



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
UNIDADE ACADÊMICA DO CABO DE SANTO AGOSTINHO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FÍSICA

LEONARDO FÉLIX SANTIAGO

Nanofotocatalisadores de ZnO dopados com cério para tratamento de efluentes da indústria
têxtil pernambucana

Cabo de Santo Agostinho - PE

2021

LEONARDO FÉLIX SANTIAGO

Nanofotocatalisadores de ZnO dopados com cério para tratamento de efluentes da indústria têxtil pernambucana

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Física, Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho, da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Física.

Area de concentração: Materiais nanoestruturados

Linha de pesquisa: Materiais para aplicações ambientais, energéticas e industriais.

Orientador: Prof. Dr. Vinícius Dantas de Araújo

Cabo de Santo Agostinho - PE

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal Rural de Pernambuco
Sistema Integrado de Bibliotecas
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S235n

Santiago, Leonardo Felix

Nanofotocatalisadores de ZnO dopados com cério para tratamento de efluentes da indústria têxtil pernambucana /
Leonardo Felix Santiago. - 2021.
74 f. : il.

Orientador: Vinicius Dantas de Araujo.
Inclui referências.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Física, Cabo de Santo Agostinho, 2021.

1. Óxido de zinco. 2. Cério. 3. Fotocatálise. 4. Azul de metileno. 5. Hidrotérmico micro-ondas. I. Araujo, Vinicius Dantas de, orient. II. Título

CDD 621

LEONARDO FÉLIX SANTIAGO

Nanofotocatalisadores de ZnO dopados com cério para tratamento de efluentes da
indústria têxtil pernambucana

Dissertação apresentada à Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho da
Universidade Federal Rural de Pernambuco para obtenção do título de Mestre em
Engenharia Física.

APROVADA EM: 23/07/2021

Banca examinadora

Prof. Dr. Vinícius Dantas de Araújo – UFRPE
Orientador

Prof. Dr. Carlos Augusto Escanhoela Junior- UFABC
Membro Externo

Prof. Dr. Romildo Morant de Holanda- UFRPE
Membro Interno

Dedico este trabalho a minha família e a todos meus amigos encarnados e desencarnados que contribuíram nesse projeto.

AGRADECIMENTOS

Chega ao final mais uma jornada, é o momento de agradecer é uma tarefa difícil de exercer, pois não ha palavras que possam retribuir o apoio e os muitos momentos foram vividos e compartilhados.

Este trabalho não seria concluído se não houvesse a ajuda e o suporte de algumas pessoas muito importantes na minha vida.

Agradeço ao criador maior e a todos os *amigos espirituais* por mais essa conquista, por iluminar os meus passos e nesta existência.

A minha família, por acreditarem nesse sonho junto comigo e sempre apoiarem, apesar da distância, das ausências e de todos os sacrifícios. Meu amor por vocês é incondicional.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Vinícius Dantas de Araújo pela oportunidade e pelos ensinamentos adquiridos ao longo do mestrado.

A todos os professores do Programa do PPEngFis, em especial: Prof^a Dra Martine Chevrollier, Prof^a Dra Ana Claudia Vaz, Albert Ocas, Prof. Dr. Marcos Oria e Prof. Dr. Marcos Gomes Ghislandi, muito obrigado pelo apoio e dedicação pela oportunidade do meu crescimento profissional e científico.

A Prof^a Dra Maria Inês Basso Bernardi do Instituto de Física de São Carlos, muito obrigado pelo suporte e disponibilidade na realização das análises de DRX.

A minha galera: turma dos estudos noturnos para prova de espectroscopia: Dassaele Felix, Aline Melo, Karoline Stefany (*Karol*), Sebastião Pinto, Alisson Torquato (*Torquato*), Valeria Cristina, Elvio, e Felipe Andrade, sem palavras para agradecer.

A Aline de Melo Vieira pelo apoio na mudança para a cidade do Cabo de Santo Agostinho, minha amiga de todas as horas.

A turma do coração Jose Henrique (*Zé Henrique*), Jessica Dantas, Robson Vieira, Carlos Duque (*Duque*), Anthie são amigos que irei levar no coração.

A Daniele Rodrigues (*Dani*), Criz e Gleize pelo apoio e amizade de sempre desde a graduação. Aos meus amigos da *Casa do Caminho* que viraram irmão Toni, Karine Lins, Flavio, Sandra, André, Jaquiline, Cleudir, Frede, Macione, Ronaldo, Sevi, Paulo, Marcelo e Fabio.

A Facepe pelo apoio financeiro (Proc IBPG-0895-3.03/19).

RESUMO

O estado de Pernambuco detém um dos maiores polos têxteis do Brasil, e como toda indústria têxtil utilizam grande volume de água nas etapas de tingimento e acabamentos, as lavanderias o setor têxtil tem grande potencial de contaminação dos efluentes devido a quantidade de matéria orgânica gerada, criando diversos problemas ambientais e sociais. Nas últimas décadas os processos fotocatalíticos têm se destacado como alternativa para o tratamento dos efluentes com elevada carga orgânica, utilizando semicondutores como fotocatalisadores, em particular, o óxido de zinco (ZnO). Nesse sentido, o objetivo desta dissertação foi sintetizar nanopartículas de $Zn_{(1-x)}Ce_xO$ com $x=0, 0,005, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04$ e $0,05$, pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas e avaliar sua eficiência como fotocatalisadores. A síntese foi realizada na temperatura de $120^{\circ}C$ por um tempo de 32 minutos em solução alcalina de NaOH 3M. As amostras foram obtidas na forma de pó e caracterizadas por meio de medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX) e espectroscopia na região do UV-Visível (UV-VIS). Imagens de MEV mostraram que as partículas são constituídas por nanoplacas com espessura média entre 41 e 87 nm, e largura entre 329 e 741 nm, formando um aglomerado tridimensional com perímetro entre 11 e 46 μm . A técnica de DRX comprovou que todas as amostras apresentam estrutura cristalina hexagonal wurtzita do ZnO. Para amostras com concentração de Ce superior a 1% foram identificados picos referentes à fase cúbica do CeO_2 . Espectros UV-VIS mostraram uma redução no band gap óptico das amostras com o aumento no teor de cério. Nos testes fotocatalíticos todas as amostras sintetizadas conseguiram degradar totalmente o corante azul de metileno após 30 min. Foi verificado um aumento na eficiência fotocatalítica como aumento do teor de Ce até 1%, devido a criação de estados intermediários no bandgap otimizando o poder de degradação do fotocatalizador.

Palavras-chave: Óxido de zinco, cério, fotocatalise, azul de metileno, hidrotérmico micro-ondas.

ABSTRACT

The state of Pernambuco has one of the largest textile centers in Brazil, and as the entire textile industry uses a large volume of water in the dyeing and finishing stages, the laundries and the textile sector have greatest potential for contamination of effluents due to the amount of organic matter generated, creating various environmental and social problems. In recent decades, photocatalytic processes have stood out as an alternative for the treatment of effluents with high organic load, using semiconductors as photocatalysts, in particular zinc oxide (ZnO). In this sense, the objective of this dissertation was to synthesize $Zn_{(1-x)}Ce_xO$ nanoparticles with $x = 0, 0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ and 0.05 , by the microwave-assisted hydrothermal method and evaluate their efficiency as photocatalysts. Synthesis was performed at 120°C for a time of 32 minutes in alkaline NaOH 3M solution. The samples were obtained in powder form and characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and UV-Visible spectroscopy (UV-VIS) measurements. SEM images showed that the particles are constituted by nanoplates with average thickness between 41 and 87 nm, and width between 329 and 741 nm, forming a three-dimensional cluster with a perimeter between 11 and 46 μm . XRD technique showed that all samples have a hexagonal wurtzite type crystalline structure of ZnO. For samples with Ce content greater than 1%, peaks referring to the cubic phase of CeO_2 were identified. UV-VIS spectra showed a reduction in the optical band gap of the samples with the increase in cerium content. In the photocatalytic tests all synthesized samples were able to fully degrade the methylene blue dye after 30 min. An increase in photocatalytic efficiency was verified with increasing Ce content up to 1%, due to the creation of intermediate states in the band gap optimizing the removal power of the photocatalyst.

Keywords: Zinc oxide, cerium, photocatalysis, methylene blue, microwave hydrothermal.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema do mecanismo de fotoativação de um semicondutor.....	22
Figura 2 -Estruturas cristalinas do ZnO.....	25
Figura 3 - Estrutura wurtzita do ZnO	26
Figura 4 -Processo hidrotérmico: (a) convencional e (b) micro-ondas	29
Figura 5 -Fluxograma da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas	33
Figura 6- Imagens dos precipitados obtidos na síntese $Zn_{(1-x)}Ce_xO$	33
Figura 7 - Fórmula estrutural do azul de metileno	36
Figura 8 - Microscopia eletrônica de varredura para amostras de (a) ZnO puro e dopadas com (b) 0,5% (c) 2% e (d) 5% de Ce.....	40
Figura 9 – Esquema representativo da reação de fotocatalise nas partículas do sistema $Zn_{(1-x)}Ce_xO$	52

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Difratoograma de raios X das amostras $Zn_{(1-x)}Ce_xO$	43
Gráfico 2 – Deslocamento do pico (101) para amostras de $Zn_{(1-x)}Ce_xO$	44
Gráfico 3 - Espectros de absorção obtidos a partir da função de Kubelka-Munk para amostras de $Zn_{(1-x)}Ce_xO$	45
Gráfico 4 - Energia de band gap direto e indireto para amostras de $Zn_{(1-x)}Ce_xO$	46
Gráfico 5 – Comportamento das bandas de degradação fotocatalítica do corante azul de metileno para as amostras $Zn_{(1-x)}Ce_xO$	48
Gráfico 6 – Desempenho fotocatalítico das nanopartículas de $Zn_{(1-x)}Ce_xO$ na degradação do corante azul de metileno sob iluminação UV	49
Gráfico 7 - Degradação do corante no tempo de 5 min e E_g direto das amostras	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores médios da espessura, comprimento e perímetros dos aglomerados.	42
Tabela 2– Imagens das soluções durante o ensaio de fotocatalise	49

SUMARIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	17
2.1	A IMPORTÂNCIA DA ÁGUA.....	17
2.2	INDÚSTRIA TÊXTIL PERNAMBUCANA.....	17
2.3	CORANTES.....	18
2.4	TRATAMENTO DE EFLUENTES	20
2.4.1	Processos oxidativos avançados.....	21
2.5	SEMICONDUCTORES DE ZnO.....	24
2.5.1	Óxido de zinco	24
2.5.2	Estrutura do ZnO.....	25
2.5.3	Nanopartículas de ZnO	27
2.5.4	Dopagem	28
2.6	MÉTODO HIDROTÉRMICO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS	28
3	OBJETIVOS	31
3.1	GERAL	31
3.2	ESPECÍFICOS	31
4	METODOLOGIA.....	32
4.1	SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO	32
4.2	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DAS NANOPARTÍCULAS DE ZnO.....	34
4.2.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	34
4.2.2	Difração de raios X (DRX)	34
4.2.3	Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-visível (DRS)	34
4.3	ENSAIO DE FOTOCATÁLISE.....	35
4.3.1	Azul de metileno	35
4.3.2	Influência do pH.....	36
4.3.3	Influência da concentração inicial do corante	37
4.3.4	Influência da concentração do catalisador	37
4.3.5	Teste de fotodegradação.....	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	39
5.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	43

5.3	ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA (DRS)	45
5.4	AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA.....	47
5.4.1	Mecanismo de degradação do azul de metileno.....	51
6	CONCLUSÃO.....	54
7	CONTEXTUALIZAÇÃO HISTÓRICA E PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	54
	REFERÊNCIAS	56

1 INTRODUÇÃO

A água até o momento é um recurso natural considerado uma fonte inesgotável de vida e saúde para todos os seres vivos, dentre todos os povos. As bacias hidrográficas, em especial os rios que formam um ecossistema complexo onde seus cursos se interligam fornecendo água para o abastecimento na pecuária, para irrigação na agricultura, e para indústrias e seu processo de fabricação e até mesmo para o consumo humano (PINTO, 2012).

O crescimento populacional e industrial tornam a demanda por água cada vez maior em relação ao suprimento disponível, que permanece constante. Em escala global, o tema sobre o abastecimento de água doce está se tornando mais crítico a cada dia (ALLÈGRE et al., 2006; TWARDOKUS, 2004). A contaminação das águas naturais tem sido um dos principais problemas da sociedade atual, e a partir de uma maior conscientização da população, os processos produtivos que visam a economia de água vêm atraindo um interesse especial tanto por parte dos consumidores e produtores bem como no que diz respeito a nossa legislação ambiental (KUNZ et al., 2002).

Segundo a resolução do CONAMA nº001/1986 impacto ambiental é definido como qualquer alteração no meio ambiente seja biológico, físico ou químico decorrente das ações do ser humano. Nesse contexto, os impactos ambientais gerados pelos efluentes da indústria têxtil se devem principalmente a presença de altas concentrações de corantes, que são oriundos da não fixação à fibra durante o processo de tingimento em muitas lavanderias. O estado de Pernambuco apresenta um dos maiores pólos industriais têxteis do país, que utilizam uma grande demanda de água (GUALBERTO, 2018; MARCELINO, 2013).

Por esse motivo, o tratamento dos efluentes é essencial para a manutenção da atividade humana. Dentre os diversos processos de tratamento, destacam-se os processos oxidativos avançados (POA) em especial a fotocatalise heterogênea, por ser um método limpo e eficiente para purificação de águas residuais industriais (BRITO; SILVA, 2012), sendo uma das vantagens o alto rendimento, a possibilidade de reutilização, a mineralização completa do poluente e não gera lodo evitando a necessidade de tratamento posteriores (NASCIMENTO et al., 2017). Um dos fotocatalizadores mais utilizados é o óxido de zinco (ZnO), devido a sua abundância, alta mobilidade eletrônica, boa estabilidade, não tóxico, baixo custo e de fácil síntese. Alguns dos métodos de síntese de nanopartículas de ZnO são: precipitação, métodos solvotérmico métodos sol-gel (RANGEL et al., 2017), métodos hidrotérmicos de micro-ondas (ROMEIRO et al., 2015) entre outros.

Este trabalho teve como objetivo sintetizar através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas nanopartículas de ZnO dopadas com íons cério (Ce^{3+} e/ou Ce^{4+}), avaliando o efeito da concentração de cério nas propriedades finais do material sintetizado. O fotocatalisador foi caracterizado fisicamente a partir de difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de refletância difusa na região do ultravioleta-visível (UV-vis). Estudou-se as propriedades fotocatalíticas por irradiação por luz UV para a degradação do corante azul de metileno (AM), este representando o poluente orgânico.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 A IMPORTÂNCIA DA ÁGUA

Todas as formas de vida existentes no planeta dependem da água para sua sobrevivência. Em contrapartida, a água doce disponível na biosfera não é abundante, mais de 97% da água do mundo esta compondo os mares e oceanos, ou seja, salgada (SECRON, 2006). Segundo Shinde; Bhosale e Rajpure (2014) das aguas superficiais disponíveis em rios e lagos, apenas 1% da agua é doce, a maior parte é poluída, ou seja, imprópria para o consumo.

Diante desse fato, a água nas últimas décadas tem sido um elemento determinante em todo mundo, em especial nas regiões aridas e semiaridas, sendo essencial para o desenvolvimento agrícola, urbano e industrial, até mesmo para regiões que apresentam recursos hídricos abundantes, pois o recurso se torna escasso devido à elevada demanda (PERALTA et al., 2014). Atualmente, a demanda por água potavel é crescente e é decorrente do desenvolvimento industrial mundial e ao crescimento populacional (LI et al., 2015; SHINDE; BHOSALE; RAJPURE, 2014).

Al Abri et al., (2019) relatam que o fornecimento de água limpa e acessível para as sociedade é um desafio, visto que a grande escassez de fonte de água. Sendo o acesso a água potavel e ao saneamento a população uma meta número 6 da Agenda 2030 das Unidas (KUMAR et al., 2018), nesse cenario a remoção de compostos orgânicos em águas residuais é um assunto de fundamental importância na química ambiental.

