics synthesized from banana peel extract. *Key Engineering Materials*, Trans Tech Publ, v. 797, p. 271–279, 2019.

- BAALOU DJ, O. et al. Simultaneous removal of antibiotics and inactivation of antibiotic-resistant bacteria by photocatalysis: A review. *Journal of Water Process Engineering*, Elsevier, v. 42, p. 102089, 2021.
- BADER, N.; BENKHAYAL, A. A.; ZIMMERMANN, B. Co-precipitation as a sample preparation technique for trace element analysis: an overview. *Int. J. Chem. Sci.*, v. 12, n. 2, p. 519–525, 2014.
- BANERJEE, P. et al. Zinc oxide nano-particles—sonochemical synthesis, characterization and application for photo-remediation of heavy metal. *Ultrasonics sonochemistry*, Elsevier, v. 19, n. 1, p. 85–93, 2012.
- BARBIERI, J. C. *Desenvolvimento sustentável: das origens à Agenda 2030*. [S.l.]: Editora Vozes, 2020.
- BARONE, A. *Principles and applications of superconducting quantum interference devices*. [S.l.]: World Scientific, 1992.
- BARRECA, D. et al. Temperature-controlled synthesis and photocatalytic performance of zno nanoplatelets. *Chemical Vapor Deposition*, Wiley Online Library, v. 13, n. 11, p. 618–625, 2007.
- BEGLEY, R.; BECHTOLD, J. Effect of alloying on the mechanical properties of niobium. *Journal of the Less Common Metals*, Elsevier, v. 3, n. 1, p. 1–12, 1961.
- BEGUM, R. et al. Applications of uv/vis spectroscopy in characterization and catalytic activity of noble metal nanoparticles fabricated in responsive polymer microgels: a review. *Critical reviews in analytical chemistry*, Taylor & Francis, v. 48, n. 6, p. 503–516, 2018.
- BEIER, C.; STEINHOFF, H.-J. A structure-based simulation approach for electron paramagnetic resonance spectra using molecular and stochastic dynamics simulations. *Biophysical Journal*, Elsevier, v. 91, n. 7, p. 2647–2664, 2006.
- BEKKARI, R. et al. Influence of the sol gel synthesis parameters on the photoluminescence properties of zno nanoparticles. *Materials Science in Semiconductor Processing*, Elsevier, v. 71, p. 181–187, 2017.
- BELL, R. *Introductory Fourier transform spectroscopy*. [S.l.]: Elsevier, 2012.
- BENSAUDE-VINCENT, B. Building multidisciplinary research fields: The cases of materials science, nanotechnology and synthetic biology. In: *The Local Configuration of New Research Fields: On Regional and National Diversity*. [S.l.]: Springer, 2016. p. 45–60.
- BERGMAN, L. et al. Raman analysis of the e₁ and a₁ quasi-longitudinal optical and quasi-transverse optical modes in wurtzite aln. *Journal of applied physics*, American Institute of Physics, v. 85, n. 7, p. 3535–3539, 1999.
- BERLINER, L.; REUBEN, J. *Biological magnetic resonance: vol. 5*. [S.l.], 1983.
- BERLINER, L. J.; REUBEN, J. *Spin labeling: theory and applications*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012. v. 8.

- BERTHOMIEU, C.; HIENERWADEL, R. Fourier transform infrared (ftir) spectroscopy. *Photosynthesis research*, Springer, v. 101, p. 157–170, 2009.
- BERTOTTI, G. *Hysteresis in magnetism: For physicists, materials scientists, and engineers*. [S.l.]: Gulf Professional Publishing, 1998.
- BERTRAND, P. *Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy*. [S.l.]: Springer, 2020.
- BLESA, M. A. et al. The interaction of metal oxide surfaces with complexing agents dissolved in water. *Coordination Chemistry Reviews*, Elsevier, v. 196, n. 1, p. 31–63, 2000.
- BLUNDELL, S. *Magnetism in condensed matter*. [S.l.]: OUP Oxford, 2001.
- BOERIO, F.; BOERIO, J.; BOZIAN, R. Infrared spectroscopy of thin organic films on metal surfaces. *Applied surface science*, Elsevier, v. 31, n. 1, p. 42–58, 1988.
- BOROVIK-ROMANOV, A.; GRIMMER, H.; KENZELMANN, M. 1.5. magnetic properties. *International Tables for Crystallography*, Springer, p. 105, 2006.
- BORYSIEWICZ, M. A. ZnO as a functional material, a review. *Crystals*, MDPI, v. 9, n. 10, p. 505, 2019.
- BOWERS, K.; OWEN, J. Paramagnetic resonance ii. *Reports on Progress in Physics*, IOP Publishing, v. 18, n. 1, p. 304, 1955.
- BOYD, C. E. *Water quality: an introduction*. [S.l.]: Springer Nature, 2019.
- BOZZOLA, J. *Electron microscopy: principles and techniques for biologists*. [S.l.]: Jones and Bartlett Publishers, 1999. v. 670.
- BRAGG, W. L. The diffraction of x-rays by crystals. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, De Gruyter Oldenbourg, v. 228, n. 10-12, p. 957–968, 2014.
- BRATOVČIĆ, A.; ODOBAŠIĆ, A.; ČATIĆ, S. The advantages of the use of ion-selective potentiometry in relation to uv/vis spectroscopy. *Agriculturae Conspectus Scientificus*, Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet Zagreb, v. 74, n. 3, p. 139–142, 2009.
- BRUSTOLON, M.; GIAMELLO, E. *Electron Paramagnetic Resonance: A Practitioners Toolkit*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2009.
- BUCKEL, W.; KLEINER, R. *Superconductivity: fundamentals and applications*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2008.
- BUNACIU, A. A.; UDRIȘTIOIU, E. G.; ABOUL-ENEIN, H. Y. X-ray diffraction: instrumentation and applications. *Critical reviews in analytical chemistry*, Taylor & Francis, v. 45, n. 4, p. 289–299, 2015.
- BUNDESMANN, C. et al. Raman scattering in ZnO thin films doped with Fe, Sb, Al, Ga, and Li. *Applied Physics Letters*, American Institute of Physics, v. 83, n. 10, p. 1974–1976, 2003.
- BURSTEIN, E. Anomalous optical absorption limit in insb. *Physical review*, APS, v. 93, n. 3, p. 632, 1954.

CABRERA-BAEZ, M. et al. Gd³⁺ spin–lattice relaxation via multi-band conduction electrons in γ -Fe₂O₃: an electron spin resonance study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 26, n. 17, p. 175501, 2014.

CAI, K.; HE, X.; ZHANG, L. Fabrication, properties and sintering of ZnO nanopowder. *Materials Letters*, Elsevier, v. 62, n. 8-9, p. 1223–1225, 2008.

ÇAKAR, N. D.; GEDIKLI, A.; ERDOĞAN, S. The global economic hibernation: macroeconomic indicators and health management policies. *Duzce Medical Journal*, Duzce University, v. 23, n. Special Issue, p. 48–60, 2021.

CALAND, J. et al. Preferential site occupancy of Ni ions and oxidation state of Fe ions in the YIG crystal structure obtained by sol-gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 849, p. 156657, 2020.

CAO, H. et al. Shape- and size-controlled synthesis of nanometre ZnO from a simple solution route at room temperature. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 17, n. 15, p. 3632, 2006.

CARMEN, Z.; DANIELA, S. *Textile organic dyes-characteristics, polluting effects and separation/elimination procedures from industrial effluents-a critical overview*. [S.l.]: IntechOpen Rijeka, 2012. v. 3.

CAROFIGLIO, M. et al. Doped zinc oxide nanoparticles: synthesis, characterization and potential use in nanomedicine. *Applied Sciences*, MDPI, v. 10, n. 15, p. 5194, 2020.

CARRASCO, I. R. Z.; MORALES, H. S. Importancia de la cloración del agua: sitios de abastecimiento con presencia de bacterias patógenas. *Enfermedades Infecciosas y Microbiología*, v. 39, n. 3, p. 86–92, 2019.

CARTER, C. B. et al. Solid-state phase transformations and reactions. *Ceramic Materials: Science and Engineering*, Springer, p. 457–475, 2013.

CASTRO-LOPES, S. et al. Influence of pH on the structural and magnetic properties of Fe-doped ZnO nanoparticles synthesized by sol gel method. *Solid State Sciences*, Elsevier, v. 109, p. 106438, 2020.

CHANG, J. S. et al. Multi-dimensional zinc oxide (ZnO) nanoarchitectures as efficient photocatalysts: What is the fundamental factor that determines photoactivity in ZnO? *Journal of hazardous materials*, Elsevier, v. 381, p. 120958, 2020.

CHANG, P.-C. et al. ZnO nanowires synthesized by vapor trapping CVD method. *Chemistry of materials*, ACS Publications, v. 16, n. 24, p. 5133–5137, 2004.

CHAO, J. et al. Optical properties and applications of metal nanomaterials in ultrafast photonics: A review. *Journal of Materials Science*, Springer, v. 59, n. 29, p. 13433–13461, 2024.

CHEN, X. et al. Incorporating graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) quantum dots into bulk-heterojunction polymer solar cells leads to efficiency enhancement. *Advanced Functional Materials*, Wiley Online Library, v. 26, n. 11, p. 1719–1728, 2016.

CHEN, Z. et al. *Photoelectrochemical water splitting*. [S.l.]: Springer, 2013. v. 344.

CHEN, Z.; JARAMILLO, T. F. The use of uv-visible spectroscopy to measure the band gap of a semiconductor. *Department of Chemical Engineering, Stanford University Edited by Bruce Brunschwig*, v. 9, p. 19, 2017.