2.2 INDÚSTRIA TÊXTIL PERNAMBUCANA

A indústria têxtil brasileira, em especial no Nordeste, produz essencialmente fios, tecidos e malhas de fibras naturais como algodão. Esse setor têm um processo produtivo muito variado, composto por várias etapas como fiação, tecelagem e beneficiamento têxtil ou apenas um dos processos (NASCIMENTO et al., 2017). No ano de 2021 atingiu uma produção de 2,03 milhões de toneladas, segundo a estimativa da Associação Brasileira de Indústria Têxtil e de Confecção (Abit). Atualmente o estado de Pernambuco ocupa a nona posição em faturamento da cadeia têxtil e de confecções, sendo que no ano de 2019 representou 4,1% do setor dentre os estados de São Paulo, Santa Catarina, Minas Gerais, Parana, Rio de Janeiro, Ceara, Goias e Rio Grande do Sul (NASCIMENTO, 2021).

O estado de Pernambuco é o segundo maior polo de confecções do país, possuindo cerca de 20 mil empresas, que processam juntas cerca de 210 mil toneladas por ano de tecido, produzem cerca de 60 milhões de peças de vestuário por mês (representando 15% da produção nacional) e equivalem a 10% do PIB estadual (GUIMARÃES et al., 2018; SILVA, 2021). O polo têxtil é composto por 13 municípios que compõe o Arranjo Produtivo Local (APL) de confecções e de lavanderias do Agreste de Pernambuco, localizado no Estado de Pernambuco, sendo as cidades de Caruaru, Surubim, Vertentes, Riacho das Almas e Toritama as mais importantes deste APL (GUIMARÃES et al., 2018; MARCELINO, 2013; SILVA et al., 2016; SILVA, 2021; VIANA et al., 2018).

As lavanderias são um segmento do setor têxtil responsável pelo acabamento e efeitos visuais do tecido, podendo alterar a textura e a forma das peças, além de ser responsável por atender os parâmetros indicados pelos estilistas (RIBEIRO; TAVARES, 2018; SILVA, 2021). O polo têxtil no ano de 2018 era composto por 175 lavanderias industriais, com uma produção de vestuário chegando a 5.300 toneladas mensais de tecidos de jeans. Este segmento tem uma demanda muito grande por água, que na região do Agreste pernambucano é um insumo bastante escasso (GUIMARÃES et al., 2018). As cidades de Caruaru e Toritama detêm a predominância das lavanderias do estado com 33% e 30% respectivamente, seguido pelos municípios de Riacho verde, 18%, Vertentes, 15% e Surubim, 4%. Estes municípios tem um consumo mensal de água no beneficiamento têxtil de 160.739 m³, 179.360 m³, 9.348 m³, 28.036 m³ e 8.626 m³ respectivamente (GUIMARÃES et al., 2018).

A indústria têxtil é formada por uma grande variedade de tecnologias e processos de fabricação, utilizando uma gama de matérias-primas, como fibras de origem vegetal ou animal, fibras sintáticas, corantes, pigmentos e produtos químicos, que no processo de beneficiamento requerem um elevado consumo de água, e o descarte dos seus efluentes têm sido de grande preocupação nas últimas décadas (AHMED BASHA et al., 2010; NAGEL-HASSEMER et al., 2012).

2.3 CORANTES

Os primeiros corantes utilizados em tecidos datam de 3200 a.C., sendo que todos os pigmentos e/ou corantes eram produzidos de fontes naturais como animais ou plantas, por esse motivo processados em pequena escala (SOUTO, 2017). Em 1856, o químico William H. Perkin criou o primeiro corante sintético, denominado de mauveína ou malva (PINTO, 2012).

Atualmente existem mais de 100.000 corantes disponíveis comercialmente e mais de 7 mil toneladas são produzidas anualmente (CRINI, 2006; TANG; HUREN AN, 1995). O baixo custo de síntese, a estabilidade e a variedade de cores são fatores que tornam favorável o uso dos corantes sintéticos em detrimento dos naturais por diversas indústrias (MARCELINO, 2013).

No entanto estima-se que 2% dos corantes são desperdiçados no processo de fabricação, e cerca de 1 a 40% é perdido no seu uso durante o processo de tingimento, sendo que ocasionalmente muitos desses corantes são encontrados em águas residuais, representando efeitos perigosos para a saúde humana e ao meio ambiente (GALINDO; JACQUES; KALT, 2001; GOUVÊA et al., 2000; MAHMOODI; ARAMI, 2006; OZDEMIR et al., 2004; RAMOS-CORONA et al., 2019; YAGUB et al., 2014).

Nas indústrias têxteis o processo de tingimento é composto por três etapas: a primeira é a “montagem” onde a solução do corante é colocada em contato com a fibra; depois segue para etapa de “fixação”, onde ocorrem as reações do tecido com o corante; e a terceira etapa é o “tratamento final”, onde ocorre a lavagem com detergente em altas temperaturas para a remoção do excesso de corante (SOUTO, 2017; VIANA et al., 2018). A fixação do corante na fibra acontece através de reações químicas, na maioria das vezes em meio aquoso e apresentando quatro tipos de ligação química: ligações de hidrogênio, ligações iônicas, ligações covalentes e interações de Van der Waals (GUARATINI; ZANONI, 2000; SOUTO, 2017; YAGUB et al., 2014)

Purkait; Dasgupta; De (2005) classificam os corantes em três classes: não iônicos (corantes dispersos), aniônicos (corantes diretos, ácidos e reativos) e catiônico (todos os corantes básicos) (BANAT et al., 1996; PURKAIT; DASGUPTA; DE, 2005; YAGUB et al., 2014). Os corantes mais utilizados pela indústria têxtil são os corantes reativos, pois apresentam uma boa estabilidade durante o processo de lavagem e são de fácil aplicação, entretanto, são altamente solúveis em água, exibem baixos níveis de fixação em fibra e por esse motivo são facilmente descartados nos efluentes (ALLÈGRE et al., 2006; DANESHVAR; SALARI; KHATAEE, 2004; KURBUS; SLOKAR; LE MARECHAL, 2002; OZDEMIR et al., 2004; SOUTO, 2017).

Os corantes que contêm o cromóforo azo ($-N=N-$) são a classe mais importante de compostos usados pelas indústrias têxteis no tingimento e acabamento (KUO, 1992; NASCIMENTO et al., 2017; SOBANA; SWAMINATHAN, 2007), pois apresentem sistemas de ligações duplas com elétrons deslocalizados, que são responsáveis pela cor e o auxocromos, onde os grupos funcionais modificam a capacidade de absorção de luz do

cromóforo podendo alterar a intensidade de absorção e seu comprimento de onda (BROADBENT, 2001; MAHMOODI; ARAMI, 2006; MARCELINO, 2013; TANG; HUREN AN, 1995).

2.4 TRATAMENTO DE EFLUENTES

Segundo Banat et al., (1996) o parâmetro da cor é o primeiro contaminante a ser reconhecido em águas residuais, quantidades em torno de 1 ppm para alguns corantes presentes na água podem alterar a visibilidade, transparência e a solubilidade de gas em rios, lagos e outros efluentes, e por serem altamente solúveis são de difícil remoção (KUO, 1992; MAHMOODI; ARAMI, 2006; OZDEMIR et al., 2004; SELVAM et al., 2008). Um dos obstáculos de muitas indústrias é conciliar suas vantagens econômicas com os impactos ambientais causados durante suas atividades (ARAÚJO et al., 2019).

A indústria têxtil produz efluentes com características bastante heterogêneas. Os efluentes tendem a apresentar uma forte coloração, uma grande quantidade de DQO (Demanda Química por Oxigênio), pH altamente variável, temperatura elevada e uma considerável quantidade de metais pesados, compostos orgânicos clorados e surfactantes (NAGEL-HASSEMER et al., 2012; SOUTO, 2017; STRÖHER et al., 2012).

Segundo Chakrabarti; Dutta (2004) os dois processos mais utilizados no tratamento desses efluentes têxteis são adsorção e coagulação química. Nesses processos os corantes líquidos passam para fase sólida gerando rejeitos secundários, exigindo tratamento posterior, e sem o tratamento adequado podem permanecer no meio ambiente por longos anos (CRESPILHO; SANTANA; REZENDE, 2004; DANESHVAR; SALARI; KHATAEE, 2004; MARCELINO, 2013; NEPPOLIAN et al., 2002).

Para os autores Da Silva; Faria (2003) as águas coloridas causam uma forte repercussão na população, gerando intensas reclamações por parte da população. E com a crescente conscientização sobre a importância da água e ao aumento da rigidez das regulamentações ambientais, têm estimulado cientistas e pesquisadores para o domínio das técnicas de tratamento das águas residuais e a reciclagem (GOUVÊA et al., 2000; SOBANA; SWAMINATHAN, 2007; STRÖHER et al., 2012), e de forma econômica e contínua, pois muitas fábricas têxteis são de médio e pequeno porte, por esse motivo buscam meios eficientes e econômicos de tratamento (DA SILVA; FARIA, 2003; MAHMOODI; ARAMI, 2006; MESHKO et al., 2001).

Desse modo, os processos de oxidação avançada (POAs) são muito estudados visando a remoção ou modificação de compostos orgânicos e/ou inorgânicos oxidáveis presentes nos efluentes têxteis (CRESPILHO; SANTANA; REZENDE, 2004; DA SILVA; FARIA, 2003). A nanofotocatálise heterogênea é uma tecnologia em progresso eficiente para a degradação desses materiais, dentre suas vantagens esta a completa mineralização, nenhum problema de disposição de resíduos sólidos e condições e pressão moderadas (MAHMOODI; ARAMI, 2006; RIBEIRO; TAVARES, 2018).

2.4.1 Processos oxidativos avançados

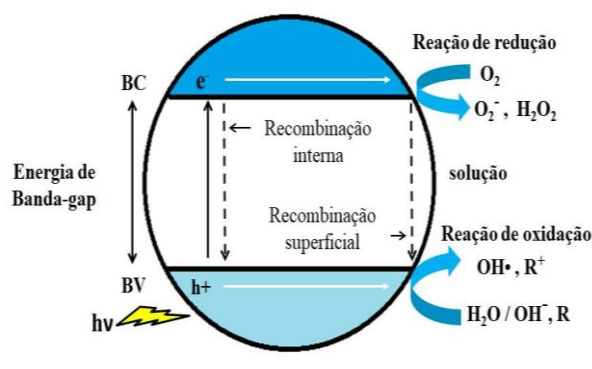
Segundo Nascimento et al. (2017) os métodos convencionais de tratamento de efluentes são ineficientes, diante deste, os processos oxidativos avançados se apresentam como alternativa acessível para a degradação de poluentes com elevada estabilidade química, e é uma tecnologia alternativa de maior eficiência no tratamento de efluente (BRITO; SILVA, 2012; CHAKRABARTI; DUTTA, 2004; DANESHVAR; SALARI; KHATAEE, 2004; SINGH et al., 2019).

Os POAs são produtores de radicais hidroxilas ($\text{OH}\cdot$), que apresentam potencial de oxidação de 2,8V em comparação ao eletrodo padrão de hidrogênio (ALMEIDA et al., 2004; ARAÚJO et al., 2006; DE AMORIM; LEÃO; MOREIRA, 2009; NASCIMENTO et al., 2017; PACHECO; PERALTA-ZAMORA, 2004), a velocidade de degradação de todos os compostos orgânicos ao reagir com esses radicais chegam de 10^6 a 10^{12} vezes mais rápido que outros oxidantes alternativos como ozônio (O_3) (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993; LINDSEY; TARR, 2000).

Os POAs são classificados como químicos, fotoquímicos, sonoquímicos e eletroquímicos, divididos em dois grupos: com reações homogêneas, envolvendo peróxido de hidrogênio (H_2O_2), O_3 e/ou ultravioleta e as reações heterogêneas que empregam óxidos (comumente óxido de zinco (ZnO) ou óxido de titânio TiO_2) ou metais fotoativos (ARAÚJO et al., 2006; CHAKRABARTI; DUTTA, 2004; DE AMORIM; LEÃO; MOREIRA, 2009; NASCIMENTO et al., 2017; SHINDE; BHOSALE; RAJPURE, 2014).

Na literatura, alguns autores Araújo et al., (2006; BRITO; SILVA, 2012; KUNZ et al., 2002) descrevem que na fotocatalise heterogênea uma espécie semicondutora é irradiada com determinado comprimento de onda, o que promove o elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), sendo a região entre as bandas denominada “*band gap*”, como esquematizado na figura 1

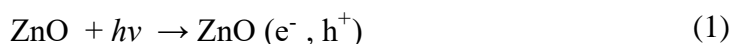
Figura 1 – Esquema do mecanismo de fotoativação de um semicondutor.



Fonte: adaptado Andrade, 2016

Sendo BV a banda de valência, BC a banda de condução, e^- , h^+ é o par elétron-buraco, R é matéria orgânica, R^+ é matéria orgânica oxidada, O_2^- é o superóxido e H_2O_2 é peróxido.

Quando o elétron é promovido para BC e uma lacuna (h^+) é gerada na BV, criam-se sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas. Esse processo pode ser utilizado para o tratamento de espécies contaminantes e efluentes industriais, representados na equação 1 (ANDRADE, 2016).

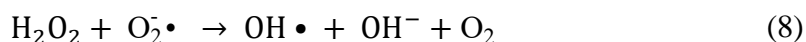
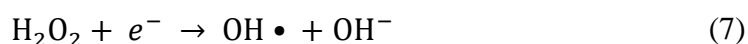


Assim, os buracos (h^+) criados nas bandas de valências são capazes de oxidar as moléculas de água (H_2O) ou hidroxila (OH^-) presentes no meio produzindo radicais hidroxila (OH^\bullet), representadas nas reações 2 e 3 (SADOLLAHKHANI et al., 2015).

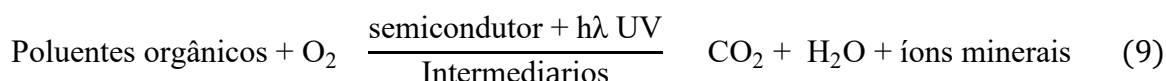


Na banda de condução, os elétrons que chegam a superfície do catalizador são capazes de reduzir o oxigênio molecular (O_2) para íons superóxido ($\bullet O_2^-$), podendo também formar peróxido de hidrogênio (H_2O_2), e em outras espécies radicalares são tidas como agentes responsáveis pela degradação de compostos orgânicos, representadas nas equações 4-8 (ANDRADE, 2016; SADOLLAHKHANI et al., 2015).





Os sítios oxidantes são capazes de oxidar uma diversidade de compostos orgânicos em dióxido de carbono (CO_2) e H_2O , ao mesmo tempo que os redutores são capazes de reduzir espécies presentes na superfície do óxido (SALES, 2010). Dessa forma, os POAs são considerados uma tecnologia limpa no tratamento de água, pois utiliza luz e seus produtos finais decompostos de compostos orgânicos são produtos inofensivos, como CO_2 , água e minerais saís (SADOLLAHKHANI et al., 2015; SOBANA; MURUGANANDAM; SWAMINATHAN, 2008). O processo geral pode ser sumarizado pela equação 9 a seguir (ANDRADE, 2016; SALES, 2010).



A fotocatalise utilizando nanoestruturas como fotocatalisadores é influenciada por alguns fatores como: concentração do material orgânico, a presença de oxidantes auxiliares (H_2O_2 e O_3), fonte de radiação, geometria do sistema, temperatura, pH do meio reacional, contração do material fotocatalisador e suas características intrínsecas (grau de pureza, cristalinidade, dopagem, area superficial, morfologia entre outras) (ANDRADE, 2016; LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993; NASCIMENTO, 2013; VERBRUGGEN, 2015).

Os processos oxidativos avançados apresentam as seguintes vantagens: (a) não alteram apenas a fase do contaminante, e sim o transformam quimicamente; (b) pode se obter a mineralização completa do contaminante; (c) frequentemente não geram lodo, não necessitando novos processos de tratamento posteriores; (d) são eficazes para contaminantes refratarios que resistem a outros métodos de tratamento, como o biológico; (e) pode tratar contaminantes em concentrações baixas (por exemplo, ppb); (f) eliminam os efeitos sobre a saúde humana provocada por desinfetantes e oxidantes como cloro (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993; NASCIMENTO et al., 2017; NASCIMENTO, 2013).

2.5 SEMICONDUTORES DE ZnO

Dentre os materiais avançados estão os semicondutores que exibem propriedades únicas, como propriedades elétricas intermediárias entre isolantes (cerâmicas e polímeros) e condutoras (metais e ligas metálicas), sendo que tais características são bastante suscetíveis à presença de impurezas, mesmo em concentrações mínimas. Com o surgimento dos nanomateriais, as características físicas e químicas desses semicondutores foram ampliadas, aumentando o interesse em se estudar estes materiais (AL-HAZMI et al., 2013; CALLISTER; RETHWISCH, 2010).

2.5.1 Óxido de zinco

Atualmente, muitas pesquisas são voltadas para a síntese de óxido de zinco nanoestruturado e são motivadas por suas propriedades ópticas e elétricas, o tornando um material multifuncional importante. O óxido de zinco (ZnO) é comumente conhecido como zincita (SANTOS, 2017), sendo classificado como um semicondutor II-VI opticamente transparente, (AHSON et al., 2020). É na maioria das vezes um semicondutor do tipo *n* intrínseco (BAGHERI, 2013) sendo ZnO do tipo *p* difícil de se alcançar por apresentar instabilidade e constantemente é convertido no do tipo *n* (OLIVEIRA, 2016).

O ZnO é insolúvel em água e etanol, é solúvel em ácidos minerais diluídos (HERMÍNIO, 2012) e exibe propriedade anfótera, com ponto de carga zero (pzc) próximo ao pH 8 (BORTOLINI, 2017) e pH 9 (SANTOS, 2017), de modo que em pH maiores a superfície do catalisador tende a ficar carregada positivamente favorecendo a adsorção de substratos (BORTOLINI, 2017).

Na ausência de estequiometria o ZnO pode apresentar defeitos estruturais como vacância de zinco (V_{Zn}), vacância de oxigênio (V_O) e zinco intersticial (Zn_i) (GUO et al., 2011; WARULE et al., 2009) no qual ha uma hibridização dos elétrons *d* do Zn com os elétrons do orbital *p* do oxigênio formado por ligações covalentes do tipo sp^3 (OLIVEIRA, 2010).

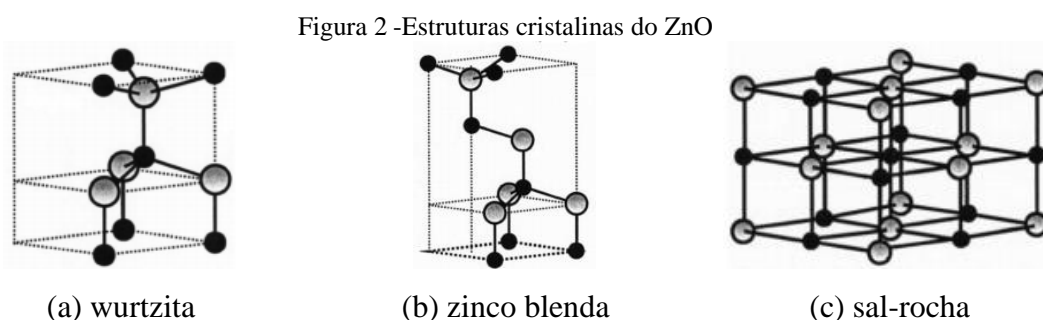
Dentre suas características físicas e químicas, esta a grande estabilidade química (CHO; JUNG; LEE, 2008), assim como uma ampla de aplicações como materiais fotônicos na região do azul-UV, sensores de gas, aditivos em borrachas, concretos, pomadas, biomedicina, eletrônicos, eletrônica de spin, transdutor de piezoelectricidade, fotocatalisadores

(AL-HAZMI et al., 2013; BAGHERI, 2013), células solares (AVCI; CAGLAR; CAGLAR, 2019; DJURIŠIĆ; LEUNG, 2006; GEORGEKUTTY; SEERY; PILLAI, 2008) etc.

Além da alta fotosensibilidade, os semicondutores de ZnO apresentam uma atoxicidade, baixo custo e disponibilidade abundante na natureza (LIANG et al., 2014; WU et al., 2017), atividade eletroquímica e recursos de alta comunicação de elétrons (CHANDRAPPA et al., 2010). Por esse motivo os semicondutores de ZnO são utilizados na fotocatalise, sendo considerada uma alternativa para remover varios poluentes orgânicos (KASHINATH; NAMRATHA; BYRAPP, 2016)

2.5.2 Estrutura do ZnO

Segundo Sirelkhathim et al.,(2015; ZHANG; HUANG, 2007) os cristais de ZnO podem se apresentar em três estruturas: wurtzite, zinco-blenda e sal-rocha representadas na figura 2.

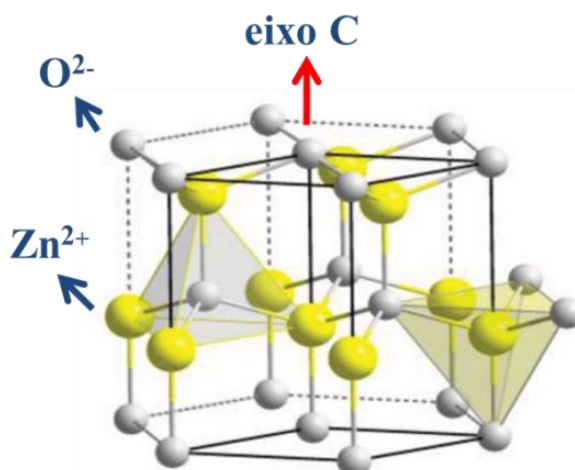


Fonte: Özgür *et al.* 2005

A estrutura zinco blenda pode ser estabilizada apenas com crescimento em substratos cúbicos, o sal rocha pode ser alcançado em condições de pressões relativamente alta, e nesse aspecto a fase da wurtzita é termodinamicamente mais estável podendo ser obtida em condições ambientais (AHSON et al., 2020; ÖZGÜR et al., 2005).

O ZnO normalmente se forma na estrutura de cristal hexagonal (wurtzita) com grupo espacial (P63mc) (FLOR, 2007; NORTON et al., 2006; WANG, 2009), e parâmetros de rede são $a = 3,25 \text{ \AA}$ e $c = 5,12 \text{ \AA}$, onde cada átomo de zinco é tetraedricamente coordenado com quatro átomos de oxigênio (BAGHERI, 2013; NORTON et al., 2006; SIRELKHATHIM et al., 2015) como representado na figura 3.

Figura 3 - Estrutura wurtzita do ZnO



Fonte: figura adaptada Khaksar; Amini; Boghaei, 2015

A estrutura hexagonal pode ser descrita como uma série de planos alternados compostos por tetraedros formados por íons O^{2-} e Zn^{2+} coordenados e empilhados alternadamente ao longo do eixo c , apesar da célula unitária do ZnO ser neutra, a distribuição dos ânions e cations podem ter uma configuração específica de modo que algumas superfícies podem ser compostas inteiramente por cations ou ânions, proporcionando superfícies carregadas positivamente ou negativamente, sendo denominadas superfícies polares (WANG, 2009).

Outro fator importante das superfícies polares da wurtzita, uma vez que os íons com cargas opostas Zn-(0001) carregado positivamente e O-(000-1) negativamente, resulta em um momento de dipolo e polarização espontânea ao longo do eixo c e uma divergência nas energias da superfície (FONSECA, 2018). O ZnO apresenta uma estrutura relativamente aberta, o que possibilita a incorporação de impurezas, contaminantes ou dopantes em sua rede cristalina, que propiciam a geração de defeitos e interferem no processo de recombinação dos pares e^-/h^+ , o que torna o processo de fotocatalise mais eficiente (BORTOLINI, 2017; GUALBERTO, 2018; WANG, 2009).

O ZnO apresenta uma estrutura eletrônica formada por uma banda de valência preenchida e uma banda de condução vazia separada por um espaço denominado de band gap (SANTOS, 2017) com um band gap direto entre 3,2 e 3,4 eV (AVCI; CAGLAR; CAGLAR, 2019; BYZYNSKI et al., 2018), correspondente ao comprimento de onda $\lambda = 368\text{nm}$ que é atribuído a radiação ultravioleta (UV) (FLOR, 2007) e energia de ligação éxciton de 60 meV (AHSON et al., 2020; AL-HAZMI et al., 2013). Essa energia de band gap pode ser modificada através de mudanças no tamanho da partícula, estado de agregação, forma e

propriedade de superfície, permitindo o melhoramento de suas propriedades (BORTOLINI, 2017; SANTOS, 2017).

Nos últimos anos tem aumentado o número de pesquisas voltadas para ZnO, não somente por apresentar uma excelente atividade óptica e elétrica, mas também por apresentar uma diversidade de morfologia (JIANZHONG et al., 2013), sendo o tamanho e morfologia moldada de acordo com o método de síntese (LIANG et al., 2014). O ZnO apresenta uma diversidade de morfologia, como forma de nanobelts, colunas helicoidais, semelhantes a rosetas (CHEN et al., 2007), nanofolhas (JIANZHONG et al., 2013), nanopartículas, nanoflores (FANG; LIU, 2017; HEZAM et al., 2018), nanofios (REN et al., 2019), nanoesferas (SINGH et al., 2019), nanobastões (CAGLAR et al., 2016), nanotubos (NASR et al., 2018), dentre outros (ÖZGÜR et al., 2005; QIU et al., 2014).

As características de morfologia e crescimento de semicondutores de ZnO podem ser alteradas por diferentes parâmetros como temperatura, pH e concentrações dos reagentes precursores (SANTOS, 2017). Atualmente, diversos métodos de síntese são empregados para síntese de semicondutores com dimensões nanométricas como precipitação em meio aquoso e orgânico (SANTOS, 2017), solvotérmico (PAN et al., 2005), precipitação (HUANG et al., 2014), hidrotérmicos (ELKHIDIR SULIMAN; TANG; XU, 2007), sol-gel (ZHAO et al., 2014) e micro-ondas (AVCI; CAGLAR; CAGLAR, 2019; BYZYNSKI et al., 2018; MILAO et al., 2012; NAVEED UL HAQ et al., 2017).

2.5.3 Nanopartículas de ZnO

As propriedades nanométricas são completamente distintas da escala macroscópica, de forma que tais características podem ser controladas alterando sua forma e tamanho (AVCI; CAGLAR; CAGLAR, 2019). Nesse contexto as nanopartículas de ZnO, além de apresentar propriedades químicas e físicas únicas, apresentam também uma vantajosa relação entre área de superfície e volume, com um grande potencial de mediar reações químicas, assim, podendo ser utilizados como catalisadores (GOPINATHAN et al., 2015; JESUDOSS et al., 2016).

As propriedades das nanoestruturas de ZnO são dependentes da sua morfologia e consequentemente, a sua aplicação (AHSON et al., 2020). Por esse motivo, houve o crescimento pelo o estudo desses materiais, por apresentarem uma variedade de tamanhos e morfologias, onde cientistas buscam compreender os mecanismos de crescimento das nanoestruturas (AL-HAZMI et al., 2013; CHO; JUNG; LEE, 2008). Visto que sua morfologia é influenciada pelo método de síntese, pela modificação de alguns parâmetros como a

concentração de dopantes, substituintes e/ ou vacâncias (BYZYNSKI et al., 2018; CHEN et al., 2007), proporção de orientação cristalográfica (BAGHERI, 2013; CHO; JUNG; LEE, 2008), parâmetros estes que podem influenciar no seu comportamento fotocatalítico.

2.5.4 Dopagem

Muitos estudos relatam o aperfeiçoamento da atividade catalítica de semicondutores de óxido metálico com a dopagem com ânions, cations, metais e não metais (GEORGEKUTTY; SEERY; PILLAI, 2008). Os mesmos autores destacam a existência de trabalhos sobre efeito prejudicial do dopante na atividade fotocatalítica. Por esse motivo, muitos estudos procuram entender o efeitos da dopagem nas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas (DJURIŠIĆ; LEUNG, 2006).

Segundo os autores Vignesh; Rajarajan; Suganthi (2014), algumas das dificuldades da atividade fotocatalítica está no processo de recombinação elétron-buraco, a capacidade de reutilização e a baixa absorção. Nesse sentido, a dopagem com íons metálicos se torna uma técnica que pode auxiliar na melhoria dessas dificuldades, pois é o modo mais acessível de alterar as propriedades eletrônicas do óxido alterando o bandgap de energia (VERBRUGGEN, 2015). Bilecka *et. al.*(2011) destacam que a dopagem do ZnO é favorecida pela química de micro-ondas, onde o processo hidrotérmico de micro-ondas abre uma nova visão para os químicos (AL-GHAMDI et al., 2012).

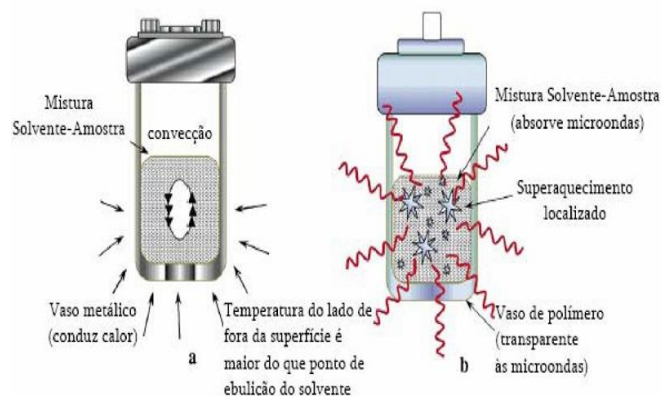
2.6 MÉTODO HIDROTÉRMICO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS

O método hidrotérmico assistido por micro-ondas combina o método de síntese hidrotérmico com o aquecimento de micro-ondas (KOMARNENI et al., 1993), e é uma técnica bastante utilizada para síntese em baixas temperaturas (KOMARNENI; RAJHA; KATSUKI, 1999), pois emprega curtos tempos de reação em relação ao processo hidrotermal convencional (WOJNAROWICZ; CHUDOBA; LOJKOWSKI, 2020) ou ainda ao método dos precursores poliméricos (GAO; LU; KOMARNENI, 2006) e mistura de óxidos. (CONNER; TOMPSETT, 2008).

No processo, a radiação eletromagnética (micro-ondas) atua diretamente sobre os dipolos permanentes do solvente (água), que tentam se alinhar em direção e sentido do campo eletromagnético variável, assim, durante a rotação a energia da radiação de micro-ondas é convertida em energia cinética, que é repassada entre as partículas que colidem e esfregam-se

umas nas outras (WOJNAROWICZ; CHUDOBA; LOJKOWSKI, 2020), como esquematizado na figura 4

Figura 4 - Processo hidrotérmico: (a) convencional e (b) micro-ondas



Fonte: figura cedida por Araújo, 2013

Dessa forma, o aquecimento por micro-ondas proporciona algumas características peculiares que contribuem para aceleração das taxas de reação, devido ao efeito específico das micro-ondas sem essencialmente efeitos térmicos, o que não pode ser alcançado por aquecimentos convencionais (BILECKA; NIEDERBERGER, 2010). Proporcionando um aumento na cinética de cristalização, formando partículas com distribuição homogênea e reduzindo o tempo de processamento ou síntese (SAKOHARA; ISHIDA; ANDERSON, 1998; WOJNAROWICZ; CHUDOBA; LOJKOWSKI, 2020).

O aquecimento dos reagentes por radiação das micro-ondas no decorrer da síntese se dá de forma rápida, através da transferência da energia das micro-ondas para o material, por meio da ressonância e da relaxação. A interação do momento de dipolo das moléculas polares e/ou compostos iônicos moleculares com o campo elétrico e magnéticos alternados da radiação de micro-ondas, provocam um aquecimento a nível molecular proporcionando reações mais rápidas e homogêneas (BARBOZA et al., 2001), devido algumas moléculas que apresentam momento de dipolos elétricos tenderem a se alinhar ao campo elétrico aplicado, quando o campo é removido ocorre uma relaxação dielétrica, ou seja, as moléculas tendem a retornar para o estado anterior dissipando a energia adquirida em forma de calor (BARBOZA et al., 2001). A taxa de aquecimento de cada material dependerá essencialmente de dois fatores, da constante dielétrica (ϵ) e da frequência de relaxação (BILECKA; NIEDERBERGER, 2010), ou seja, um material que apresenta maior valor de constante dielétrica poderá armazenar uma maior quantidade de energia. O tempo de relaxação demandado para os dipolos reduzirem o

ordenamento dependera de dois fatores: a viscosidade do meio e do tamanho das moléculas (BARBOZA et al., 2001).