CHINNASAMY, C. et al. Synthesis of size-controlled cobalt ferrite particles with high coercivity and squareness ratio. *Journal of colloid and interface science*, Elsevier, v. 263, n. 1, p. 80–83, 2003.

CHITHRA, M. J.; SATHYA, M.; PUSHPANATHAN, K. Effect of ph on crystal size and photoluminescence property of zno nanoparticles prepared by chemical precipitation method. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, Springer, v. 28, p. 394–404, 2015.

CLARKE, J.; BRAGINSKI, A. I. *The SQUID handbook: Applications of SQUIDs and SQUID systems*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2006.

ÇOLAK, Ş.; AKTÜRK, C. Synthesis and characterization of undoped and doped (mn, cu, co) zno nanoparticles: an epr study. *Emr/esr/epr spectroscopy for characterization of nanomaterials*, Springer, p. 151–179, 2017.

COLARUSSO, P. The properties of light governing biological microscopy. *Neurohistology and Imaging Techniques*, Springer, p. 201–223, 2020.

CONEJO-BARBOZA, G. et al. Discovery of vespasiano bignami paintings at the national theatre of costa rica through technical photography and uv–vis spectroscopy. *Heritage Science*, Springer, v. 8, p. 1–10, 2020.

CONNES, P. Early history of fourier transform spectroscopy. *Infrared Physics*, Elsevier, v. 24, n. 2-3, p. 69–93, 1984.

CORPORATION, B. *EPR Spectrometers*. n.d. Recuperado de <https://www.bruker.com>. Disponível em: <<https://www.bruker.com>>.

CORPORATION, S. *UV-2600i UV-Visible Spectrophotometer*. n.d. Recuperado de <https://www.shimadzu.com>. Disponível em: <<https://www.shimadzu.com>>.

CUENYA, B. R. Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects. *Thin Solid Films*, Elsevier, v. 518, n. 12, p. 3127–3150, 2010.

CULLITY, B. Elements of x-ray. by M. Cohen, Addison-Wesley, Boston, p. 447–478, 1978.

CULLITY, B.; STOCK, S. Elements of x-ray diffraction, prentice hall. *Upper Saddle River, NJ*, v. 388, 2001.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. *Introduction to magnetic materials*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2011.

CUSCÓ, R. et al. Temperature dependence of raman scattering in zno. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, APS, v. 75, n. 16, p. 165202, 2007.

DABAT, T. et al. A general orientation distribution function for clay-rich media. *Nature Communications*, Nature Publishing Group UK London, v. 10, n. 1, p. 5456, 2019.

DA BROWSKI, A. Adsorption—from theory to practice. *Advances in colloid and interface science*, Elsevier, v. 93, n. 1-3, p. 135–224, 2001.

DAMONTE, L.; DONDERIS, V.; HERNANDEZ-FENOLLOSA, M. Trivalent dopants on zno semiconductor obtained by mechanical milling. *Journal of alloys and compounds*, Elsevier, v. 483, n. 1-2, p. 442–444, 2009.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. [S.l.]: EdIPUCRS, 2007.

DENG, Y.; ZHAO, R. Advanced oxidation processes (aops) in wastewater treatment. *Current Pollution Reports*, Springer, v. 1, p. 167–176, 2015.

DESIGN, Q. *DC-MPMS-SQUID Magnetometer*. n.d. Recuperado de <https://www.qdusa.com>. Disponível em: <<https://www.qdusa.com>>.

DESILVA, F. J. Activated carbon filtration. *Water quality products*, p. 16, 2000.

DEWIL, R. et al. New perspectives for advanced oxidation processes. *Journal of environmental management*, Elsevier, v. 195, p. 93–99, 2017.

DJURIŠIĆ, A.; NG, A. M. C.; CHEN, X. Zno nanostructures for optoelectronics: Material properties and device applications. *Progress in quantum electronics*, Elsevier, v. 34, n. 4, p. 191–259, 2010.

DOYLE, R. L. et al. Redox and electrochemical water splitting catalytic properties of hydrated metal oxide modified electrodes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 15, n. 33, p. 13737–13783, 2013.

DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S.; SAITO, R. *Physical properties of carbon nanotubes*. [S.l.]: World scientific, 1998.

DUNNE, F.; KIWANUKA, R.; WILKINSON, A. Crystal plasticity analysis of micro-deformation, lattice rotation and geometrically necessary dislocation density. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, The Royal Society Publishing, v. 468, n. 2145, p. 2509–2531, 2012.

DYREK, K.; CHE, M. Epr as a tool to investigate the transition metal chemistry on oxide surfaces. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 97, n. 1, p. 305–332, 1997.

EFREMOV, E. V.; ARIESE, F.; GOOIJER, C. Achievements in resonance raman spectroscopy: Review of a technique with a distinct analytical chemistry potential. *Analytica chimica acta*, Elsevier, v. 606, n. 2, p. 119–134, 2008.

EGERTON, R. F. *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2011.

EHRHART, P. Investigation of radiation damage by x-ray diffraction. *Journal of nuclear materials*, Elsevier, v. 216, p. 170–198, 1994.

EPP, J. X-ray diffraction (xrd) techniques for materials characterization. In: *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods*. [S.l.]: Elsevier, 2016. p. 81–124.

ERDEM, E. Microwave power, temperature, atmospheric and light dependence of intrinsic defects in zno nanoparticles: A study of electron paramagnetic resonance (epr) spectroscopy. *Journal of alloys and compounds*, Elsevier, v. 605, p. 34–44, 2014.

FERNÁNDEZ-PÉREZ, A.; MARBÁN, G. Visible light spectroscopic analysis of methylene blue in water. *Journal of Applied Spectroscopy*, Springer, p. 1–7, 2022.

FERRARO, J. R. *Introductory raman spectroscopy*. [S.l.]: Elsevier, 2003.

FOGLIA, L. et al. Revealing the competing contributions of charge carriers, excitons, and defects to the non-equilibrium optical properties of zno. *Structural Dynamics*, AIP Publishing, v. 6, n. 3, 2019.

FORBES, M. D. et al. Time-resolved electron paramagnetic resonance spectroscopy: history, technique, and application to supramolecular and macromolecular chemistry. In: *Advances in physical organic chemistry*. [S.l.]: Elsevier, 2013. v. 47, p. 1–83.

FRAIT, Z.; GEMPERLE, R. Precision g-factor measurements of electron paramagnetic resonance standards. *Czechoslovak Journal of Physics B*, Springer, v. 27, n. 1, p. 99–112, 1977.

FRANCO, C. A. et al. Influence of asphaltene aggregation on the adsorption and catalytic behavior of nanoparticles. *Energy & Fuels*, ACS Publications, v. 29, n. 3, p. 1610–1621, 2015.

FREED, J. Spin labeling: theory and applications. by LJ Berliner, *Academic Press, New York, NY*, p. 67–69, 1976.

FREED, J. H. Electron spin resonance. *Annual review of physical chemistry*, Annual Reviews 4139 El Camino Way, PO Box 10139, Palo Alto, CA 94303-0139, USA, v. 23, n. 1, p. 265–310, 1972.

FREI, K. *Epitaxial growth of ScAlN films for the application as novel barrier material in GaN-based HEMTs*. Tese (Doutorado) — Dissertation, Universität Freiburg, 2019, 2019.

FRESNO, F. et al. Photocatalytic materials: recent achievements and near future trends. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 9, p. 2863–2884, 2014.

FRIEDBACHER, G.; BUBERT, H. *Surface and thin film analysis: a compendium of principles, instrumentation, and applications*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2011.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *nature*, Nature Publishing Group UK London, v. 238, n. 5358, p. 37–38, 1972.

GAIKWAD, S. et al. Co-precipitation method for the preparation of nanocrystalline ferroelectric srbi 2 nb 2 o 9 ceramics. *Journal of electroceramics*, Springer, v. 14, p. 83–87, 2005.

- GALVEZ, J. B.; RODRIGUEZ, S. M. Water decontamination by solar photocatalysis. descontaminacion de aguas residuales mediante fotocatalisis solar. *Ingenieria Quimica (Madrid);(Spain)*, 1993.
- GANESH, V. et al. Enhancement in photo sensing and photocatalytic degradation activity of cu doped zno nanoparticles prepared by co-precipitation method. *Physica Scripta*, IOP Publishing, v. 98, n. 12, p. 125936, 2023.
- GARCIA, M. et al. Magnetic properties of zno nanoparticles. *Nano letters*, ACS Publications, v. 7, n. 6, p. 1489–1494, 2007.
- GERWERT, K.; KÖTTING, C. Fourier transform infrared (ftir) spectroscopy. *Encyclopedia of Life Sciences (ELS)*, John Wiley & Sons, Ltd. Chichester, UK, 2010.
- GIRI, P. et al. Correlation between microstructure and optical properties of zno nanoparticles synthesized by ball milling. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 102, n. 9, 2007.
- GOLD, V. et al. *International union of pure and applied chemistry compendium of chemical terminology IUPAC recommendations*. [S.l.]: Blackwell Scientific Publications Limited, 1987.
- GOLDSTEIN, J. I. et al. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. [S.l.]: springer, 2017.
- GOMES, M. P. et al. Emerging contaminants in streams of doce river watershed, minas gerais, brazil. *Frontiers in Environmental Science*, Frontiers Media SA, v. 9, p. 801599, 2022.
- GOUDJIL, M. B. et al. Successive photocatalytic degradation of methylene blue by cuo, fe₂o₃, and novel nanocomposite cuo/fe₂o₃ synthesized from mentha pulegium plant extract via biosynthesis technique. *Biomass Conversion and Biorefinery*, Springer, p. 1–13, 2023.
- GREENWOOD, N. N. Vanadium to dubnium: from confusion through clarity to complexity. *Catalysis Today*, Elsevier, v. 78, n. 1-4, p. 5–11, 2003.
- GRIFFITH, W. P.; MORRIS, P. J. Charles hatchett frs (1765-1847), chemist and discoverer of niobium. *Notes and Records of the Royal Society of London*, The Royal Society, v. 57, n. 3, p. 299–316, 2003.
- GUAN, L. et al. The volatility of natural resource prices and its impact on the economic growth for natural resource-dependent economies: a comparison of oil and gold dependent economies. *Resources Policy*, Elsevier, v. 72, p. 102125, 2021.
- GUERRERO-PÉREZ, M. O.; PATIENCE, G. S. Experimental methods in chemical engineering: Fourier transform infrared spectroscopy—ftir. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Wiley Online Library, v. 98, n. 1, p. 25–33, 2020.
- GUSAIN, R. et al. Adsorptive removal and photocatalytic degradation of organic pollutants using metal oxides and their composites: A comprehensive review. *Advances in colloid and interface science*, Elsevier, v. 272, p. 102009, 2019.
- HABIBI, M. H.; MOKHTARI, R. Novel sulfur-doped niobium pentoxide nanoparticles: fabrication, characterization, visible light sensitization and redox charge transfer study. *Journal of sol-gel science and technology*, Springer, v. 59, p. 352–357, 2011.