Assim, o aquecimento rápido e uniforme do material torna esse mais vantajoso tanto do ponto de vista econômico quanto científico. Neste processo, é utilizada uma “autoclave” formada por um polímero transparente às micro-ondas, com um reservatório de politetrafluoretileno (PTFE) em seu interior onde a solução é colocada. O sistema então é fechado e aquecido, promovendo um aumento na pressão em razão da evaporação do solvente, até que seja atingido o equilíbrio (ARAUJO, 2013; KEYSON et al., 2007). Desse modo, não haverá a evaporação total do líquido e proporcionará energia ao sistema para que suceda a formação dos compostos e o crescimento das partículas (KHOLLAM et al., 2001; MA et al., 1997).

O aquecimento por micro-ondas pode propiciar algumas vantagens em comparação ao aquecimento convencional para síntese química: (a) uma alta taxa de aquecimento, início mais rápido de reação; (b) nenhum contato direto entre a fonte de aquecimento e os reagentes e /ou solventes; (c) um excepcional controle dos parâmetros da reação; (d) um aquecimento seletivo, se a solução de reação contiver mistura de compostos com diferentes propriedades de absorção de microondas; (e) um aumento no rendimento; (f) uma melhor reprodutibilidade; (g) uma maior seletividade e pureza dos produtos; (h) uma maior economia de energia; (i) proporciona a obtenção de monocristais; (j) ser um método ecologicamente correto (limpo e silencioso) (ARAUJO, 2013; BILECKA; NIEDERBERGER, 2010; CLARK; SUTTON, 1996; CONNER; TOMPSETT, 2008; WOJNAROWICZ; CHUDOBA; LOJKOWSKI, 2020).

3 OBJETIVOS

3.1 GERAL

Este trabalho teve como objetivo geral a síntese de nanopartículas de $Zn_{(1-x)}Ce_xO$ através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas, variando a concentração de íons cério e caracterizar os materiais obtidos por diferentes técnicas, com a finalidade da aplicação em fotocatalise heterogênea utilizando a luz UV na degradação do corante azul de metileno.

3.2 ESPECÍFICOS

- Sintetizar nanopartículas de ZnO puro e dopadas com Ce através do método hidrotérmico de micro-ondas;
- Avaliação das morfologias das nanopartículas e das propriedades estruturais e ópticas;
- Avaliar a atividade fotocatalítica das nanopartículas de ZnO dopadas com íons cério a partir da degradação do corante azul de metileno com a luz ultravioleta;
- Correlacionar a atividade fotocatalítica com as propriedades obtidas para os materiais sintetizados.

4 METODOLOGIA

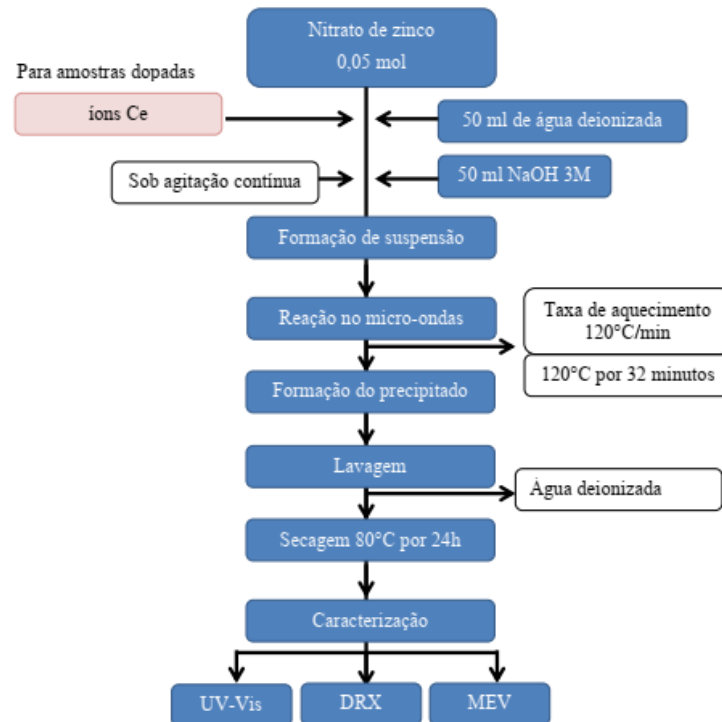
4.1 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO

As nanopartículas de $Zn_{(1-x)}Ce_xO$ com $x= 0, 0,005, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,05$ foram sintetizadas através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas no Laboratório NanoA da UACSA-UFRPE, utilizando nitrato de zinco hexahidratado, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Dinâmica), hidróxido de sódio, NaOH (NEON), e nitrato de cério (III) hexahidratado, $CeN_3O_9 \cdot 6H_2O$ (Sigma-Aldrich). Inicialmente, 0,05 mol dos precursores foram adicionados lentamente em 50 ml de água deionizada em temperatura ambiente e sob agitação magnética até a completa dissolução. Após essa etapa, 50 ml de hidróxido de sódio (3 mol.L⁻¹) foi adicionado sob agitação intensa e rapidamente a suspensão foi transferida para o reator hermeticamente fechado de Teflon® e em seguida levado ao forno de micro-ondas.

Cada reação foi realizada a temperatura de 120°C por 32 minutos, com taxa de aquecimento de 120°C/min. Após o tempo de reação, um precipitado branco é formado, e posteriormente lavado várias vezes com água deionizada em temperatura ambiente para neutralização do pH=7. Por fim o precipitado branco é coletado e levado a uma estufa convencional a 80°C por 24h até que estivesse completamente seco.

As concentrações do dopante foram estimadas com objetivo de verificar a influência da introdução do íon Ce na cinética da reação de rede do ZnO, e o efeito da introdução de diferentes porcentagens nas características ópticas, morfológicas e estrutural. Após o processo de síntese, o material foi submetido a caracterizações estruturais, morfológicas e ópticas. O fluxograma da síntese é apresentado na figura 5.

Figura 5 -Fluxograma da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas



Fonte: Autor, 2021

Ao final do processo os precipitados obtidos apresentaram uma variação de coloração de acordo com a concentração de cério, partindo do branco para a amostra pura e chegando a um tom amarelado para amostra com 5% de Ce, como apresentado na figura 6.

Figura 6- Imagens dos precipitados obtidos na síntese $Zn_{(1-x)}Ce_xO$



Fonte: Autor, 2021

4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DAS NANOPARTÍCULAS DE ZnO

4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As morfologias das amostras foram obtidas com o auxílio de microscópio eletrônico de varredura (MEV – modelo VEGA3 da TESCAN). As medições foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho, pertencente à Universidade Federal Rural de Pernambuco (UACSA-UFRPE).

A distribuição média do tamanho das partículas foi obtida por meio da medição das dimensões de no mínimo 50 partículas, através do software ImageJ (SCHNEIDER; RASBAND; ELICEIRI, 2012). O cálculo de distribuição de frequência foi realizado utilizando modelo de distribuição normal.

4.2.2 Difração de raios X (DRX)

Os experimentos de DRX foram realizados no Grupo de Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas, localizado no Instituto de Física de São Carlos – USP, em um Difratorômetro Rigaku Geigerflex (Goniômetro horizontal), com incidência normal, radiação de $\text{CuK}\alpha$ e com monocromador de LiF100, para a determinação das fases cristalinas dos pós. A varredura foi feita no intervalo de $2\theta = 20^\circ$ a 80° , com passo de $0,02^\circ$ e tempo de aquisição de 5s por ponto.

4.2.3 Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-visível (DRS)

A espectroscopia de absorção UV-Visível é uma técnica que permite pesquisar as propriedades ópticas dos nanomateriais semicondutores, como a alteração da estrutura eletrônica perto da região de lacuna de banda óptica devido à presença de dopantes (ARUL MARY et al., 2014). Os espectros de refletância difusa (DRS) foram obtidos utilizando um espectrômetro Cary 5G na região de 200-800 nm, localizado no CDMF - Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (UFSCar). As medidas foram realizadas com as amostras na forma de pó, utilizando uma esfera integradora para coletar a luz refletida.

Os resultados de DRS foram utilizados para calcular os valores de *bangap* do ZnO e ZnO dopado com cério, usando o modelo de Kubelka-Munk (MURPHY, 2006). Os autores Kubelka e Munk desenvolveram uma função simples que transforma os dados de refletância difusa em absorção (BYZYNSKI et al., 2018; FAISAL et al., 2013), mostrada a seguir.

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (14)$$

Sendo R a refletância difusa da amostra e $F(R)$ é a função de Kubelka-Munk (ARUL MARY et al., 2014; GOPINATHAN et al., 2015; PANDEY; KURCHANIA; HAQUE, 2015).

O *bandgap* (E_{gap}) é a energia requerida para um elétron passar da banda de valência para banda de condução, uma estimativa do seu valor pode ser obtido pela seguinte relação (GOPINATHAN et al., 2015; KUMAR et al., 2021; RANGEL et al., 2017; SUZUKI; KIJIMA, 2005).

$$F(R)^k \approx hv - E_{gap} \quad (15)$$

Sendo E_{gap} o valor da energia do bandgap, h é a constante de Plank, ν é a frequência do fóton e o valor de k determina os diferentes tipos de transição, sendo $k = 1/2$ para uma transição indireta e $k = 2$ para uma transição direta.

4.3 ENSAIO DE FOTOCATÁLISE

4.3.1 Azul de metileno

O modelo de corante escolhido foi o azul de metileno (AM), por ser um corante orgânico e apresentar aplicações em diferentes indústrias como aditivo de coloração, corantes de lã, couro, seda juta e papel (BAEISSA, 2016), tinta temporária para cabelo (LIU et al., 2012; PESSÔA, 2019) e são empregados em toxicologia (CHEKIR et al., 2016).

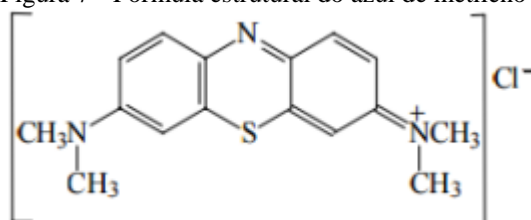
No entanto, embora o AM não seja fortemente venenoso, ele pode ter alguns efeitos nocivos para seres humanos apresentando fortes efeitos no sistema imunológico e sistemas reprodutivos, exibem potencial carcinogênico e efeitos genotóxicos (BAEISSA, 2016), tais podendo causar queimaduras e estimular o trato gastrointestinal provocando náusea, vômito e diarreia se ingerido (LIU et al., 2012). Em vista disso, a existência do corante AM nos efluentes deve ser rigorosamente evitada, por esse motivo é geralmente escolhido como contaminante modelo nos estudos relativos (LIANG et al., 2012; LIU et al., 2012; PESSÔA, 2019).

O corante azul de metileno é classificado como um corante básico e apresenta uma característica de ser solúvel em água e produz cátions coloridos em solução, sendo conhecido

como corantes catiônicos, produzindo soluções azuis quando em um ambiente oxidante, mas tem aparência incolor quando exposto a uma agente redutor (SANTOS, 2017). Quando em meio aquoso adsorve em superfície eletricamente carregada devido a carga adquirida (ALMEIDA, 2016) oferecendo uma melhor compreensão da interação iônica e sua influência na degradação fotocatalítica (LIU et al., 2012; TRANDAFILOVIĆ et al., 2017).

O AM é um composto de cadeia aromática heterocíclico que apresenta massa molar igual a 373,86 g/mol, com fórmula molecular tri-hidratada de $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ e sua banda de absorção é em 664 nm. Sua fórmula estrutural está representada figura 7.

Figura 7 - Fórmula estrutural do azul de metileno



Fonte: Almeida (2016)

A fim de aprimorar o melhor desempenho das nanopartículas sintetizadas, foi realizado um estudo prévio na literatura das melhores condições para a fotodegradação do corante azul de metileno no que diz respeito a fotocatalise utilizando nanopartículas de ZnO. Esses fatores foram o pH, concentração inicial do corante e massa do fotocatalisador.

4.3.2 Influência do pH

O pH é um dos parâmetros mais importantes que afeta o estado de ionização do poluente e bem como as propriedades de superfície dos semicondutores utilizados no sistema, visto que a maioria dos fotocatalisadores são de óxido de metal, desse modo o pH influencia a propriedade de carga superficial dos semicondutores, afetando a eficiência da remoção do poluente estudado (BALAKUMARA; SATHYA; SARAVANATHAMIZHAN, 2016; SHEYDAEI et al., 2019; VAKILI et al., 2019).

Foi verificado que um pH acima de 8 favorece a degradação do corante azul de metileno por partículas de ZnO, enquanto pH baixo e neutro favorece a decomposição de ZnO a Zn^{2+} , desse modo a produção eficiente de radicais hidroxilas ($\bullet OH$) ocorre em soluções alcalinas (ALKAIM et al., 2014; SHEYDAEI et al., 2019), onde os buracos sob luz UV apresentam um alto potencial oxidativo, podendo interagir diretamente com o corante ou

reagir com as OH^- do meio e formar radicais $\bullet\text{OH}$ (ALKAIM et al., 2014), sendo que o corante pode ser descolorido na presença desses radicais (CHEKIR et al., 2016; CHIANG; LIN, 2013).

Corroborando com o que foi mencionado acima, Anju Chanu (2019) aponta que o ZnO apresenta um ponto de carga zero no pH 9, então pH acima desse valor a superfície do ZnO é carregada negativamente em soluções aquosas e o azul de metileno tem cargas positivas, o que gera uma atração eletrostática entre o óxido semiconductor e o corante, por esse motivo uma melhor degradação ocorre em soluções alcalinas sendo o ponto ótimo de degradação do corante AM ocorrendo em pH 10 (ANJU CHANU et al., 2019; CHAKRABARTI; DUTTA, 2004; MOHAMMADZADEH KAKHKI; TAYEBEE; AHSANI, 2017; SANOOP et al., 2016; SINGH; DUTTA, 2019; VIGNESH; RAJARAJAN; SUGANTHI, 2014).

4.3.3 Influência da concentração inicial do corante

A concentração inicial do corante influencia a sua taxa de degradação uma vez que as soluções de corantes que apresentam altas concentrações absorvem parte da luz, e apenas certa quantidade de luz é usada no processo fotocatalítico, diminuindo caminho livre dos fótons que entram na solução acarretando uma redução na produção de $\bullet\text{OH}$, ou seja, a maior remoção de corante é favorecida em uma menor concentração do mesmo (BALAKUMARA; SATHYA; SARAVANATHAMIZHAN, 2016; CHEKIR et al., 2016; MOHAMMADZADEH KAKHKI; TAYEBEE; AHSANI, 2017).

Na literatura é relatado que a concentração ideal para a degradação do corante azul de metileno é em torno de $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ (AL-HAZMI et al., 2013; CARVALHO et al., 2017; NANG AN et al., 2020; SINGH; DUTTA, 2019; TAN et al., 2014; TRANDAFILOVIĆ et al., 2017), concentração adotada neste trabalho.

4.3.4 Influência da concentração do catalisador

Mohammadzadeh Kakhki; Tayebee; Ahsan (2017) destacam que a quantidade do fotocatalisador pode influenciar a degradação do corante AM, sendo que o excesso de dosagem pode levar no aumento do efeito de dispersão da luz, o que diminui a quantidade de luz que chega às nanopartículas, apontando a massa ideal sendo em torno de 0,05 g, o que proporciona um número ideal de sítios ativos na superfície do catalisador e da penetração de

luz em suspensão. A literatura apresenta trabalhos que utilizaram essa massa de fotocatalisador em seus processos fotocatalíticos do corante azul de metileno (CARVALHO et al., 2017; CHAKRABARTI; DUTTA, 2004; KAZEMINEZHAD; SADOLLAHKHANI, 2016; MOHAMMADZADEH KAKHKI; TAYEBEE; AHSANI, 2017; RAMOS-CORONA et al., 2019; ZHANG et al., 2018a).

4.3.5 Teste de fotodegradação

As propriedades fotocatalíticas das nanopartículas sintetizadas nesse trabalho para a degradação do corante azul de metileno foram testadas sob radiação UV em uma solução aquosa. Uma quantidade de 0,05 g de amostra foi adicionada em 100 ml de solução de azul de metileno (concentração 1×10^{-5} mol L⁻¹), sendo o pH ajustado para 10 com uma solução 0,10 mol.L⁻¹ de NaOH. Essa suspensão foi agitada no escuro por 60 min para dispersão do pó e atingir o equilíbrio de adsorção. Essa suspensão foi então colocada num foto-reator a temperatura ambiente e iluminada por seis lâmpadas UV (SCT, 15 W com intensidade máxima a 254 nm). Alíquotas de 5 ml foram recolhidas nos tempos 0 min, 5 min, 15 min, 30 min e 60 min para análise. Após esse processo, as variações da banda de absorção máxima das soluções (664 nm) foram monitoradas por medições de espectros de absorbância de UV-visível utilizando um espectrofotômetro Shimadzu (modelo UV-2700).

A porcentagem de degradação do corante foi avaliada utilizando a equação 16:

$$\text{Degradação (\%)} = 100 \times \left(1 - \left| \frac{C_o - C_f}{C_o} \right| \right), \quad (16)$$

sendo C_o a concentração inicial da solução corante e C_f a concentração final após a fotodegradação.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

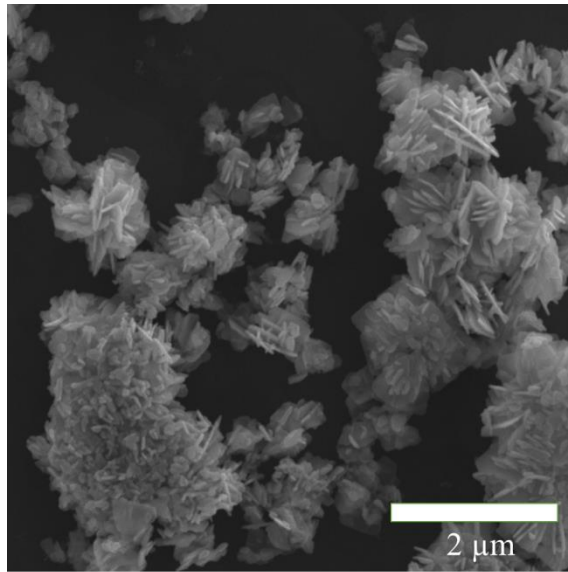
Neste capítulo serão apresentados os resultados e as discussões obtidas referentes às caracterizações morfológicas, estruturais e ópticas, assim como os resultados dos ensaios fotocatalíticos.

5.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

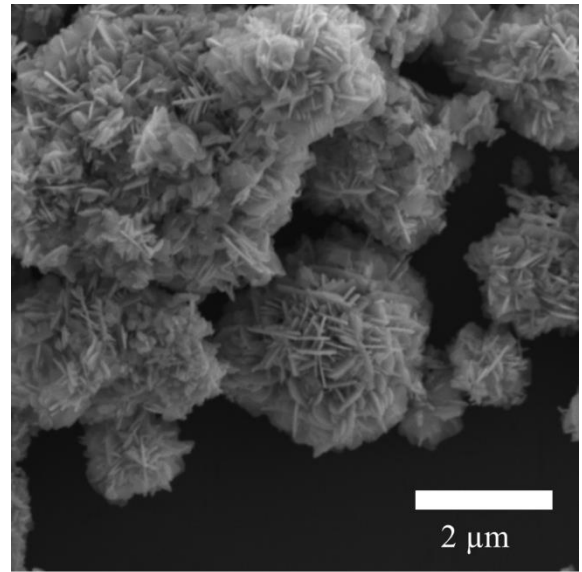
A figura 8 apresenta as morfologias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as amostras de óxido de zinco puro e dopado com 0,5%, 2% e 5% de Ce. As imagens revelam que todas as amostras analisadas apresentam a formação de aglomerados constituídos por partículas menores com aspecto de nanoplacas, com dimensões de espessura variando entre 41 e 87 nm e largura variando 329 a 741nm.

Na literatura é possível encontrar outros trabalhos que obtiveram morfologias semelhantes para o mesmo sistema utilizando diversos métodos de síntese, como precipitação empregando $Zn(NO_3)_2$ e NaOH (REZAEI; HABIBI-YANGJEH, 2013; SIN et al., 2015; VIJAYAPRASATH; SOUNDARRAJAN; RAVI, 2019), hidrotérmico (AL ABRI et al., 2019) e hidrotérmico assistido por micro-ondas utilizando acetato como fonte de Zn^{2+} (ANDRADE NETO et al., 2019; AVCI; CAGLAR; CAGLAR, 2019; BYZYNSKI et al., 2018; N'KONOU et al., 2016).

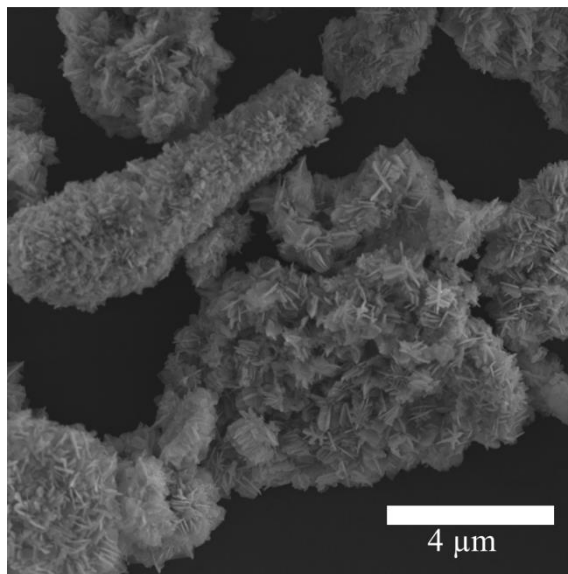
Figura 8 - Microscopia eletrônica de varredura para amostras de (a) ZnO puro e dopadas com (b) 0,5% (c) 2% e (d) 5% de Ce



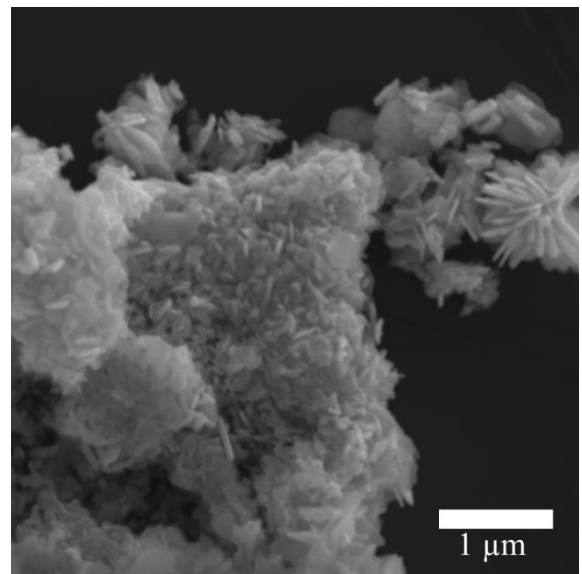
(a) ZnO



(b) 0,5% Ce



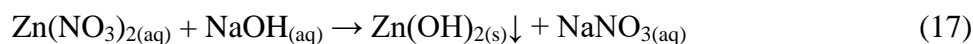
(c) 2% Ce



(d) 5% Ce

Fonte: Autor, 2021

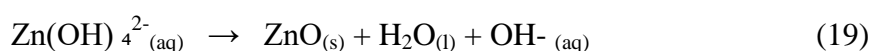
O mecanismo de formação do ZnO através da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas é proposto por diversos autores (BYZYNSKI et al., 2018; N'KONOU et al., 2016; SHI et al., 2012; SIN et al., 2015; SINGH et al., 2019; UMAR et al., 2011). De maneira geral, o nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) é inicialmente dissolvido no solvente, formando íons de zinco (Zn^{2+}) e nitrato (NO_3^-) que ao interagir com NaOH produz um precipitado branco de hidróxido de zinco ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) e nitrato de sódio (NaNO_3) solúvel em água (UMAR et al., 2011), de acordo com a equação 17:



Conforme a reação continua, o $\text{Zn}(\text{OH})_2$ torna-se instável devido ao alto pH e a diminuição na concentração de íons de Zn^{2+} , reagindo então com OH^- formando o íon zincato $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, que é mais estável em pH superior a 12 (ASHFOLD et al., 2007; LI; SHI; ZHONG, 1999; UMAR et al., 2011), como descrito na equação 18:



Nesse estado, as micro-ondas são absorvidas pelas ligações polares das moléculas de água em uma faixa de frequência definida (2,45GHz), diminuindo as interações entre as esferas de hidratação e os íons Zn^{2+} , favorecendo o processo de hidrólise dos íons zincatos e desta maneira, de acordo com a equação 19, dando origem aos primeiros núcleos de ZnO e promovendo o crescimento do cristal (MOHAJERANI et al., 2008; MOHAMMADI et al., 2018a).



Além da formação do ZnO, é encontrado na literatura mecanismos para o crescimento de microestruturas na forma de nanofolhas. Sin et al (2015) obtiveram partículas de ZnO dopadas com Ce com morfologia semelhante a este trabalho, e propuseram que no início da reação de síntese há a formação de nanoclusters de ZnO, que a fim de minimizarem sua área superficial se agregam em micropartículas esféricas. Estas micropartículas servem então como base para o crescimento das nanofolhas de ZnO (SIN et al., 2015). Em seguida, as nanofolhas tendem a se agregar em um segundo processo de crescimento reduzindo a área superficial exposta e com isso diminuindo a energia de superfície, uma vez que em nanofolhas individuais a energia de superfície é muito alta pois apresentam dois planos principais (AVCI; CAGLAR; CAGLAR, 2019; FENG et al., 2011; SIN et al., 2015; UMAR et al., 2011; VIJAYAPRASATH; SOUNDARRAJAN; RAVI, 2019).

O pH tem um papel essencial na determinação da morfologia das nanopartículas de ZnO sintetizadas via hidrotermal de micro-ondas. A morfologia do ZnO é controlada por processos de nucleação e crescimento, que dependem da concentração do complexo $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ e da alcalinidade da solução (CAGLAR; GORGUN; AKSOY, 2015; GOPAL RAM; ANBU KULANDAINATHAN; RAVI, 2010; KIOMARSIPOUR et al., 2013;

LU; HWANG; GODBOLE, 2005; MOHAMMADI et al., 2018b; WOLL, 2007). O aumento da alcalinidade eleva a concentração dos complexos $Zn(OH)_4^{2-}$, que agem como unidades de crescimento ao se acoplarem na superfície da partícula de ZnO e sofrerem hidrólise. Um pH muito elevado também causa a dissolução do ZnO de volta em $Zn(OH)_4^{2-}$, dando origem ao mecanismo de dissolução/reprecipitação, principal responsável pela variação da morfologia (MOHAMMADI et al., 2018b; WANG et al., 2011).

O ZnO possui uma estrutura hexagonal da wurtzita, a qual frequentemente apresenta hábito cristalino na forma de bastões, uma vez que os planos polares (001) em sua extremidade são formados apenas por átomos de Zn e possuem a maior energia livre de superfície, o que favorece o crescimento preferencial ao longo da direção [001] (MOHAMMADI et al., 2018b). Este fenômeno é intensificado pelo aumento da temperatura e concentração de íons OH^- no meio reacional, o que favorece o crescimento ao longo dos planos polares (001) cujo crescimento se dá principalmente por dissolução-reprecipitação (WANG et al., 2011). Em situações mais amenas o crescimento ao longo desses planos pode não ser tão favorecido pois o mecanismo de dissolução será menos intenso, dessa forma outros hábitos cristalinos podem ser observados, como o crescimento de placas.

Na tabela 1 são apresentados os valores médios da espessura e comprimento das nanoplacas assim como o tamanho perimetral dos aglomerados formados.

Tabela 1 - Valores médios da espessura, comprimento e perímetros dos aglomerados

Concentração de Ce (%)	Espessura (nm)	Comprimento (nm)	Tamanho do perímetro (μm)
0	41 \pm 2	741 \pm 39	25 \pm 2
0,5	87 \pm 4	279 \pm 61	11 \pm 1
2	54 \pm 5	394 \pm 32	47 \pm 1
5	43 \pm 2	329 \pm 1	

Fonte: Autor, 2021

Outra característica que pode ser observada para as nanoplacas é que possuem dimensões variadas. Há um aumento de 41nm para 87nm na espessura das nanopartículas com a adição de 0,5% de Ce, indicando que o crescimento na direção (002) é favorecido com a adição do dopante, ao mesmo tempo que há uma diminuição no comprimento de 741nm para 279nm.

Segundo Wang *et al* (2009) o método de crescimento de nanopartículas de ZnO segue o mecanismo de nucleação-adsorção-orientação-coalescência descrito pelo modelo de Erwin, de forma que a inserção de íons de carga maior podem substituir a posição do Zn^{2+} na

superfície positiva ocasionando o aumento da polaridade do plano Zn (0001) (WANG et al., 2009). Aliado a este fato, está o efeito de proteção de OH^- descrito por (QIU et al., 2014) que é aumentado pela diferença de carga entre Ce^{4+} e Zn^{2+} .

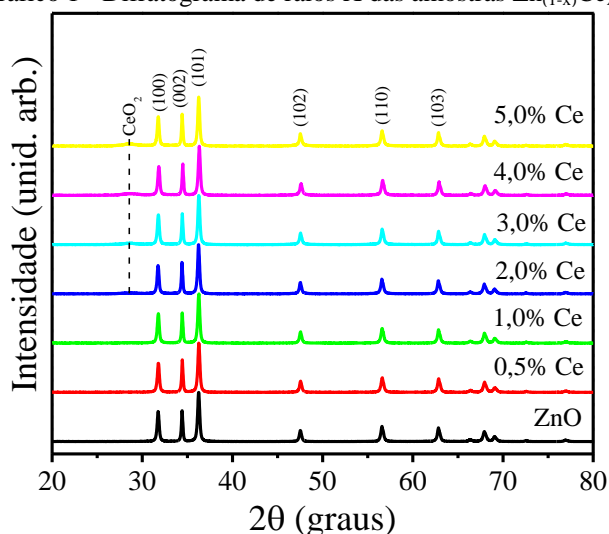
O aumento subsequente da concentração de cério minimizou o crescimento em espessura variando de 87 para 43nm para as amostras de 0,5% e 5% de Ce respectivamente. Com relação ao comprimento houve uma variação em seus tamanhos, a amostra de 2% Ce exibiu um comprimento maior que as partículas de 0,5%Ce, esse crescimento seria justificado pelo surgimento da fase secundária do CeO_2 (evidenciado nos resultados de DRX apresentados a seguir) diminuindo o efeito de blindagem por OH^- , pois menos íons de Zn^{2+} são substituídos por Ce^{4+} .

Nota-se uma diminuição no comprimento para amostra de 5% Ce em relação a de 2%Ce, justificada pelo fato que parte dos íons de cério adicionados a amostra estão formando CeO_2 . A adição de céria (CeO_2) a estrutura do ZnO inibe o crescimento da partícula, diminuindo o caráter policristalino promovendo a formação de partículas menores, sugerindo que o dopante evita a coalescência entre as partículas (HORIKOSHI et al., 2000).

5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

O gráfico 1 apresenta os difratogramas das amostras de $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{O}$. Foi verificada para todas as amostras a presença da fase hexagonal de ZnO do tipo wurtzita, com grupo espacial P63mc, comparando-se os dados de difração com a ficha cristalográfica ICSD nº 34477.