- HAGUENAU, F. et al. Key events in the history of electron microscopy. *Microscopy and Microanalysis*, Cambridge University Press, v. 9, n. 2, p. 96–138, 2003.
- HAMMAD, A. H.; ABDEL-WAHAB, M. S. et al. Characterization of niobium-doped zinc oxide thin films: Structural changes and optical properties. *Materials Today Communications*, Elsevier, v. 26, p. 101791, 2021.
- HAN, B. et al. Fabrication of chemically stable hydrogen-and niobium-codoped zno transparent conductive films. *RSC advances*, Royal Society of Chemistry, v. 9, n. 22, p. 12681–12688, 2019.
- HARIHARAN, C. Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by zno nanoparticles: Revisited. *Applied Catalysis A: General*, Elsevier, v. 304, p. 55–61, 2006.
- HARPER, P. *Polarons in Ionic Crystals and Semiconductors*. [S.l.]: North-Holland, 1972.
- HARRINGTON, G. F.; SANTISO, J. Back-to-basics tutorial: X-ray diffraction of thin films. *Journal of Electroceramics*, Springer, v. 47, n. 4, p. 141–163, 2021.
- HARTUNG, S. et al. Note: Electrochemical cell for in operando x-ray diffraction measurements on a conventional x-ray diffractometer. *Review of Scientific Instruments*, AIP Publishing, v. 86, n. 8, 2015.
- HASSAAN, M. A. et al. Principles of photocatalysts and their different applications: a review. *Topics in Current Chemistry*, Springer, v. 381, n. 6, p. 31, 2023.
- HE, K. et al. Method for determining crystal grain size by x-ray diffraction. *Crystal Research and Technology*, Wiley Online Library, v. 53, n. 2, p. 1700157, 2018.
- HEISTERKAMP, F.; CARNEIRO, T. Niobium: future possibilities—technology and the market place. In: CITESEER. *Proceedings of the International Symposium, Niobium, Orlando, FL, USA*. [S.l.], 2001. p. 2–5.
- HEMDAN, S. S. The shift in the behavior of methylene blue toward the sensitivity of medium: Solvatochromism, solvent parameters, regression analysis and investigation of cosolvent on the acidity constants. *Journal of Fluorescence*, Springer, v. 33, n. 6, p. 2489–2502, 2023.
- HIBBS, A. et al. A high-resolution magnetic imaging system based on a squid magnetometer. *Review of scientific instruments*, American Institute of Physics, v. 63, n. 7, p. 3652–3658, 1992.
- HIEMSTRA, T.; RIEMSDIJK, W. H. V. On the relationship between charge distribution, surface hydration, and the structure of the interface of metal hydroxides. *Journal of colloid and interface science*, Elsevier, v. 301, n. 1, p. 1–18, 2006.
- HINCHEY, L. L.; MILLS, D. Magnetic properties of superlattices formed from ferromagnetic and antiferromagnetic materials. *Physical Review B*, APS, v. 33, n. 5, p. 3329, 1986.
- HODOROABA, V.-D. Energy-dispersive x-ray spectroscopy (eds). In: *Characterization of Nanoparticles*. [S.l.]: Elsevier, 2020. p. 397–417.
- HOLDER, C. F.; SCHAAK, R. E. *Tutorial on powder X-ray diffraction for characterizing nanoscale materials*. [S.l.]: ACS Publications, 2019. 7359–7365 p.

HORDOFA, T. T. et al. Natural resources rents and economic performance: post-covid-19 era for g7 countries. *Resources Policy*, Elsevier, v. 75, p. 102441, 2022.

HU, Y.-J. et al. Spectroscopic studies on the interaction between methylene blue and bovine serum albumin. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Elsevier, v. 179, n. 3, p. 324–329, 2006.

HUANG, X.-J.; CHOI, Y.-K. Chemical sensors based on nanostructured materials. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 122, n. 2, p. 659–671, 2007.

HUERTA, B. et al. Development of an extraction and purification method for the determination of multi-class pharmaceuticals and endocrine disruptors in freshwater invertebrates. *Talanta*, Elsevier, v. 132, p. 373–381, 2015.

HUHEEY, J. E. et al. *Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity*. [S.l.]: Pearson Education India, 2006.

HURT, D.; LI, S.; AMANN, A. Versatile squid susceptometer with multiple measurement modes. *IEEE transactions on magnetics*, IEEE, v. 49, n. 7, p. 3541–3544, 2013.

HYDE, J.; SUBCZYNSKI, W. *In Biological Magnetic Resonance, Vol. 8, Spin-Labeling: Theory and Applications (Berliner, LJ and Reuben, J., eds.)*. [S.l.]: Plenum Press, New York, 1989.

IBACH, H.; LÜTH, H. *Solid-state physics: an introduction to principles of materials science*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013.

IKRAM, M. et al. Doping of mg on zno nanorods demonstrated improved photocatalytic degradation and antimicrobial potential with molecular docking analysis. *Nanoscale Research Letters*, Springer, v. 16, n. 1, p. 78, 2021.

IKRAM, M. et al. Nb/starch-doped zno nanostructures for polluted water treatment and antimicrobial applications: molecular docking analysis. *ACS omega*, ACS Publications, v. 7, n. 43, p. 39347–39361, 2022.

ISCHENKO, V. et al. Zinc oxide nanoparticles with defects. *Advanced functional materials*, Wiley Online Library, v. 15, n. 12, p. 1945–1954, 2005.

ISLAM, M. R. et al. Structural, optical and photocatalysis properties of sol–gel deposited al-doped zno thin films. *Surfaces and Interfaces*, Elsevier, v. 16, p. 120–126, 2019.

JACKSON, K. A. *Kinetic processes: crystal growth, diffusion, and phase transitions in materials*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2010.

JACOB, K. et al. Thermodynamic properties of niobium oxides. *Journal of Chemical & Engineering Data*, ACS Publications, v. 55, n. 11, p. 4854–4863, 2010.

JAFARI, H. et al. Effect of nb on the structural, optical and photocatalytic properties of al-doped zno thin films fabricated by the sol-gel method. *Ceramics International*, Elsevier, v. 44, n. 16, p. 20170–20177, 2018.

JAIMES, O. D.; RINCÓN, I. C.; PEÑA-PEDRAZA, H. Método de la correlación en un cristal de zno. correlation method in a zno crystal.

- JAIN, A. et al. Commentary: The materials project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL materials*, AIP Publishing, v. 1, n. 1, 2013.
- JAKLEVIC, R. et al. Quantum interference effects in josephson tunneling. *Physical Review Letters*, APS, v. 12, n. 7, p. 159, 1964.
- JAMDAGNI, P.; KHATRI, P.; RANA, J.-S. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using flower extract of nyctanthes arbor-tristis and their antifungal activity. *Journal of King Saud University-Science*, Elsevier, v. 30, n. 2, p. 168–175, 2018.
- JAN, F. A. et al. Band gap tuning of zinc oxide nanoparticles by the addition of (1-4%) strontium. synthesis, characterization of the catalyst and its use for the photocatalytic degradation of acid violet-17 dye in aqueous solution. *Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)*, v. 19, n. 11, 2020.
- JENKINS, R.; SNYDER, R. L. et al. *Introduction to X-ray powder diffractometry*. [S.l.]: Wiley Online Library, 1996. v. 138.
- JENTOFT, F. C. Ultraviolet–visible–near infrared spectroscopy in catalysis: theory, experiment, analysis, and application under reaction conditions. *Advances in catalysis*, Elsevier, v. 52, p. 129–211, 2009.
- JEYACHITRA, R.; SENTHILNATHAN, V.; SENTHIL, T. Studies on electrical behavior of fe doped zno nanoparticles prepared via co-precipitation approach for photo-catalytic application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer, v. 29, p. 1189–1197, 2018.
- Jl, Y. et al. Negative absorption peaks in ultraviolet–visible spectrum of water. *ChemistrySelect*, Wiley Online Library, v. 1, n. 13, p. 3443–3448, 2016.
- JIANG, S.; LIN, K.; CAI, M. Zno nanomaterials: current advancements in antibacterial mechanisms and applications. *Frontiers in Chemistry*, Frontiers Media SA, v. 8, p. 580, 2020.
- JONES, N. A. et al. The concomitant crystallization of two polymorphs of 1-deoxy- α -d-tagatose. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, International Union of Crystallography, v. 63, n. 1, p. o7–o10, 2007.
- JOSHI, A. et al. A knowledge organization system for the united nations sustainable development goals. In: SPRINGER. *The Semantic Web: 18th International Conference, ESWC 2021, Virtual Event, June 6–10, 2021, Proceedings 18*. [S.l.], 2021. p. 548–564.
- JR, W. D. C.; RETHWISCH, D. G. *Callister's materials science and engineering*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2020.
- JR, W. D. C.; RETHWISCH, D. G. *Materials science and engineering: an introduction*. [S.l.]: John wiley & sons, 2020.
- KAHOULI, M. et al. Structural and optical properties of zno nanoparticles prepared by direct precipitation method. *Superlattices and Microstructures*, Elsevier, v. 85, p. 7–23, 2015.
- KANDPAL, N. et al. Co-precipitation method of synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles. NISCAIR-CSIR, India, 2014.

KANEVA, N. V.; DIMITROV, D. T.; DUSHKIN, C. D. Effect of nickel doping on the photocatalytic activity of zno thin films under uv and visible light. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 257, n. 18, p. 8113–8120, 2011.

KATHERESAN, V.; KANSEDO, J.; LAU, S. Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *Journal of environmental chemical engineering*, Elsevier, v. 6, n. 4, p. 4676–4697, 2018.

KELSALL, R. *Nanoscale Science and Technology*. [S.l.]: John Wiley and Sons, Ltd, 2005.

KHAN, I. et al. Review on methylene blue: Its properties, uses, toxicity and photodegradation. *Water*, MDPI, v. 14, n. 2, p. 242, 2022.

KHAN, R. et al. Structure and magnetic properties of (co, ce) co-doped zno-based diluted magnetic semiconductor nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer, v. 32, p. 24394–24400, 2021.

KHAN, S. et al. Emerging contaminants of high concern for the environment: Current trends and future research. *Environmental Research*, Elsevier, v. 207, p. 112609, 2022.

KHAN, S. A. et al. Fourier transform infrared spectroscopy: fundamentals and application in functional groups and nanomaterials characterization. *Handbook of materials characterization*, Springer, p. 317–344, 2018.

KHATAEE, A. et al. Synthesis and characterization of dysprosium-doped zno nanoparticles for photocatalysis of a textile dye under visible light irradiation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, ACS Publications, v. 53, n. 5, p. 1924–1932, 2014.

KHULBE, K.; ISMAIL, A.; MATSUURA, T. Electron paramagnetic resonance (epr) spectroscopy. In: *Membrane Characterization*. [S.l.]: Elsevier, 2017. p. 47–68.

KIM, J.-Y.; CHO, J. W.; KIM, S. H. The characteristic of the zno nanowire morphology grown by the hydrothermal method on various surface-treated seed layers. *Materials Letters*, Elsevier, v. 65, n. 8, p. 1161–1164, 2011.

KIM, Y. I.; KIM, D.; LEE, C. S. Synthesis and characterization of co₂fe₂o₄ magnetic nanoparticles prepared by temperature-controlled coprecipitation method. *Physica B: Condensed Matter*, Elsevier, v. 337, n. 1-4, p. 42–51, 2003.

KISI, E. H.; ELCOMBE, M. M. u parameters for the wurtzite structure of zns and zno using powder neutron diffraction. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, International Union of Crystallography, v. 45, n. 12, p. 1867–1870, 1989.

KITTEL, C. *Int. to Solid State Physics, 8th edn., Maruzen*. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., New York, 2005.

KLUNG, H.; ALEXANDER, L. X-ray diffraction procedures. *John Wiley & Sons, New York*, v. 1, p. 974, 1962.

KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA, A.; JESIONOWSKI, T. Zinc oxide—from synthesis to application: a review. *Materials*, MDPI, v. 7, n. 4, p. 2833–2881, 2014.

KOPELEVICH, Y.; MOEHLECKE, S. Long-time temperature drift in a commercial squid magnetometer. *Physica C: Superconductivity*, Elsevier, v. 253, n. 3-4, p. 325–328, 1995.

KORTOUNOVA, E. et al. The growth of zinc oxide crystals with impurities. *International Journal of High Pressure Research*, Taylor & Francis, v. 20, n. 1-6, p. 175–183, 2001.

KOWALSKA, E.; WEI, Z.; JANCZAREK, M. Band-gap engineering of photocatalysts: Surface modification versus doping. *Visible-Light-Active Photocatalysis: Nanostructured Catalyst Design, Mechanisms, and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. Weinheim, Germany, p. 449–484, 2018.

KRZYWIECKI, M. et al. Zinc oxide as a defect-dominated material in thin films for photovoltaic applications—experimental determination of defect levels, quantification of composition, and construction of band diagram. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 17, n. 15, p. 10004–10013, 2015.

KUBIAK, A. et al. Synthesis of highly crystalline photocatalysts based on TiO_2 and ZnO for the degradation of organic impurities under visible-light irradiation. *Adsorption*, Springer, v. 25, p. 309–325, 2019.

KUDELSKI, A. Analytical applications of raman spectroscopy. *Talanta*, Elsevier, v. 76, n. 1, p. 1–8, 2008.

KUDELSKI, A. Raman spectroscopy of surfaces. *Surface Science*, Elsevier, v. 603, n. 10-12, p. 1328–1334, 2009.

KUMAR, D. P. An analysis of advance electron paramagnetic resonance imaging modulation. *International Journal of Innovative Research in Engineering & Management (IJIREM) ISSN*, p. 2350–0557, 2021.

KUMAR, P. S. et al. Biodegradability study and pH influence on growth and orientation of ZnO nanorods via aqueous solution process. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 258, n. 18, p. 6765–6771, 2012.

KUMAR, S. G.; RAO, K. K. Zinc oxide based photocatalysis: tailoring surface-bulk structure and related interfacial charge carrier dynamics for better environmental applications. *Rsc Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 5, p. 3306–3351, 2015.

KUMAR, V.; SHAH, M. P. Advanced oxidation processes for complex wastewater treatment. In: *Advanced oxidation processes for effluent treatment plants*. [S.l.]: Elsevier, 2021. p. 1–31.

KUMARI, R.; SAHAI, A.; GOSWAMI, N. Effect of nitrogen doping on structural and optical properties of ZnO nanoparticles. *Progress in Natural Science: Materials International*, Elsevier, v. 25, n. 4, p. 300–309, 2015.

KUMARI, V. et al. Synthesis and characterization of heterogeneous ZnO/CuO hierarchical nanostructures for photocatalytic degradation of organic pollutant. *Advanced Powder Technology*, Elsevier, v. 31, n. 7, p. 2658–2668, 2020.

LANGFORD, J. I.; WILSON, A. Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size. *Journal of applied crystallography*, International Union of Crystallography, v. 11, n. 2, p. 102–113, 1978.

- LANJWANI, M. F. et al. Trends in photocatalytic degradation of organic dye pollutants using nanoparticles: a review. *Inorganic Chemistry Communications*, Elsevier, v. 159, p. 111613, 2024.
- LAURENTI, M. et al. Surface engineering of nanostructured zno surfaces. *Advanced Materials Interfaces*, Wiley Online Library, v. 4, n. 2, p. 1600758, 2017.
- LEE, J. et al. Evolution of zno nanostructures in sol–gel synthesis. *Current Applied Physics*, Elsevier, v. 9, n. 4, p. 792–796, 2009.
- LESSEUX, G. G. et al. Unusual diffusive effects on the esr of nd³⁺ ions in the tunable topologically nontrivial semimetal ybpt. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 28, n. 12, p. 125601, 2016.
- LEVANON, H.; MÖBIUS, K. Advanced epr spectroscopy on electron transfer processes in photosynthesis and biomimetic model systems. *Annual review of biophysics and biomolecular structure*, Annual Reviews 4139 El Camino Way, PO Box 10139, Palo Alto, CA 94303-0139, USA, v. 26, n. 1, p. 495–540, 1997.
- LI, Y. et al. Mlatticeabc: generic lattice constant prediction of crystal materials using machine learning. *ACS omega*, ACS Publications, v. 6, n. 17, p. 11585–11594, 2021.
- LIU, H.; WANG, C.; WANG, G. Photocatalytic advanced oxidation processes for water treatment: recent advances and perspective. *Chemistry—An Asian Journal*, Wiley Online Library, v. 15, n. 20, p. 3239–3253, 2020.
- LIU, J. et al. Food losses and waste in china and their implication for water and land. *Environmental science & technology*, ACS Publications, v. 47, n. 18, p. 10137–10144, 2013.
- LIU, J.-C. et al. Theoretical understanding of the stability of single-atom catalysts. *National Science Review*, Oxford University Press, v. 5, n. 5, p. 638–641, 2018.
- LIU, J.-M.; ONG, C.; LIM, L. Pulsed laser deposition of zno as conductive buffer layer of (001)-linbo₃ thin films. *Ferroelectrics*, Taylor & Francis, v. 231, n. 1, p. 223–229, 1999.
- LIU, Y.; SELLMYER, D. J.; SHINDO, D. *Handbook of Advanced Magnetic Materials: Vol 1. Nanostructural Effects. Vol 2. Characterization and Simulation. Vol 3. Fabrication and Processing. Vol 4. Properties and Applications*. [S.l.]: Springer, 2006.
- LONDHE, P. U.; CHAURE, N. B. Effect of ph on the properties of electrochemically prepared zno thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, Elsevier, v. 60, p. 5–15, 2017.
- LONG, D. Effects of pressure on the electrical properties of semiconductors. *Physical Review*, APS, v. 101, n. 4, p. 1256, 1956.
- LONG, D. A. Raman spectroscopy. *New York*, v. 1, p. 310, 1977.
- LONG, D. A. The raman effect. *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*, Wiley, 2002.