Gráfico 1 - Difratograma de raios X das amostras $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{O}$



Fonte: Autor, 2021

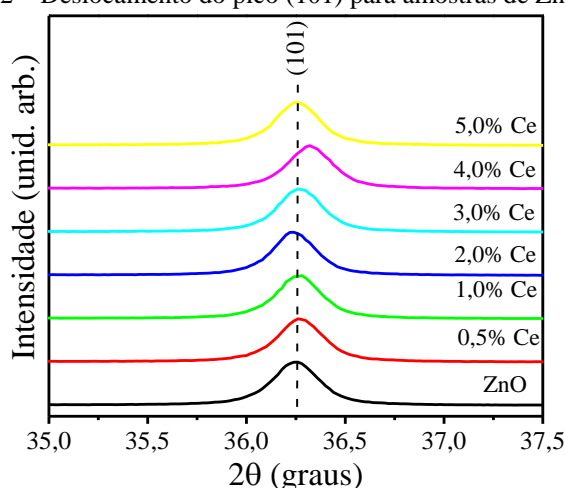
Não foram identificados picos relacionados a formação de hidróxido de zinco, indicando que todo Zn(OH)_2 foi convertido em ZnO (WANG et al., 2013) e segundo Panda et. al. (2013) a formação de Zn(OH)_2 é diminuída de acordo com aumento da concentração de Ce, indicando que a fase Zn(OH)_2 é inibida na presença de íons Ce (PANDA et al., 2013).

Fases secundárias não foram observadas para as amostras com 0,5 e 1% de Ce, indicando que os íons de cério foram incorporados na rede para estas amostras (ARUL MARY et al., 2014; CARVALHO et al., 2017; SINHA et al., 2014).

As amostras com concentração a partir de 2% de Ce apresentaram um pico em $2\theta = 28,7^\circ$ identificado como fase cúbica do óxido de cério (CeO_2) de acordo com a ficha ICSD n°156250. O surgimento da fase secundária para estes teores de Ce em óxido de zinco também foi observado por diversos autores (FAISAL et al., 2013; KARUNAKARAN; GOMATHISANKAR; MANIKANDAN, 2010; MISHRA; RAO, 2002; PANDEY; KURCHANIA; HAQUE, 2015; RAJESH KUMAR; HYMAVATHI; SUBBA RAO, 2018).

O gráfico 2 apresenta o pico referente ao plano cristalino (101) para as amostras, sendo evidenciado o deslocamento do mesmo com o aumento do teor de Ce. O deslocamento deste pico pode estar relacionado a alteração do parâmetro de rede das amostras devido à substituição do íon Zn^{2+} (raio_{iônico} = 0,74 Å) pelo íon Ce^{3+} (raio_{iônico} = 1,01 Å) ou Ce^{4+} (raio_{iônico} = 0,87 Å) (SHANNON, 1976).

Gráfico 2 – Deslocamento do pico (101) para amostras de $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{O}$



Fonte: Autor, 2021

Na literatura, diversos autores também observaram o deslocamento dos picos principais devido a adição de Ce no material. Assim como sugerido neste trabalho, apontam que o principal motivo dos deslocamentos seria a substituição dos íons de zinco por íons

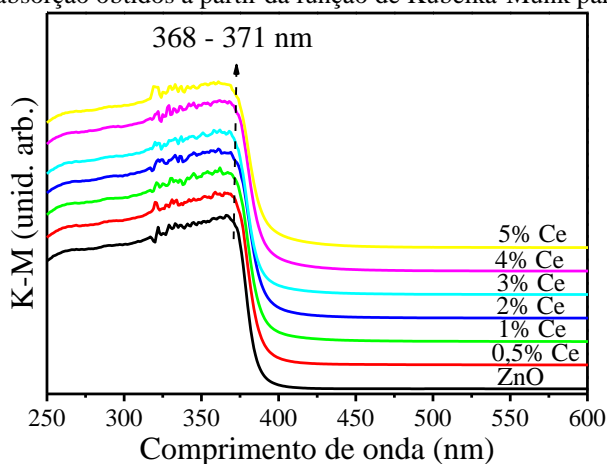
cério, e que devido a diferença entre os raios iônicos ($R_{\text{iônicoZn}^{2+}} = 0,74 \text{ \AA}$, $R_{\text{iônicoCe}^{3+}} = 1,01 \text{ \AA}$ e $R_{\text{iônicoCe}^{4+}} = 0,87 \text{ \AA}$), provocaria uma expansão dos parâmetro de rede do ZnO (CERVANTES-LÓPEZ et al., 2017; HUI; LIU; MA, 2016; JANDAGHI et al., 2019; KUMAR et al., 2021; SIN et al., 2015; VIJAYAPRASATH; SOUNDARRAJAN; RAVI, 2019).

Zhang et al (2018b) relatam que o deslocamento dos picos de difração é devido a substituição de ions Zn^{2+} por ions Ce^{3+} . Como a atividade metálica do cério é maior que a do zinco, ele se liga preferencialmente ao oxigênio. Quando há vacâncias de oxigênio no entorno dos íons Ce^{3+} , os íons de oxigênio da rede ZnO preenchem as vacâncias em torno do Ce^{3+} , resultando em um aumento no número de vacâncias de oxigênio na rede ZnO e, conseqüentemente, ocasionando uma diminuição nos parâmetros de rede do ZnO. Conforme a concentração de Ce é aumentada, íons Ce^{3+} são convertidos em Ce^{4+} , que são mais fáceis de combinar com oxigênio, promovendo a captura do oxigênio do ar para preencher as vacâncias de oxigênio circundante sem influenciar a constante de rede do ZnO (ZHANG et al., 2018b).

5.3 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA (DRS)

O gráfico 3 apresenta os espectros de absorção obtidos a partir da função de Kubelka-Munk para as amostras de $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{O}$. Foi observado que as amostras apresentam absorção máxima entre 368 e 371 nm, região característica para o semicondutor ZnO (SINGH et al., 2019; SPANHEL, 2006).

Gráfico 3 - Espectros de absorção obtidos a partir da função de Kubelka-Munk para amostras de $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{O}$

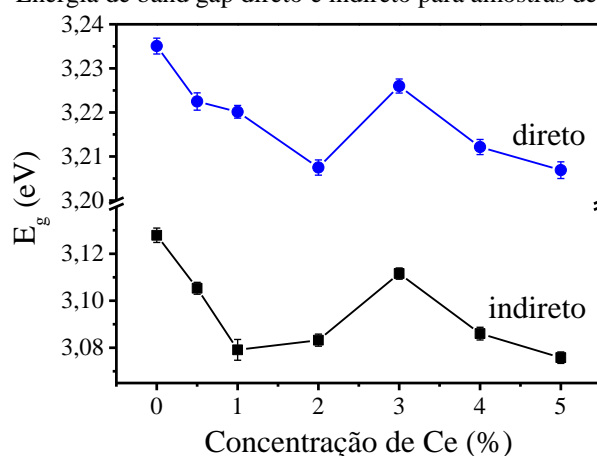


Fonte: Autor, 2021

Também foi verificado um deslocamento para o vermelho das bordas de absorção com o aumento do teor de Ce nas amostras. Este deslocamento indica uma energia de bandgap menor, possivelmente originada pela transferência de cargas entre as bandas de valência do ZnO e o nível 4f dos íons de Ce inseridos na estrutura (FAISAL et al., 2013; SIN et al., 2015).

Sendo assim, a energia de bandgap das amostras foi calculada de acordo com a equação 15 e os resultados obtidos são apresentados no gráfico 4. Os valores obtidos para o bandgap tanto direto quanto indireto estão de acordo com os encontrados na literatura (SALOGA; THÜNEMANN, 2019; SIN et al., 2015; SINHA et al., 2014).

Gráfico 4 - Energia de band gap direto e indireto para amostras de $Zn_{(1-x)}Ce_xO$



Fonte: Autor, 2021

Foi verificado uma redução no bandgap para as amostras com 0,5 e 1% de Ce, seguido de um aumento para as amostras com 2 e 3% de Ce e finalizando com uma diminuição do bandgap para as amostras com 4 e 5% de Ce.

Nanofolhas de ZnO sintetizadas por Al-Hazmi et al (2013) apresentaram uma energia de bandgap menor que 3,40 eV, que é o observado na literatura. O autor aponta que a diferença de energia é devido a formação de imperfeições localizadas na banda proibida das nanopartículas, sugerindo que a alteração na E_g é devido à transições eletrônicas entre a camada de valência e o nível de energia das imperfeições, ao invés da transição entre banda de valência e a banda de condução (AL-HAZMI et al., 2013).

Al Abri et al (2019) atribuem a diminuição de E_g à presença do orbital 4f dos íons de Ce, permitindo a transferência de carga entre a banda de condução do ZnO e o orbital 4f dos íons Ce (AL ABRI et al., 2019). A diminuição da energia de gap também pode estar relacionada com a criação de níveis intermediários opticamente ativos devido a presença dos íons Ce^{3+} na estrutura do ZnO (PANDEY; KURCHANIA; HAQUE, 2015).

Dessa maneira, a diminuição do bandgap com o aumento do teor de Ce apresentado no gráfico 3, pode ser devido a criação de níveis intermediários na estrutura eletrônica do ZnO por processos de transferência de carga do orbital 4f do Ce^{4+} para a banda de condução, assim como pela presença de íons Ce^{3+} inseridos na estrutura do ZnO. Estes fenômenos são suprimidos nas amostras a partir de 2% de Ce devido a formação da fase secundária de CeO_2 , evidenciada no gráfico 1, resultando numa menor disponibilidade de íons Ce^{4+}/Ce^{3+} inseridos na estrutura do ZnO.

5.4 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

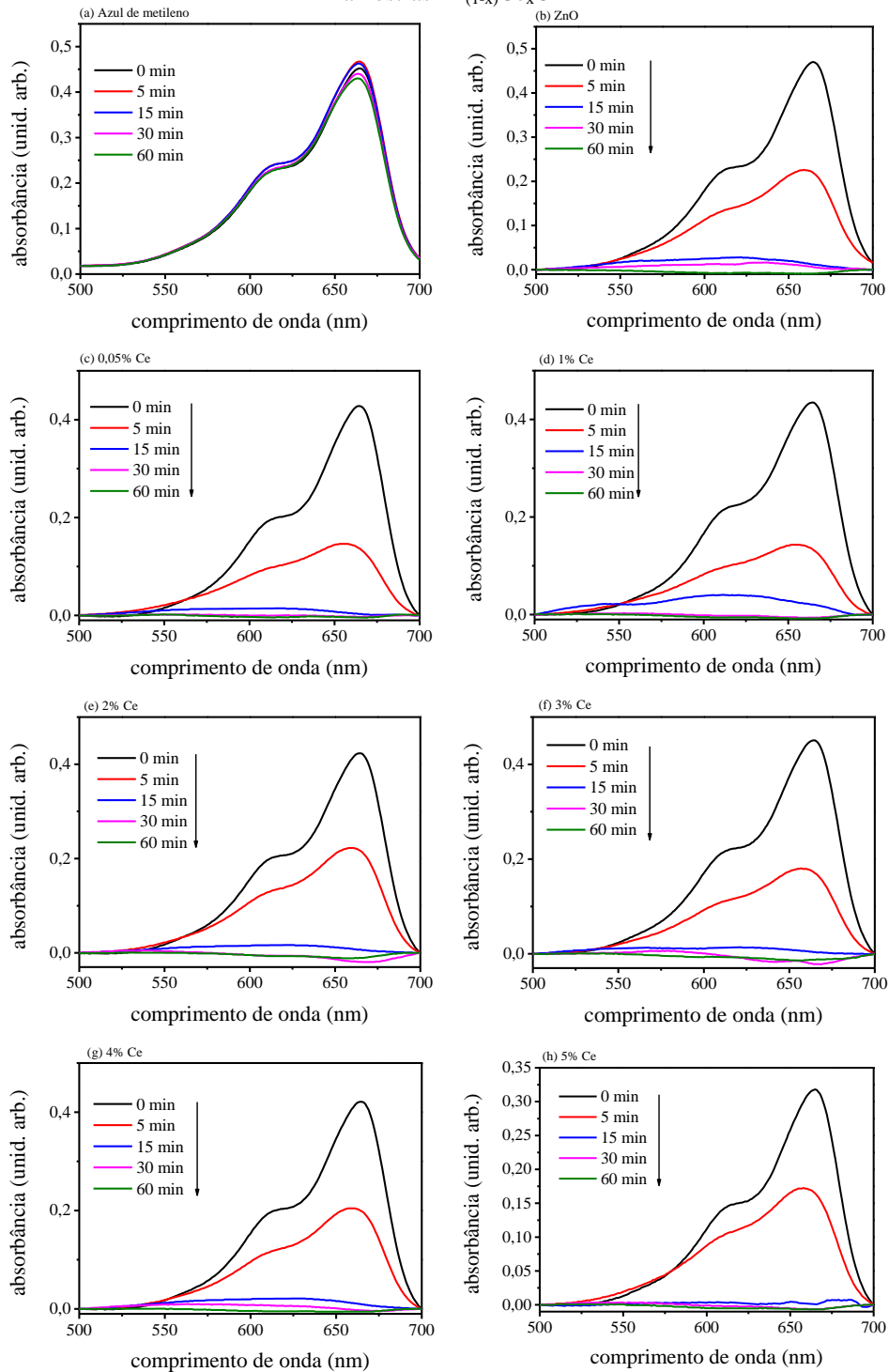
A fim de avaliar o potencial de aplicação das amostras no tratamento de efluentes têxteis, ensaios de fotocatalise foram realizados utilizando como corante padrão o azul de metileno. O gráfico 5 apresenta o progresso da degradação fotocatalítica do corante azul de metileno sob iluminação UV, para as amostras de $Zn_{(1-x)}Ce_xO$.

Foi verificado que o processo de autodegradação do AM sob iluminação UV sem a presença do fotocatalisador é insignificante. Também é observada uma diminuição contínua do pico em 664 nm, referente à absorção máxima do azul de metileno, para todas as amostras, indicando que o corante sofre um processo de degradação quando iluminado com radiação UV na presença das amostras de $Zn_{(1-x)}Ce_xO$.

É observado um decaimento acentuado da banda no comprimento de onda 664nm no tempo de 5 min, chegando ao nível de descoloração total no tempo de 30 min, o que demonstra que quanto maior o tempo de exposição maior será a degradação do corante.

Outro indício da eficiência do fotocatalisador é o progressivo deslocamento desta banda para comprimento de ondas menores, sendo esse fenômeno relacionado à formação de produtos derivados do corante no decorrer do processo de fotocatalise (SANTOS, 2017).




































Gráfico 5 – Comportamento das bandas de degradação fotocatalítica do corante azul de metileno para as amostras $Zn_{(1-x)}Ce_xO$



Fonte: Autor, 2021

O poder descolorante do processo de fotocatalise é alto após 15min, sendo evidente até na observação a olho nu das soluções durante o ensaio de fotocatalise, como mostrado na tabela 2.

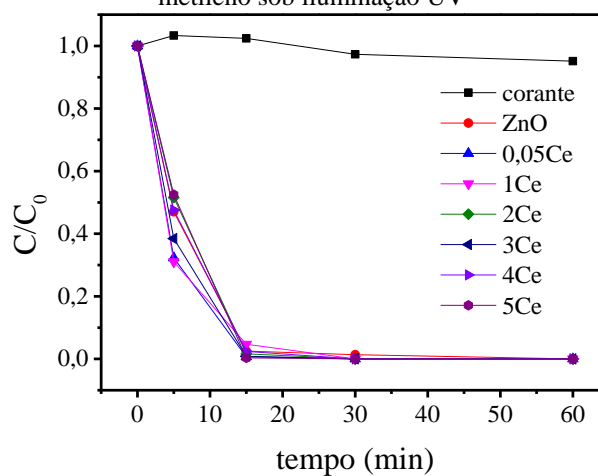
Tabela 2– Imagens das soluções durante o ensaio de fotocatalise

Amostra	0min	5min	15min	30min	60min
ZnO					
0,5% Ce					
1% Ce					
2% Ce					
3% Ce					
4% Ce					
5% Ce					

Fonte: Autor, 2021

O desempenho fotocatalítico das nanopartículas sintetizadas foi obtido a partir da análise dos espectros de absorção das soluções em relação ao pico principal em torno de 664 nm e está apresentado no gráfico 6. .