- LÓPEZ-LÓPEZ, J. et al. Sunlight photocatalytic performance of zno nanoparticles synthesized by green chemistry using different botanical extracts and zinc acetate as a precursor. *Molecules*, MDPI, v. 27, n. 1, p. 6, 2021.
- LOUDON, R. The raman effect in crystals. *Advances in Physics*, Taylor & Francis, v. 13, n. 52, p. 423–482, 1964.
- LU, K. *Nanoparticulate materials: synthesis, characterization, and processing*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2012.
- LUNDQVIST, L. J. *Sweden and ecological governance: Straddling the fence*. [S.l.]: Manchester University Press, 2004.
- LYU, S. C. et al. Low-temperature growth of zno nanowire array by a simple physical vapor-deposition method. *Chemistry of materials*, ACS Publications, v. 15, n. 17, p. 3294–3299, 2003.
- MABAYOJE, O.; SEREDYCH, M.; BANDOSZ, T. J. Enhanced adsorption of hydrogen sulfide on mixed zinc/cobalt hydroxides: Effect of morphology and an increased number of surface hydroxyl groups. *Journal of colloid and interface science*, Elsevier, v. 405, p. 218–225, 2013.
- MACHADO, C. S. et al. Chemical contamination of water and sediments in the pardo river, são paulo, brazil. *Procedia Engineering*, Elsevier, v. 162, p. 230–237, 2016.
- MADELUNG, O. *Semiconductors: data handbook*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2004.
- MAJUMDER, S. et al. Zno based nanomaterials for photocatalytic degradation of aqueous pharmaceutical waste solutions—a contemporary review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, Elsevier, v. 14, p. 100386, 2020.
- MAKUŁA, P.; PACIA, M.; MACYK, W. *How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV–Vis spectra*. [S.l.]: ACS Publications, 2018. 6814–6817 p.
- MALATO, S. et al. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catalysis today*, Elsevier, v. 147, n. 1, p. 1–59, 2009.
- MALIKI, M. et al. Copper nanoparticles and their oxides: optical, anticancer and antibacterial properties. *International Nano Letters*, Springer, v. 12, n. 4, p. 379–398, 2022.
- MARSON, E. O. et al. A review toward contaminants of emerging concern in brazil: Occurrence, impact and their degradation by advanced oxidation process in aquatic matrices. *Science of The Total Environment*, Elsevier, v. 836, p. 155605, 2022.
- MATEI, E. et al. Zno nanostructured matrix as nexus catalysts for the removal of emerging pollutants. *Environmental Science and Pollution Research*, Springer, v. 30, n. 54, p. 114779–114821, 2023.
- MAYRINCK, C. et al. Síntese, propriedades e aplicações de óxido de zinco nanoestruturado. *Revista Virtual de Química*, v. 6, n. 5, p. 1185–1204, 2014.

MBENGA, Y. et al. Nanoarchitectonics of zno nanoparticles mediated by extract of *tulbaghia violacea* and their cytotoxicity evaluation. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, Springer, v. 32, n. 9, p. 3249–3259, 2022.

MCCARTHY, N. *Study: Pollution kills 8.3 million people*. 2019. Accessed: 8 January 2025. Disponível em: <<https://www.statista.com/chart/20360/premature-pollution-related-deaths>>.

MEERBERGEN, K. et al. Decolorization of reactive azo dyes using a sequential chemical and activated sludge treatment. *Journal of bioscience and bioengineering*, Elsevier, v. 124, n. 6, p. 668–673, 2017.

MEKY, A. I. et al. Cube-shaped cobalt-doped zinc oxide nanoparticles with increased visible-light-driven photocatalytic activity achieved by green co-precipitation synthesis. *Scientific Reports*, Nature Publishing Group UK London, v. 13, n. 1, p. 19329, 2023.

MICROSCOPY, A. Microanalysis research facility. *MyScope: training for advance research*, 2013.

MILE, B. Free radical participation in organic chemistry: Electron spin resonance (esr) studies of their structures and reactions. *Current Organic Chemistry*, Bentham Science Publishers, v. 4, n. 1, p. 55–83, 2000.

MILLS, A.; HUNTE, S. L. An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, Elsevier, v. 108, n. 1, p. 1–35, 1997.

MINGOS, D. M. P.; DAY, P.; DAHL, J. P. *Molecular electronic structures of transition metal complexes II*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012. v. 143.

MISHRA, P.; ACHARYA, R. *Materials today: proceedings. Press). Publishingress. K and*, 2020.

MISHRA, R. K.; ZACHARIAH, A. K.; THOMAS, S. Energy-dispersive x-ray spectroscopy techniques for nanomaterial. In: *Microscopy methods in nanomaterials characterization*. [S.l.]: Elsevier, 2017. p. 383–405.

MODI, S. et al. Recent and emerging trends in remediation of methylene blue dye from wastewater by using zinc oxide nanoparticles. *Water*, MDPI, v. 14, n. 11, p. 1749, 2022.

MOHAMED, M. A. et al. Fourier transform infrared (ftir) spectroscopy. In: *Membrane characterization*. [S.l.]: Elsevier, 2017. p. 3–29.

MONKS, J. N. The physical principles of light propagation and light–matter interactions. In: *Principles of Light Microscopy: From Basic to Advanced*. [S.l.]: Springer, 2022. p. 1–16.

MONTAGNER, C. C. et al. Ten years-snapshot of the occurrence of emerging contaminants in drinking, surface and ground waters and wastewaters from são paulo state, brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, SciELO Brasil, v. 30, n. 3, p. 614–632, 2019.

MORAIS, P. et al. Synthesis and characterization of size-controlled cobalt-ferrite-based ionic ferrofluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 225, n. 1-2, p. 37–40, 2001.

MORKOÇ, H.; ÖZGÜR, Ü. *Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2008.

MORRISON, R. T. *Organic chemistry*. [S.l.]: Pearson Education India, 1972.

MOSS, T. The interpretation of the properties of indium antimonide. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, IOP Publishing, v. 67, n. 10, p. 775, 1954.

MOSTAFAVI, E.; BABAEI, A.; ATAIE, A. Synthesis of nano-structured $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ perovskite by co-precipitation method. *Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials*, University of Tehran, v. 48, n. 1, p. 45–52, 2015.

MOULD, R. Röntgen and the discovery of x-rays. *The British journal of radiology*, The British Institute of Radiology, v. 68, n. 815, p. 1145–1176, 1995.

MUSIĆ, S. et al. Precipitation of zno particles and their properties. *Materials letters*, Elsevier, v. 59, n. 19-20, p. 2388–2393, 2005.

MUTALIB, A. A.; JAAFAR, N. Zno photocatalysts applications in abating the organic pollutant contamination: A mini review. *Total Environment Research Themes*, Elsevier, v. 3, p. 100013, 2022.

NADUPALLI, S. et al. About defect phenomena in zno nanocrystals. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 13, n. 20, p. 9160–9171, 2021.

NASER, S. S. et al. Emerging trends in the application of green synthesized biocompatible zno nanoparticles for translational paradigm in cancer therapy. *Journal of Nanotheranostics*, MDPI, v. 4, n. 3, p. 248–279, 2023.

NAWROCKI, J.; KASPRZYK-HORDERN, B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. *Applied Catalysis B: Environmental*, Elsevier, v. 99, n. 1-2, p. 27–42, 2010.

NAZ, H. et al. Niobium doped zinc oxide nanorods as an electron transport layer for high-performance inverted polymer solar cells. *Journal of colloid and interface science*, Elsevier, v. 512, p. 548–554, 2018.

NAZRI, M. K. H. M.; SAPAWE, N. A short review on photocatalytic toward dye degradation. *Materials Today: Proceedings*, Elsevier, v. 31, p. A42–A47, 2020.

NELSON, D. L. Introduction to spectroscopy. In: *Spectroscopic methods in food analysis*. [S.l.]: CRC Press, 2017. p. 3–34.

NEOUZE, M.-A.; SCHUBERT, U. Surface modification and functionalization of metal and metal oxide nanoparticles by organic ligands. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, Springer, v. 139, p. 183–195, 2008.

NGUYEN, N. T.; NGUYEN, V. A. Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of zno nanomaterials prepared by a green, nonchemical route. *Journal of Nanomaterials*, Wiley Online Library, v. 2020, n. 1, p. 1768371, 2020.

OGUNSONA, E. O. et al. Engineered nanomaterials for antimicrobial applications: A review. *Applied Materials Today*, Elsevier, v. 18, p. 100473, 2020.

- OJHA, A. K. et al. Influence of crystal size on the electron–phonon coupling in zno nanocrystals investigated by raman spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*, Elsevier, v. 72, p. 90–96, 2014.
- OLIVEIRA, L. Dnprm-departamento nacional de produção mineral. *Sumário mineral*, 2011.
- OLUWOLE, A. O.; OLATUNJI, O. S. Photocatalytic degradation of tetracycline in aqueous systems under visible light irradiation using needle-like zno nanoparticles anchored on exfoliated gcn. *Environmental Sciences Europe*, Springer, v. 34, p. 1–14, 2022.
- ÖZGÜR, Ü. et al. A comprehensive review of zno materials and devices. *Journal of applied physics*, AIP Publishing, v. 98, n. 4, 2005.
- PACHOLSKI, C.; KORNOWSKI, A.; WELLER, H. Self-assembly of zno: from nanodots to nanorods. *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Online Library, v. 41, n. 7, p. 1188–1191, 2002.
- PADHI, B. et al. Pollution due to synthetic dyes toxicity & carcinogenicity studies and remediation. *International journal of environmental sciences*, Integrated Publishing Association, v. 3, n. 3, p. 940–955, 2012.
- PADILHA, A. F. Microestrutura e propriedades. *São Paulo: Hemus*, 1997.
- PAL, A. et al. Emerging contaminants of public health significance as water quality indicator compounds in the urban water cycle. *Environment international*, Elsevier, v. 71, p. 46–62, 2014.
- PANATARANI, C. et al. The effects of divalent and trivalent dopants on the luminescence properties of zno fine particle with oxygen vacancies. *Advanced Powder Technology*, Elsevier, v. 31, n. 7, p. 2605–2612, 2020.
- PATANKAR, M. S. et al. A revised structure for fucoidan may explain some of its biological activities. *Journal of Biological Chemistry*, Elsevier, v. 268, n. 29, p. 21770–21776, 1993.
- PATRINOIU, G. et al. Sustainable one-pot integration of zno nanoparticles into carbon spheres: manipulation of the morphological, optical and electrochemical properties. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 18, n. 44, p. 30794–30807, 2016.
- PATTERSON, A. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 77, n. 7, p. 2030–2031, 1955.
- PEIXOTO, F. d. S. Mapeo del riesgo de contaminación de aguas subterráneas en una subcuenca urbana. *Mercator (Fortaleza)*, SciELO Brasil, v. 19, p. e19013, 2020.
- PERCIVAL, E.; MCDOWELL, R. H. Chemistry and enzymology of marine algal polysaccharides. Academic Press London, 1967.
- PERCIVAL, E.; MCDOWELL, R. H. Algal polysaccharides. In: *Methods in plant biochemistry*. [S.l.]: Elsevier, 1990. v. 2, p. 523–547.
- PEREZ, N. *Phase Transformation in Metals*. [S.l.]: Springer, 2020.

PILBROW, J. R.; HANSON, G. R. [11] electron paramagnetic resonance. In: *Methods in enzymology*. [S.l.]: Elsevier, 1993. v. 227, p. 330–353.

PIMENTA, V. J. et al. Otimização do processo de preparação e caracterização de cerâmicas do sistema Cu_2O e CuO : Co_3O_4 . Universidade Federal de Alfenas, 2021.

PIMENTEL, A. et al. Synthesis of long ZnO nanorods under microwave irradiation or conventional heating. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 118, n. 26, p. 14629–14639, 2014.

PIROZZI, N. M.; KUIPERS, J.; GIEPMANS, B. N. Sample preparation for energy dispersive x-ray imaging of biological tissues. In: *Methods in Cell Biology*. [S.l.]: Elsevier, 2021. v. 162, p. 89–114.

POLIANCIUC, S. I. et al. Antibiotics in the environment: causes and consequences. *Medicine and pharmacy reports*, University of Medicine and Pharmacy of Cluj-Napoca, Romania, v. 93, n. 3, p. 231, 2020.

POURRAHMATI-SHIRAZ, M.; MOHAGHEGHIAN, A.; SHIRZAD-SIBONI, M. Synthesis of ZnO immobilized on recycled polyethylene terephthalate for sonocatalytic removal of Cr(VI) from synthetic, drinking waters and electroplating wastewater. *Journal of Environmental Management*, Elsevier, v. 324, p. 116395, 2022.

PRASANNA, V. L.; VIJAYARAGHAVAN, R. Insight into the mechanism of antibacterial activity of ZnO : surface defects mediated reactive oxygen species even in the dark. *Langmuir*, ACS Publications, v. 31, n. 33, p. 9155–9162, 2015.

PRASHANTH, V. et al. Solar photocatalysis and its application for emerging contaminant removal from wastewater. In: *Advanced Oxidation Processes for Effluent Treatment Plants*. [S.l.]: Elsevier, 2021. p. 69–85.

PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F. Photoassisted heterogeneous catalysis: the degradation of trichloroethylene in water. *Journal of catalysis*, Elsevier, v. 82, n. 2, p. 404–417, 1983.

PUNIA, K. et al. A comparative study on the influence of monovalent, divalent and trivalent doping on the structural, optical and photoluminescence properties of ZnO . 96tO.04o (t: Li^+ , Ca^{2+} & Gd^{3+}) nanoparticles. *Ceramics International*, Elsevier, v. 45, n. 10, p. 13472–13483, 2019.

QUAN, Y.; YUE, S.; LIAO, B. Impact of electron-phonon interaction on thermal transport: A review. *Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering*, Taylor & Francis, v. 25, n. 2, p. 73–90, 2021.

RAFIQUE, M. S. et al. Synthesis methods of nanostructures. In: *Nanotechnology and photocatalysis for environmental applications*. [S.l.]: Elsevier, 2020. p. 45–56.

RAGHAVAN, R.; JOSEPH, J. C. Spectroscopic methods of analysis: Ultraviolet and visible spectrophotometry. *Cosmic rays*, v. 1020, n. 10, p. 12, 2013.

RAMAN, C.; KRISHNAN, K. Polarisation of scattered light-quanta. *Nature*, Nature Publishing Group UK London, v. 122, n. 3066, p. 169–169, 1928.

- RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S. A new type of secondary radiation. *Nature*, Nature Publishing Group UK London, v. 121, n. 3048, p. 501–502, 1928.
- RANE, A. V. et al. Methods for synthesis of nanoparticles and fabrication of nanocomposites. In: *Synthesis of inorganic nanomaterials*. [S.l.]: Elsevier, 2018. p. 121–139.
- REED, S. J. B. *Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology*. [S.l.]: Cambridge university press, 2005.
- REIMER, L. Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis. *Measurement Science and Technology*, v. 11, n. 12, p. 1826–1826, 2000.
- RICCIARDI, G. et al. Synthesis, structure, magnetic, spectroscopic and electrochemical behaviour of chloro-iron (iii) and-manganese (iii) complexes of 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-octakis (ethylsulfanyl)-5, 10, 15, 20-tetraazaporphyrin. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, The Royal Society of Chemistry, n. 13, p. 2799–2807, 1996.
- RICHARDSON, S. D. Water analysis: emerging contaminants and current issues. *Analytical chemistry*, ACS Publications, v. 81, n. 12, p. 4645–4677, 2009.
- RICHTER, C. A.; NETTO, J. M. de A. *Tratamento de água: tecnologia atualizada*. [S.l.]: Editora Blucher, 2021.
- ROCHA, F. S. et al. Experimental methods in chemical engineering: Ultraviolet visible spectroscopy—uv-vis. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Wiley Online Library, v. 96, n. 12, p. 2512–2517, 2018.
- ROCHA, H. et al. A fucan from the brown seaweed *spatoglossum schröderi* inhibits chinese hamster ovary cell adhesion to several extracellular matrix proteins. *Brazilian Journal of Medical and Biological Research*, SciELO Brasil, v. 34, p. 621–626, 2001.
- RODRIGUES, J. et al. ZnO nanostructures grown on vertically aligned carbon nanotubes by laser-assisted flow deposition. *Acta materialia*, Elsevier, v. 60, n. 13-14, p. 5143–5150, 2012.
- RODRIGUEZ-NARVAEZ, O. M. et al. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, v. 323, p. 361–380, 2017.
- ROMANI, G. L.; WILLIAMSON, S. J.; KAUFMAN, L. Biomagnetic instrumentation. *Review of Scientific Instruments*, American Institute of Physics, v. 53, n. 12, p. 1815–1845, 1982.
- ROMČEVIĆ, N. et al. Raman scattering from ZnO incorporating Fe nanoparticles: vibrational modes and low-frequency acoustic modes. *Journal of alloys and compounds*, Elsevier, v. 507, n. 2, p. 386–390, 2010.
- ROSAS, R. L.; ROSAS, R. L. et al. Desarrollo y evaluación teórico-experimental de sensores de CO₂ basados en óxidos metálicos semiconductores WO₃, ZnO y SnO₂. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
- ROSTRON, P.; GABER, S.; GABER, D. Raman spectroscopy, review. *laser*, v. 21, p. 24, 2016.

ROUND, F. *Biología das algas*. 2da. Ed. Guanabara Dois SA Rio de Janeiro. Brasil, v. 263, 1983.

RUHÍ, A. et al. Bioaccumulation and trophic magnification of pharmaceuticals and endocrine disruptors in a mediterranean river food web. *Science of the total environment*, Elsevier, v. 540, p. 250–259, 2016.

RUSSO, V. et al. Multi-wavelength raman scattering of nanostructured al-doped zinc oxide. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 115, n. 7, 2014.

RYU, J. et al. Photocatalytic tio₂ thin films by aerosol-deposition: From micron-sized particles to nano-grained thin film at room temperature. *Applied Catalysis B: Environmental*, Elsevier, v. 83, n. 1-2, p. 1–7, 2008.

SALA, X. et al. Molecular water oxidation mechanisms followed by transition metals: state of the art. *Accounts of chemical research*, ACS Publications, v. 47, n. 2, p. 504–516, 2014.

SAMADI, M. et al. Recent progress on doped zno nanostructures for visible-light photocatalysis. *Thin solid films*, Elsevier, v. 605, p. 2–19, 2016.

SANCHEZ, D. F. et al. 2d/3d microanalysis by energy dispersive x-ray absorption spectroscopy tomography. *Scientific reports*, Nature Publishing Group UK London, v. 7, n. 1, p. 16453, 2017.

SANCIER, K. Temperature dependence of the electron spin resonance spectra of zinc oxide powder. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 76, n. 18, p. 2527–2529, 1972.

SANIMAN, S. S.; OMAR, M. F. Probing the electronic properties of cu and cuo thin films via xanes utilizing powder xrd system. *Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences*, v. 19, n. 6, p. 970–979, 2023.

SATOH, M.; IIDA, S.; SHITARA, K. Non-fucosylated therapeutic antibodies as next-generation therapeutic antibodies. *Expert opinion on biological therapy*, Taylor & Francis, v. 6, n. 11, p. 1161–1173, 2006.