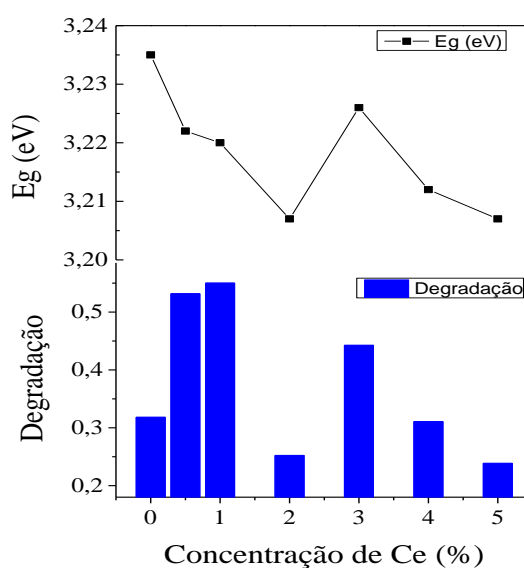
Gráfico 6 – Desempenho fotocatalítico das nanopartículas de $Zn_{(1-x)}Ce_xO$ na degradação do corante azul de metileno sob iluminação UV



Fonte: Autor, 2021

Foi verificado uma variação da eficiência de degradação com o teor de cério, sendo que a escala de eficiência em ordem decrescente é dada por 1% > 0,5% > 3% > ZnO > 4% > 2% > 5% Ce. A fim de elucidar os resultados obtidos, foi realizada uma comparação entre o valor da energia de bandgap das amostras e a degradação das soluções no tempo de 5 min, como apresentado no gráfico 7. De fato, não deixando de considerar parâmetros importantes como morfologia e área superficial que influenciam no comportamento, tanto o bandgap quanto a degradação do corante apresentam comportamento similar em função do teor de dopante.

Gráfico 7 - Degradação do corante no tempo de 5 min e E_g direto das amostras



Fonte: Autor, 2021

Rodríguez-Peña et al (2020) nas suas investigações sobre o efeito da dopagem do cério na estrutura de defeitos do ZnO, utilizou experimentos de fotocatalise do corante degradação do azul de metileno, apresentando 96% de degradação em 80 min para as amostras com menor teor de Ce. Vakili et al.(2019) sintetizaram partículas de ZnO-Ce, onde a amostra de 1% Ce apresentou melhor eficiência catalítica dentre as amostra de 0%, 0,5% e 2% de Ce na degradação do corante Direto azul 15, e explica que um dos motivos podem incluir a redução na energia do *bandgap* das nanopartículas.

Ahmed et al (2015) sintetizaram nanopós de ZnO dopados com cério, e explicam que a presença de íons de cério na superfície do ZnO pode acelerar o transporte de elétrons foto-gerados para moléculas de oxigênio dissolvidas. Como consequência, o processo de recombinação de portadores foto-gerados é suprimido favorecendo o aumento na eficiência da foto-oxidação.

Li et al.,(2005) com base nas suas análises de fotoluminescência, comprovam que a dopagem com Ce pode acelerar a eficiência de separação de portadores de carga, explicando que o nível 4f dos íons de Ce atuam de forma essencial na transferência de carga interfacial e a eliminação ou recombinação elétron-buraco. Outro ponto importante é que os íons Ce podem atuar como um eliminador de elétrons. Os autores enfatizam que Ce influencia fortemente nas propriedades ópticas e estruturais do material, provocando uma redução significativa no bandgap, originando novos estados devido ao nível de dopagem e a existência de vacâncias de oxigênio (DJAJA; SALEH, 2013).

Faisal et al.(2013) ao sintetizar nanobastões de ZnO dopados com cério nas concentrações de 0,1%, 0,25%, 0,5%, 3% e 5%; a amostra de 0,5%Ce demonstrou maior atividade fotocatalítica ao corante azul de metileno. Estes conseguiram cerca de 98,2% de degradação do corante em um tempo de 90 min na exposição à luz ultravioleta. Os autores atribuem a eficiência na separação de carga e a rápida geração de par elétron-buraco devido ao menor valor de *band gap*. Dentre as explicações para esse efeito, está a criação da barreira Schottky na interface do ZnO ao dopar o óxido com íons Ce, o que resulta em uma canalização eficiente de elétrons do volume do ZnO para a interface recém-formada, assim, o Ce pode atuar suprimindo a recombinação do par elétron-buraco (e^- / h^+), aumentando a geração de radicais $\bullet OH$ devido ao aumento no número de buracos (h^+) devido uma menor taxa de recombinação. Também supondo um contato Schottky entre os íons Ce e a rede ZnO, forneceria um local ideal para a redução de moléculas de O_2 dissolvidas através dos elétrons foto gerados.

5.4.1 Mecanismo de degradação do azul de metileno

O possível mecanismo proposto pela literatura para o processo de fotocatalise utilizando ZnO para degradação do corante azul de metileno descreve que: sob a irradiação de fótons com energia $h\nu$ que coincide ou excede a energia do gap do semiconductor, assim os elétrons são excitados oriundos da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) do ZnO produzindo buracos na banda de valência (h^+)(DU et al., 2011), de acordo com a reação 17.

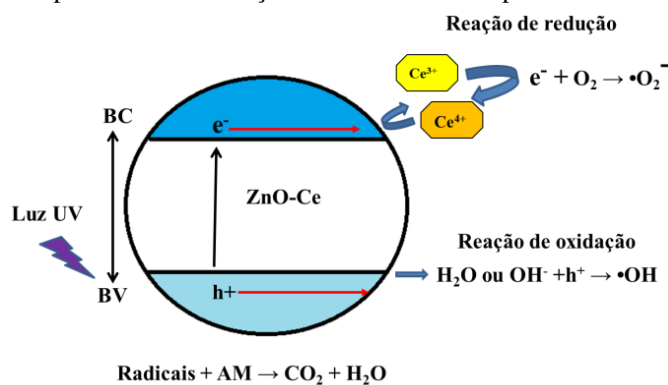


Para as amostras dopadas com Ce, os íons Ce^{4+} incorporados na rede do ZnO podem absorver os elétrons fotoexcitados na BC e são reduzidos em íons Ce^{3+} , e os mesmos são

oxidados na presença de moléculas de O_2 adsorvidas na superfície do ZnO o qual produzem o radical superóxido ($\bullet O_2^-$). Esse processo de aprisionamento contínuo funciona na superfície do ZnO dopado e inibe a recombinação (e^-/h^+), ou seja, a presença de Ce^{4+} na superfície da nanoestrutura pode atuar como eliminador de elétrons (DJAJA; SALEH, 2013; RODRÍGUEZ-PEÑA et al., 2020). Este processo está representado pelas reações 18 e 19 (SIN et al., 2015), e esquematizado na figura 9.



Figura 9 – Esquema representativo da reação de fotocatalise nas partículas do sistema $Zn_{(1-x)}Ce_xO$



Fonte: adaptado de Rodríguez-Peña et al. (2020)

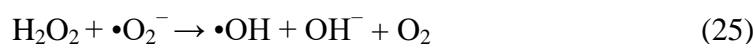
No caso de amostras não dopadas, h^+ gerados na BV são fortes oxidantes, bem como os elétrons da banda de condução são bons redutores. Nesse processo, alguns elétrons podem ser recombinados (e^-/h^+), enquanto o restante dos buracos podem oxidar moléculas de H_2O e OH^- e produzir radicais hidroxilas ativos (DU et al., 2011; KAZEMINEZHAD; SADOLLAHKHANI, 2016). Estes processos são representados pelas reações 20 e 21.



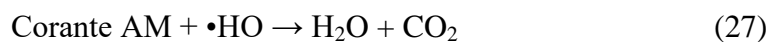
Simultaneamente, na superfície do óxido as moléculas de oxigênio podem ser reduzidas como um receptor de elétrons formando dois outros radicais altamente ativos, superóxido ($\bullet O_2^-$) e peróxido de hidrogênio ($\bullet HO_2$) (DU et al., 2011; KAZEMINEZHAD; SADOLLAHKHANI, 2016), de acordo com as reações 22 e 23.



Radicais $\bullet OH$ podem também serem gerados por meio das seguintes reações (24 a 26) (DU et al., 2011; JIA et al., 2018; KAZEMINEZHAD; SADOLLAHKHANI, 2016).



Somadas a essas reações, as vacâncias de oxigênio podem ser doadoras de elétrons e fornecer elétrons extras para BC do ZnO e produzir mais radicais livres $\bullet OH$. Dessa forma Du et al (2011) defendem que a existência da predominância de $\bullet OH$ ativos, e sozinhos são oxidantes extremamente fortes para a mineralização de corante azul de metileno. A reação direta foi sumarizada na reação 27 (LI et al., 2014; PUDUKUDY; HETIEQA; YAAKOB, 2014; RIAZ et al., 2019).



A via da fotogração detalhada e os produtos finais não foram determinados neste trabalho, mas a literatura relata a formação de compostos intermediários (CHIANG; LIN, 2013; DU et al., 2011; JIA et al., 2018; KAZEMINEZHAD; SADOLLAHKHANI, 2016) e a produção de H_2O , CO_2 , SO_4^{2-} , NH_4^+ e NO_3^- como produto final na degradação do AM por outro semiconductor de óxido metálico (DU et al., 2011; HOUAS, 2001).

6 CONCLUSÃO

De modo geral, neste trabalho foi possível obter nanopartículas de $Zn_{(1-x)}Ce_xO$ ($x = 0, 0,005, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,05$) utilizando o método hidrotérmico assistido por micro-ondas.

Em relação as caracterizações das amostras, as imagens de MEV mostraram que as amostras são formadas por nanoplacas que têm seu tamanho influenciado pelo teor de Ce na matriz de ZnO. Medidas de DRX confirmaram a presença de ZnO na estrutura cristalina Wurtzita para todas as amostras, sendo que as amostras a partir de 2% de Ce apresentam fase secundária referente ao CeO_2 cúbico. Espectros de reflectância difusa na região do UV-visível revelaram que o teor de íons de Ce influenciam diretamente na energia de bandgap das nanopartículas.

Os ensaios de fotocatalise para degradação do corante azul de metileno mostraram que todas as amostras conseguiram degradar o corante proposto em um curto espaço de tempo, sendo que o corante foi degradado em 50% em apenas 5 min e após 15 min foi atingida a degradação total do corante. Foi verificado também que a introdução dos íons de cério na rede cristalina do ZnO que favoreceu a criação de um band gap ideal para a transferência de elétrons da banda de valência para a banda de condução, minimizando assim o processo de recombinação do par e^-/h^+ , e aumentando a produção de radicais que favorecem a degradação de compostos orgânicos como o corante.

Por fim, as nanopartículas de $Zn_{(1-x)}Ce_xO$ apresentam um grande potencial de aplicação como fotocatalisadores utilizados em processos oxidativos avançados para tratamento de efluentes, além de ser um material com baixo potencial poluidor durante a sua obtenção.

7 CONTEXTUALIZAÇÃO HISTÓRICA E PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho foi desenvolvido entre agosto de 2019 e julho de 2021, período este que foi assolado pela pandemia mundial de COVID-19. Dessa maneira, não foi possível realizar a principal inovação deste trabalho que seria o teste dos fotocatalisadores em efluentes reais da indústria têxtil. A partir deste contexto, poder traçar uma linha para trabalhos futuros:

- ✓ Realizar testes fotocatalíticos com outros corantes disponíveis no mercado e efluentes reais da indústria têxtil;
- ✓ A avaliação do processo de adsorção das nanopartículas;
- ✓ Testes de fotocátalise com as nanopartículas sob luz solar;
- ✓ Identificar os subprodutos da fotocátalise do azul de metileno.

REFERÊNCIAS

- AHMAD, M. et al. Enhanced photocatalytic activity of Ce-doped ZnO nanopowders synthesized by combustion method. **Journal of Rare Earths**, v. 33, n. 3, p. 255–262, mar. 2015. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/s1002-0721\(14\)60412-9](http://dx.doi.org/10.1016/s1002-0721(14)60412-9) Acesso em: 9 de abr. de 2021
- AHMED BASHA, C. et al. Electrochemical degradation of specialty chemical industry effluent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, n. 1–3, p. 154–164, 15 abr. 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.131> Acessado em: 19 mar. de 2021.
- AHSON, R. et al. Effect of Structure Modifying Agents on the Structural, Morphological and Optical Features of Hydrothermally Grown ZnO. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 20, n. 5, p. 3265–3273, 1 maio 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2020.17389> Acesso em: 23 de jan de 2021.
- AL ABRI, R. et al. Nanostructured cerium-doped ZnO for photocatalytic degradation of pharmaceuticals in aqueous solution. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 384, p. 112065, nov. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112065> Acesso em: 30 de mai. 2021.
- AL-GHAMDI, A. A. et al. A novel synthesis and optical properties of cuprous oxide nano octahedrons via microwave hydrothermal route. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 63, n. 1, p. 187–193, jul. 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s10971-012-2784-9> Acesso em: 05 de fev. de 2021.
- AL-HAZMI, F. et al. Facile green synthesis, optical and photocatalytic properties of zinc oxide nanosheets via microwave assisted hydrothermal technique. **Journal of Electroceramics**, v. 31, n. 3–4, p. 324–330, dez. 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s10832-013-9846-4> Acesso em: 23 de jan 2021.
- ALKAIM, A. F. et al. Effect of pH on Adsorption and Photocatalytic Degradation Efficiency of Different Catalysts on Removal of Methylene Blue. **Asian Journal of Chemistry**, v. 26, n. 24, p. 8445–8448, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14233/ajchem.2014.17908> Acesso em: 23 de jun 2021.
- ALLÈGRE, C. et al. Treatment and reuse of reactive dyeing effluents. **Journal of Membrane Science**, v. 269, n. 1–2, p. 15–34, fev. 2006. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738805004709> Acesso em: 14 de abr. de 2021.
- ALMEIDA, E. et al. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 818–824, out. 2004. Disponível em: <https://sci-hub.st/10.1590/S0100-40422004000500023> Acesso em: 09 de abr. 2021.
- ALMEIDA, T. S. **Remoção de azul de metileno utilizando um composto magnético**. Dissertação -Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia—Rio de Janeiro: INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA, 2016. Disponível em:

http://www.ime.eb.mil.br/arquivos/teses/se4/cm/Dissertacao_Thais_Sousa_Almeida.pdf
Acesso em: 14 de jun de 2021

ANDRADE, J. DE L. **Síntese, Caracterização e Atividade Fotocatalítica de Óxidos Nanoestruturados Puros e Dopados de Zinco e Alumínio**. Dissertação (mestrado em Química)-Programa de Pós-graduação em Química—Maringá: Universidade Estadual de Maringá, 2016. Disponível em: <http://repositorio.uem.br:8080/jspui/handle/1/5867> Acesso em: 23 de abr. de 2021.

ANDRADE NETO, N. F. et al. Enhanced Photocatalytic Properties of Zinc-Doped CuO Decorated with Silver Obtained by Microwave-Assisted Hydrothermal Method: Statistical Factorial Design. **Journal of Electronic Materials**, v. 48, n. 8, p. 4840–4849, ago. 2019. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s11664-019-07267-7> Acesso em: 01 de jan. de 2021.

ANJU CHANU, L. et al. Effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of Methylene blue dye solution using manganese doped ZnO nanoparticles. **Results in Physics**, v. 12, p. 1230–1237, mar. 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2211379718331966> Acesso em: 04 de jan de 2021.

ARAÚJO, A. P. B. et al. **AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO POR MEMBRANA NA REMOÇÃO DE ARSÊNIO E SULFATO DE EFLUENTE DE MINERAÇÃO DE OURO**. Blucher Chemical Engineering Proceedings. **Anais...** In: XIII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA. Uberlândia: Editora Blucher, ago. 2019. Disponível em: <http://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/30856>. Acesso em: 9 abr. 2021

ARAUJO, V. D. DE. **Síntese e caracterização de nanopartículas de Ce(1-x)CuxO2 e Ce(1-y)CoyO2: obtenção de hidrogênio através da reforma a vapor de etanol e oxidação preferencial de monóxido de carbono**. Doutorado em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais—São Carlos: Universidade de São Paulo, 17 jul. 2013. Disponível em <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18158/tde-28112013-100629> Acesso em: 04 de abr. de 2021.

ARAÚJO, K. S. et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 11, n. 2, 2006. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/ambiagua/a/XjBbHvfYf4bXbDxYnX3xR3r/?lang=pt> Acesso em: 23 de jan. de 2021.

ARUL MARY, J. et al. Simple microwave assisted solution combustion synthesis of cerium and nickel doped ZnO nanostructures: Effects on structural, morphological, optical, and magnetic properties. **Superlattices and Microstructures**, v. 76, p. 174–185, dez. 2014. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S074960361400367X> Acesso em: 23 de jan. de 2021.