SCHOONHEYDT, R. A. Uv-vis-nir spectroscopy and microscopy of heterogeneous catalysts. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 39, n. 12, p. 5051–5066, 2010.

SCHWARTZ, L. H.; COHEN, J. B. *Diffraction from materials*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013.

SCHWEIGER, A.; JESCHKE, G. *Principles of pulse electron paramagnetic resonance*. [S.l.]: Oxford university press, 2001.

SCIENTIFIC, H. *XploRA Plus Raman Spectrometer*. n.d. Recuperado de <https://www.horiba.com>. Disponível em: <<https://www.horiba.com>>.

SERRANO, J. et al. Pressure dependence of the lattice dynamics of zno: An ab initio approach. *Physical Review B*, APS, v. 69, n. 9, p. 094306, 2004.

SERRANO, J. et al. Dependence of phonon widths on pressure and isotopic mass: Zno. *physica status solidi (b)*, Wiley Online Library, v. 235, n. 2, p. 260–266, 2003.

SESHAVATHARAM, U.; LAKSHMINARAYANA, S. Peer reviewed magazine of nuclear physics.

SHABALIN, I. L.; SHABALIN, I. L. Niobium. *Ultra-High Temperature Materials I: Carbon (Graphene/Graphite) and Refractory Metals*, Springer, p. 531–607, 2014.

SHACKELFORD, J. F. *Introduction to materials science for engineers*. [S.l.]: Pearson Upper Saddle River, 2016.

SHAIKH, A. A. et al. Synthesis and characterization of ag doped zno nanomaterial as an effective photocatalyst for photocatalytic degradation of eriochrome black t dye and antimicrobial agent. *Inorganic Chemistry Communications*, Elsevier, v. 151, p. 110570, 2023.

SHAMILOV, R. R. et al. Dye adsorption and degradation properties of g-c3n4/znin2s4 and g-c3n4/c-dots/znin2s4 photocatalytic materials. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Elsevier, p. 115791, 2024.

SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Foundations of Crystallography*, International Union of Crystallography, v. 32, n. 5, p. 751–767, 1976.

SHEN, W. et al. Photocatalytic degradation for methylene blue using zinc oxide prepared by codeposition and sol–gel methods. *Journal of Hazardous Materials*, Elsevier, v. 152, n. 1, p. 172–175, 2008.

SHENASHEN, M. A.; EL-SAFETY, S. A.; ELSHEHY, E. A. Synthesis, morphological control, and properties of silver nanoparticles in potential applications. *Particle & Particle Systems Characterization*, Wiley Online Library, v. 31, n. 3, p. 293–316, 2014.

SHIKHA, D. Water pollution due to paints and ecofriendly solutions. *Academic Social Research:(P),(E) ISSN: 2456-2645, Impact Factor: 6.209 Peer-Reviewed, International Refereed Journal*, v. 2, n. 4, 2016.

SHIMADZU. *FTIR Spectrophotometers*. n.d. Recuperado de <https://www.shimadzu.com>. Disponível em: <<https://www.shimadzu.com>>.

SHIN, Y.-K. et al. Colicin e1 binding to membranes: time-resolved studies of spin-labeled mutants. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 259, n. 5097, p. 960–963, 1993.

SHINOHARA, Y. et al. Indirectly illuminated x-ray area detector for x-ray photon correlation spectroscopy. *Journal of Synchrotron Radiation*, International Union of Crystallography, v. 17, n. 6, p. 737–742, 2010.

SIDDIQUE, F. et al. Solution combustion synthesis: the relevant metrics for producing advanced and nanostructured photocatalysts. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 14, n. 33, p. 11806–11868, 2022.

SILVA, F. J. Gomes da et al. Global population growth and industrial impact on the environment. *Cleaner Production: Toward a Better Future*, Springer, p. 33–75, 2020.

SILVA, J. et al. A study of nb-doped zno ceramic and its enhanced solar photocatalysis, photoluminescence and antimicrobial properties. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 985, p. 173978, 2024.

SINGH, J. et al. 'green'synthesis of metals and their oxide nanoparticles: applications for environmental remediation. *Journal of nanobiotechnology*, Springer, v. 16, p. 1–24, 2018.

SINGH, P.; KUMAR, R.; SINGH, R. K. Progress on transition metal-doped zno nanoparticles and its application. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, ACS Publications, v. 58, n. 37, p. 17130–17163, 2019.

SINGH, R. P. P. et al. The effect of co doping on the structural, optical, and magnetic properties of fe-doped zno nanoparticles. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, Springer, v. 29, p. 819–827, 2016.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Textbook"principles of instrumental analysis.". *Cengage learning. core. ac. uk. <https://core.ac.uk/download/pdf/232277508.pdf>*, 2019.

SMITH, B. C. *Infrared spectral interpretation: a systematic approach*. [S.l.]: CRC press, 2018.

SMITH, E.; DENT, G. *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2019.

SOARES, A. et al. The role of ph on the vibrational, optical and electronic properties of the zn1-xfexo compound synthesized via sol gel method. *Solid State Sciences*, Elsevier, v. 128, p. 106880, 2022.

SOLOMON, E. I.; BELL, C. *Inorganic and bioinorganic spectroscopy*. [S.l.]: Wiley: New Jersey, USA, 2010.

SOURI, D.; TAHAN, Z. E. A new method for the determination of optical band gap and the nature of optical transitions in semiconductors. *Applied Physics B*, Springer, v. 119, n. 2, p. 273–279, 2015.

SOUSA, R. M. F. de; FERNANDES, L. E.; GUERRA, W. Nióbio.

STASINAKIS, A. S. Use of selected advanced oxidation processes (aops) for wastewater treatment—a mini review. *Global NEST journal*, v. 10, n. 3, p. 376–385, 2008.

STEHLIK, D.; MÖBIUS, K. New epr methods for investigating photoprocesses with paramagnetic intermediates. *Annual review of physical chemistry*, Annual Reviews 4139 El Camino Way, PO Box 10139, Palo Alto, CA 94303-0139, USA, v. 48, n. 1, p. 745–784, 1997.

STERNICKEL, K.; BRAGINSKI, A. I. Biomagnetism using squids: status and perspectives. *Superconductor Science and Technology*, IOP Publishing, v. 19, n. 3, p. S160, 2006.

STOKES, D. *Principles and practice of variable pressure/environmental scanning electron microscopy (VP-ESEM)*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2008.

SUN, S. et al. Nucleation effect and growth mechanism of zno nanostructures by electrodeposition from aqueous zinc nitrate baths. *Journal of crystal growth*, Elsevier, v. 359, p. 15–19, 2012.

SUN, X. et al. A zno nanorod inorganic/organic heterostructure light-emitting diode emitting at 342 nm. *Nano Letters*, ACS Publications, v. 8, n. 4, p. 1219–1223, 2008.

SUN, Y.; O'CONNELL, D. W. Application of visible light active photocatalysis for water contaminants: A review. *Water Environment Research*, Wiley Online Library, v. 94, n. 10, p. e10781, 2022.

SUN, Y. et al. Preparations and applications of zinc oxide based photocatalytic materials. *Advanced Sensor and Energy Materials*, Elsevier, p. 100069, 2023.

SUNDAR, M.; PREMA, C. et al. Effect of ph and particle size on the magnetic behavior of cobalt doped zno nanocrystals. *Physics Procedia*, Elsevier, v. 54, p. 55–61, 2014.

SURYANARAYANA, C. et al. Practical aspects of x-ray diffraction. *X-ray diffraction: A practical approach*, Springer, p. 63–94, 1998.

SUZUKI, E. High-resolution scanning electron microscopy of immunogold-labelled cells by the use of thin plasma coating of osmium. *Journal of microscopy*, Wiley Online Library, v. 208, n. 3, p. 153–157, 2002.

SVARE, I.; SEIDEL, G. Temperature dependence of paramagnetic resonance lines. *Physical Review*, APS, v. 134, n. 1A, p. A172, 1964.

SWAPNA, P.; REDDY, S. V. Synthesis and characterization of al doped and (co, al) co-doped zno nanoparticles via chemical co-precipitation method. *Asian Journal of Nanoscience and materials*, v. 2, n. 1, p. 111–119, 2018.

SYNNOTT, D. W. Microwave synthesis and characterisation of zinc sulfide nanomaterials for photocatalytic and anti-bacterial applications. Technological University Dublin, 2019.

SZE, S. M.; LI, Y.; NG, K. K. *Physics of semiconductor devices*. [S.l.]: John wiley & sons, 2021.

TAHERAN, M. et al. Emerging contaminants: here today, there tomorrow! *Environmental nanotechnology, monitoring & management*, Elsevier, v. 10, p. 122–126, 2018.

TESCAN. *TESCAN MIRA3 SEM*. n.d. Recuperado de <https://www.tescan.com>. Disponível em: <<https://www.tescan.com>>.

THAMBIDURAI, S. et al. Natural sunlight assisted photocatalytic degradation of methylene blue by spherical zinc oxide nanoparticles prepared by facile chemical co-precipitation method. *Optik*, Elsevier, v. 207, p. 163865, 2020.

THANH, N. T.; MACLEAN, N.; MAHIDDINE, S. Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 114, n. 15, p. 7610–7630, 2014.

THOMAS, S. V. et al. Nanocrystallites via direct melt spinning of $\text{Fe}_{77}\text{Ni}_5\text{Co}_5\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}$ for enhanced magnetic softness. *physica status solidi (a)*, Wiley Online Library, v. 217, n. 8, p. 1900680, 2020.

TINKHAM, M. *Introduction to superconductivity*. [S.l.]: Courier Corporation, 2004. v. 1.

TOKUMOTO, M. S. et al. Catalysis and temperature dependence on the formation of ZnO nanoparticles and of zinc acetate derivatives prepared by the sol-gel route. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 107, n. 2, p. 568–574, 2003.

TONG, Z. et al. Comprehensive first-principles analysis of phonon thermal conductivity and electron-phonon coupling in different metals. *Physical review B*, APS, v. 100, n. 14, p. 144306, 2019.

TORCHYNSKA, T. et al. Raman scattering, emission, and deep defect evolution in ZnO: In thin films. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, AIP Publishing, v. 38, n. 6, 2020.

TROVO, A. G. et al. Degradation of sulfamethoxazole in water by solar photo-fenton. chemical and toxicological evaluation. *Water research*, Elsevier, v. 43, n. 16, p. 3922–3931, 2009.

TSUBOI, M. Optically active lattice vibrations of zinc blende type and wurtzite type crystals. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 40, n. 5, p. 1326–1335, 1964.

UDOM, I. et al. One dimensional-ZnO nanostructures: synthesis, properties and environmental applications. *Materials science in semiconductor processing*, Elsevier, v. 16, n. 6, p. 2070–2083, 2013.

UIKEY, P.; VISHWAKARMA, K. Review of zinc oxide (ZnO) nanoparticles applications and properties. *International Journal of Emerging Technology in Computer Science & Electronics*, v. 21, n. 2, p. 239–42, 2016.

UMAR, M.; AZIZ, H. A. Photocatalytic degradation of organic pollutants in water. *Organic pollutants-monitoring, risk and treatment*, InTech Rijeka, Croatia, v. 8, p. 196–197, 2013.

UMBUZEIRO, G. de A. et al. The contribution of azo dyes to the mutagenic activity of the Crisais river. *Chemosphere*, Elsevier, v. 60, n. 1, p. 55–64, 2005.

UNGULA, J.; DEJENE, B.; SWART, H. Effect of pH on the structural, optical and morphological properties of Ga-doped ZnO nanoparticles by reflux precipitation method. *Physica B: Condensed Matter*, Elsevier, v. 535, p. 251–257, 2018.

UNRUH, D. K.; FORBES, T. Z. X-ray diffraction techniques. *Analytical geomicrobiology: a handbook of instrumental techniques*, Cambridge University Press: Cambridge, p. 215–237, 2019.

VANHOOREN, P. T.; VANDAMME, E. J. L-fucose: occurrence, physiological role, chemical, enzymatic and microbial synthesis. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, Wiley Online Library, v. 74, n. 6, p. 479–497, 1999.

VERSACI, R.; IPOHORSKI, M. *Electron microscopy of nuclear zirconium alloys*. [S.l.], 1986.

VIKRANT, K. et al. Metal–organic frameworks (mofs): potential and challenges for capture and abatement of ammonia. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 44, p. 22877–22896, 2017.

VINES, F. et al. Hydroxyl identification on zno by infrared spectroscopies: theory and experiments. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 118, n. 3, p. 1492–1505, 2014.

VINOGRADOV, V. et al. Optical phonons in the bulk and on the surface of zno and znTe/zno nanowires in raman spectra. *Physics of the Solid State*, Springer, v. 54, p. 2083–2090, 2012.

VITHA, M. F. *Spectroscopy: Principles and instrumentation*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2018.

VLASENKO, L.; WATKINS, G. Optical detection of electron paramagnetic resonance for intrinsic defects produced in zno by 2.5-mev electron irradiation in situ at 4.2 k. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, APS, v. 72, n. 3, p. 035203, 2005.

WAN, X. et al. Morphology controlled syntheses of cu-doped zno, tubular zn (cu) o and ag decorated tubular zn (cu) o microcrystals for photocatalysis. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, v. 272, p. 58–68, 2015.

WANG, A. et al. Mof-derived n-doped zno carbon skeleton@ hierarchical bi₂moo₆ s-scheme heterojunction for photodegradation of smx: Mechanism, pathways and dft calculation. *Journal of hazardous materials*, Elsevier, v. 426, p. 128106, 2022.

WANG, C. et al. Solution synthesis of zno nanotubes via a template-free hydrothermal route. *Solid state communications*, Elsevier, v. 141, n. 11, p. 620–623, 2007.

WANG, H. et al. Controllable preferential-etching synthesis and photocatalytic activity of porous zno nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 112, n. 31, p. 11738–11743, 2008.

WANG, T. et al. A compound of zno/pdms with photocatalytic, self-cleaning and antibacterial properties prepared via two-step method. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 550, p. 149286, 2021.

WEI, Z. et al. Morphology-governed performance of plasmonic photocatalysts. *Catalysts*, MDPI, v. 10, n. 9, p. 1070, 2020.

WEI, Z. et al. A review on phytoremediation of contaminants in air, water and soil. *Journal of hazardous materials*, Elsevier, v. 403, p. 123658, 2021.

WEIL, J. A.; BOLTON, J. R. *Electron paramagnetic resonance: elementary theory and practical applications*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2007.

WEINSTOCK, H. A review of squid magnetometry applied to nondestructive evaluation. *IEEE Transactions on Magnetics*, IEEE, v. 27, n. 2, p. 3231–3236, 1991.

WELDERFAEL, T. et al. Photocatalytic activity of ag-n co-doped zno nanorods under visible and solar light irradiations for mb degradation. *Journal of Water Process Engineering*, Elsevier, v. 14, p. 117–123, 2016.

WELDESLASSIE, T. et al. Chemical contaminants for soil, air and aquatic ecosystem. *Modern age environmental problems and their remediation*, Springer, p. 1–22, 2018.

WERNER, S. A.; GIULIANI, G. F. Obituary of albert overhauser (1925-2011). 2012.

WHITTIG, L.; ALLARDICE, W. X-ray diffraction techniques. *Methods of Soil Analysis: Part 1 Physical and Mineralogical Methods*, Wiley Online Library, v. 5, p. 331–362, 1986.

WILKINSON, J. L. et al. Pharmaceutical pollution of the world's rivers. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Acad Sciences, v. 119, n. 8, p. e2113947119, 2022.

WILLARD, H. H. et al. *Instrumental Methods of Analysis—Seventh Edition—*. [S.l.]: New Delhi: CBS Publishers and Distributors, 1986.

WINIARSKI, J. et al. Xps and ft-ir characterization of selected synthetic corrosion products of zinc expected in neutral environment containing chloride ions. *Journal of Spectroscopy*, Wiley Online Library, v. 2018, n. 1, p. 2079278, 2018.

WU, Y. et al. Structure and optical properties of mg-doped zno nanoparticles by polyacrylamide method. *Crystal Research and Technology*, Wiley Online Library, v. 48, n. 3, p. 145–152, 2013.

XU, C. et al. The lag effect of water pollution on the mortality rate for esophageal cancer in a rapidly industrialized region in china. *Environmental Science and pollution research*, Springer, v. 26, p. 32852–32858, 2019.

XU, F. et al. Simple approach to highly oriented zno nanowire arrays: large-scale growth, photoluminescence and photocatalytic properties. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 17, n. 2, p. 588, 2006.

XU, Z. et al. Topic review: application of raman spectroscopy characterization in micro/nano-machining. *Micromachines*, MDPI, v. 9, n. 7, p. 361, 2018.

YADAV, H. K. et al. Low frequency raman scattering from acoustic phonons confined in zno nanoparticles. *Physical review letters*, APS, v. 97, n. 8, p. 085502, 2006.

YOON, S.-J. et al. A sulfated fucan from the brown alga laminaria cichorioides has mainly heparin cofactor ii-dependent anticoagulant activity. *Carbohydrate Research*, Elsevier, v. 342, n. 15, p. 2326–2330, 2007.

ZEFERINO, R. S.; FLORES, M. B.; PAL, U. Photoluminescence and raman scattering in ag-doped zno nanoparticles. *Journal of applied physics*, AIP Publishing, v. 109, n. 1, 2011.

ZENG, J. H.; JIN, B. B.; WANG, Y. F. Facet enhanced photocatalytic effect with uniform single-crystalline zinc oxide nanodisks. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 472, n. 1-3, p. 90–95, 2009.

ZHANG, J. Z. *Optical properties and spectroscopy of nanomaterials*. [S.l.]: World Scientific, 2009.

ZHANG, W.; WANG, B.; NIU, X. Adsorption capacity of the air particulate matter in urban landscape plants in different polluted regions of Beijing. *Huan jing ke xue = Huanjing kexue*, v. 36, n. 7, p. 2381–2388, 2015.

ZHANG, X. et al. Recent advances of water-soluble fullerene derivatives in biomedical applications. *Mini-Reviews in Organic Chemistry*, Bentham Science Publishers, v. 16, n. 1, p. 92–99, 2019.

ZHANG, Y. et al. Synthesis, characterization, and applications of ZnO nanowires. *Journal of Nanomaterials*, Wiley Online Library, v. 2012, n. 1, p. 624520, 2012.

ZHAO, X. et al. Recent developments in detection using noble metal nanoparticles. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, Taylor & Francis, v. 50, n. 2, p. 97–110, 2020.

ZHU, Y. et al. Morphology-controllable ZnO nanostructures: Ethanol-assisted synthesis, growth mechanism and solar cell applications. *Superlattices and Microstructures*, Elsevier, v. 74, p. 261–272, 2014.

ZI, Z. et al. Structural and magnetic properties of SrFe₁₂O₁₉ hexaferrite synthesized by a modified chemical co-precipitation method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 320, n. 21, p. 2746–2751, 2008.

ZIMAN, J. M. *Principles of the Theory of Solids*. [S.l.]: Cambridge university press, 1979.