ASHFOLD, M. N. R. et al. The kinetics of the hydrothermal growth of ZnO nanostructures. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 24, p. 8679–8683, out. 2007. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2007.03.122> Acesso em: 23 de jan de 2021

- AVCI, B.; CAGLAR, Y.; CAGLAR, M. Controlling of surface morphology of ZnO nanopowders via precursor material and Al doping. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 99, p. 149–158, ago. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.04.028> Acesso em: 23 de jan 2021.
- BAEISSA, E. Photocatalytic degradation of methylene blue dye under visible light irradiation using In/ZnO nanocomposite. **Frontiers in Nanoscience and Nanotechnology**, v. 2, n. 5, 2016. Disponível em: <https://oatext.com/Photocatalytic-degradation-of-methylene-blue-dye-under-visible-light-irradiation-using-InZnO-nanocomposite.php> Acesso em: 04 de jun. de 2021.
- BAGHERI, S. Facile synthesis of nano-sized ZnO by direct precipitation method. **Scholars Research Library**, v. 5, n. 3, p. 7, 2013. Disponível em: <https://www.derpharmachemica.com/pharma-chemica/facile-synthesis-of-nanosized-zno-by-direct-precipitation-method.pdf> Acesso em: 23 de jan de 2021.
- BALAKUMARA, R.; SATHYA, K.; SARAVANATHAMIZHAN, R. Decolorization of Methylene Blue Dye Using Sonocatalytic Followed by Photocatalytic Process. **Water Conservation Science and Engineering**, v. 1, n. 3, p. 161–166, out. 2016. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s41101-016-0010-2> Acesso em: 06 de jun. de 2021.
- BANAT, I. M. et al. Microbial decolorization of textile-dyecontaining effluents: A review. **Bioresource Technology**, v. 58, n. 3, p. 217–227, dez. 1996. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852496001137> Acesso em: 10 de abr. de 2021.
- BARBOZA, A. C. R. N. et al. Aquecimento em forno de microondas / desenvolvimento de alguns conceitos fundamentais. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 901–904, dez. 2001. Disponível em: <https://www.ingentaconnect.com/content/10.1166/jnn.2020.17389> Acesso em: 01 de fev. de 2021.
- BILECKA, I. et al. Microwave-Assisted Nonaqueous Sol–Gel Chemistry for Highly Concentrated ZnO-Based Magnetic Semiconductor Nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 5, p. 1484–1495, 10 fev. 2011. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s10971-019-05114-z> Acesso em: 23 de jan. de 2021.
- BILECKA, I.; NIEDERBERGER, M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. **Nanoscale**, v. 2, n. 8, p. 1358, 2010. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b9nr00377k> Acesso em: 23 de jan. de 2021.
- BORTOLINI, B. L. **Síntese e caracterização de óxido de zinco nanoparticulado, preparado via método sol- gel, aplicado como catalisador na degradação de cloridrato de ciprofloxacino**. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais)—Toledo – PR: UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ Unioeste PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS - PPGCA, 2017. Disponível em: <http://tede.unioeste.br/handle/tede/3091> Acesso em: 23 de mai. de 2021.
- BRITO, N. N.; SILVA, V. B. MIRINHO. PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO E SUA APLICAÇÃO AMBIENTAL. **REEC - Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 3, n. 1, 23 abr. 2012. Disponível em: <http://www.revistas.ufg.br/index.php/reec/article/view/17000> Acesso em: 23 de mai. de 2021.

BROADBENT, A. D. **Basic principles of textile coloration**. Bradford, West Yorkshire: Society of Dyers and Colourists, 2001. Disponível em: <http://182.160.97.198:8080/xmlui/bitstream/handle/123456789/1125/1.%20Introductory%20pages.pdf?sequence=1> Acesso em: 23 de mai. de 2021

BYZYNSKI, G. et al. High-performance ultraviolet-visible driven ZnO morphologies photocatalyst obtained by microwave-assisted hydrothermal method. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 353, p. 358–367, fev. 2018. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1010603017308249> Acesso em: 19 de jan. de 2021.

CAGLAR, Y. et al. Magnesium-doped zinc oxide nanorod–nanotube semiconductor/p-silicon heterojunction diodes. **Applied Physics A**, v. 122, n. 8, p. 733, ago. 2016. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s00339-016-0251-0> Acesso em: 16 de jun. de 2021.

CAGLAR, Y.; GORGUN, K.; AKSOY, S. Effect of deposition parameters on the structural properties of ZnO nanopowders prepared by microwave-assisted hydrothermal synthesis. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 138, p. 617–622, mar. 2015.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering: an introduction**. 8th ed ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2010.

CARVALHO, R. G. et al. Preparation and photocatalytic properties of hexagonal-shaped ZnO:Sm³⁺ by microwave-assisted hydrothermal method. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 11, p. 7943–7950, jun. 2017. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s10854-017-6496-3> Acesso em: 23 de mai. de 2021.

CERVANTES-LÓPEZ, J. L. et al. Photoluminescence on cerium-doped ZnO nanorods produced under sequential atomic layer deposition–hydrothermal processes. **Applied Physics A**, v. 123, n. 1, p. 86, jan. 2017. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s00339-016-0722-3> Acesso em: 23 de mai. de 2021.

CHAKRABARTI, S.; DUTTA, B. Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 112, n. 3, p. 269–278, 30 ago. 2004. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389404002584> Acesso em: 14 de abr. de 2021.

CHEKIR, N. et al. Photocatalytic degradation of methylene blue in aqueous suspensions using TiO₂ and ZnO. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 13, p. 6141–6147, 15 mar. 2016. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/19443994.2015.1060533> Acesso em: 04 de jun. de 2021.

CHEN, Y. et al. Hydrothermal synthesis of hexagonal ZnO clusters. **Materials Letters**, v. 61, n. 22, p. 4438–4441, set. 2007. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X07001553> Acesso em: 23 de mai. de 2021.

CHIANG, Y.-J.; LIN, C.-C. Photocatalytic decolorization of methylene blue in aqueous solutions using coupled ZnO/SnO₂ photocatalysts. **Powder Technology**, v. 246, p. 137–143,

set. 2013. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032591013003136>
Acesso em: 23 de mai. de 2021.

CHO, S.; JUNG, S.-H.; LEE, K.-H. Morphology-Controlled Growth of ZnO Nanostructures Using Microwave Irradiation: from Basic to Complex Structures. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 33, p. 12769–12776, ago. 2008.

CLARK, E.; SUTTON, WILLARD H. MICROWAVE PROCESSING OF MATERIALS. **Annu. Rev. Mater. Sci**, p. 34, 1996. Disponível em:
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp803783s> Acesso em: 23 de jan. de 2021.

CONNER, WM. C.; TOMPSETT, G. A. How Could and Do Microwaves Influence Chemistry at Interfaces? **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, n. 7, p. 2110–2118, fev. 2008. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp0775247> Acesso em: 20 de jan. de 2021.

CRESPILHO, F. N.; SANTANA, C. G.; REZENDE, M. O. O. Tratamento de efluente da indústria de processamento de coco utilizando eletroflotação. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 387–392, jun. 2004. Disponível em:
http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422004000300005&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt Acesso em: 23 de mai. de 2021.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 9, p. 1061–1085, jun. 2006. Disponível em:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852405002452> Acesso em: 23 de abr. de 2021.

DA SILVA, C. G.; FARIA, J. L. Photochemical and photocatalytic degradation of an azo dye in aqueous solution by UV irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 155, n. 1–3, p. 133–143, fev. 2003. Disponível em:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S101060300200374X> Acesso em: 14 de abr. de 2021.

DANESHVAR, N.; SALARI, D.; KHATAEE, A. R. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 162, n. 2–3, p. 317–322, mar. 2004. Disponível em:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1010603003003782> Acesso em: 14 de abr. de 2021.

DE AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. DE F. P. M. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Eng Sanit Ambient**, v. 14, n. 4, p. 8, 2009. Disponível em:
<https://www.scielo.br/j/esa/a/YTSrMMkh4hzBD6tcbn7sV5k/?lang=pt&format=pdf> Acesso em: 19 de jun. de 2021.

DJAJA, N. F.; SALEH, R. Characteristics and Photocatalytic Activities of Ce-Doped ZnO Nanoparticles. **Materials Sciences and Applications**, v. 04, n. 02, p. 145–152, 2013. Disponível em: <http://www.scirp.org/journal/doi.aspx?DOI=10.4236/msa.2013.42017> Acesso em: 13 de abr. de 2021.

DJURIŠIĆ, A. B.; LEUNG, Y. H. Optical Properties of ZnO Nanostructures. **Small**, v. 2, n. 8–9, p. 944–961, ago. 2006. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/sml.200600134> Acesso em: 14 de abr. de 2021.

DU, P. F. et al. High-Efficiency Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Using Electrospun ZnO Nanofibers as Catalyst. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 11, n. 9, p. 7723–7728, 1 set. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1166/jnn.2011.4733> Acesso em: 14 de abr. de 2021.

ELKHIDIR SULIMAN, A.; TANG, Y.; XU, L. Preparation of ZnO nanoparticles and nanosheets and their application to dye-sensitized solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 91, n. 18, p. 1658–1662, nov. 2007. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024807002073> Acesso em: 15 de jun. de 2021.

FAISAL, M. et al. Highly efficient photocatalyst based on Ce doped ZnO nanorods: Controllable synthesis and enhanced photocatalytic activity. **Chemical Engineering Journal**, v. 229, p. 225–233, ago. 2013.

FANG, M.; LIU, Z. W. Structure and properties variations in Zn_{1-x}Co_xO nanorods prepared by microwave-assisted hydrothermal method. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 57, p. 233–238, jan. 2017. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S138589471300764X> Acesso em: 30 de mai. de 2021.

FENG, J.-J. et al. Mannite supported hydrothermal synthesis of hollow flower-like ZnO structures for photocatalytic applications. **CrystEngComm**, v. 13, n. 12, p. 4202, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C1CE05090G> Acesso em: 30 de mai. de 2021.

FLOR, J. **Óxido de zinco modificado para utilização em protetores solares**. Tese (doutorado em Química)—Araraquara -SP: Universidade Estadual Paulista - Instituto de Química, 2007. Disponível em: <http://livros01.livrosgratis.com.br/cp053060.pdf> Acesso em: 12 de jun. de 2021.

FONSECA, A. F. V. DA. **Otimização da síntese de nanobastões de zno e inserção de íons Eu³⁺ para aplicação em células solares sensibilizadas por corantes**. Dissertação (mestrado em Química)—São João del-Rei -MG: Universidade Federal de São Joao del-Rei, 2018. Disponível em: <https://www.ufsj.edu.br/portal2-repositorio/File/ppgmq/DISSERTACOES%20E%20TESES/DISSERTACAO%20FINAL%20COMPLETA%20-%20ANDRE%20FONSECA.pdf> Acesso em: 12 de jun. de 2021

GALINDO, C.; JACQUES, P.; KALT, A. Photooxidation of the phenylazonaphthol AO20 on TiO₂: kinetic and mechanistic investigations. **Chemosphere**, v. 45, n. 6–7, p. 997–1005, nov. 2001. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653501001187> Acesso em: 14 de abr. de 2021

GAO, F.; LU, Q.; KOMARNENI, S. Fast Synthesis of Cerium Oxide Nanoparticles and Nanorods. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 6, n. 12, p. 3812–3819, 1 dez. 2006. Disponível em: <http://openurl.ingenta.com/content/xref?genre=article&issn=1533-4880&volume=6&issue=12&spage=3812> Acesso em: 05 de mai. de 2021

GEORGEKUTTY, R.; SEERY, M. K.; PILLAI, S. C. A Highly Efficient Ag-ZnO Photocatalyst: Synthesis, Properties, and Mechanism. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 35, p. 13563–13570, 4 set. 2008. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp802729a> Acesso em: 05 de fev. de 2021

GOPAL RAM, S. D.; ANBU KULANDAINATHAN, M.; RAVI, G. On the study of pH effects in the microwave enhanced rapid synthesis of nano-ZnO. **Applied Physics A**, v. 99, n. 1, p. 197–203, abr. 2010. Disponível em: http://krc.cecricri.res.in/ro_2010/2010-051.pdf Acesso em: 05 de fev. de 2021

GOPINATHAN, E. et al. Optical, surface analysis and antibacterial activity of ZnO–CuO doped cerium oxide nanoparticles. **Optik**, v. 126, n. 24, p. 5830–5835, dez. 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijleo.2015.09.014> Acesso em: 01 de mai. de 2021

GOUVÊA, C. A. K. et al. Semiconductor-assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution. **Chemosphere**, v. 40, n. 4, p. 433–440, fev. 2000. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653599003136> Acesso em: 14 de abr. de 2021

GUALBERTO, J. C. D. S. **Síntese e caracterização de ZnO pelo método de pechini para aplicação em fotocatalise**. Dissertação (mestrado Ciências e Engenharia de Materiais)—Manaus - AM: UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS FACULDADE DE TECNOLOGIA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DOS MATERIAI, 2018. Disponível em: <https://tede.ufam.edu.br/handle/tede/6218> Acesso em: 05 de mai. de 2021

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71–78, fev. 2000. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422000000100013&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt Acesso em: 14 de abr. de 2021.

GUIMARÃES, L. B. et al. **Potencial de aproveitamento da energia solar para aquecimento de agua nas lavanderias industriais do apl de confecções do Agreste de Pernambuco**. In: VII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENERGIA SOLAR. Gramado, RS, 2018. Disponível em: <https://anaiscbens.emnuvens.com.br/cbens/article/view/457/457> Acesso em: 10 abr. 2021

GUO, M. Y. et al. Effect of Native Defects on Photocatalytic Properties of ZnO. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 22, p. 11095–11101, 9 jun. 2011. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp200926u> Acesso em: 30 de mar. de 2021

HERMÍNIO, D. F. **Desenvolvimento de óxido de zinco nanoestruturado para uso em protetor solar**. mestrado em Ciências Farmacêuticas—Recife PE: Universidade Federal de Pernambuco - Centro de Ciências da Saúde Departamento de Ciências Farmacêuticas Programa de Pós-Graduação Em Ciências Farmacêuticas, 2012. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/10190#:~:text=RI%20UFPE%3A%20Desenvolvimento%20de%20%20C3%B3xido,para%20uso%20em%20protetor%20solar&text=Abstract%3A,functionando%20como%20um%20filtro%20f%C3%ADsico> Acesso em: 15 de jun. de 2021

HEZAM, A. et al. The correlation among morphology, oxygen vacancies and properties of ZnO nanoflowers. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 29, n. 16, p. 13551–13560, ago. 2018. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s10854-018-9483-4> Acesso em: 12 de jun. de 2021

HOUAS, A. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 31, n. 2, p. 145–157, 4 maio 2001. Disponível em: http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/12192/1/PG_COENQ_2018_2_09.pdf Acesso em: 12 de jun. de 2021

HUANG, X. H. et al. Mesoporous ZnO nanosheets for lithium ion batteries. **Materials Letters**, v. 122, p. 82–85, maio 2014. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X14002249> Acesso em: 15 de jun. de 2021

HUI, A.; LIU, J.; MA, J. Synthesis and morphology-dependent antimicrobial activity of cerium doped flower-shaped ZnO crystallites under visible light irradiation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 506, p. 519–525, out. 2016. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927775716305350> Acesso em: 20 de jan. de 2021

JANDAGHI, N. et al. One-pot synthesis of cerium doped 3D ZnO nano-flowers modified on glassy carbon electrode as portable electro-chemical sensing platform for sensitive detection of methotrexate as an anticancer drug. **Synthetic Metals**, v. 256, p. 116119, out. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2019.116119> Acesso em: 12 de jun. de 2021

JESUDOSS, S. K. et al. Effects of Ba doping on structural, morphological, optical, and photocatalytic properties of self-assembled ZnO nanospheres. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 18, n. 3, p. 729–741, mar. 2016. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037967791930339X> Acesso em: 30 de mai. de 2021.

JIA, P. et al. Synthesis, characterization and photocatalytic property of novel ZnO/bone char composite. **Materials Research Bulletin**, v. 102, p. 45–50, jun. 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.02.018> Acesso em: 30 de mai. de 2021.

JIANZHONG, M. et al. Morphology-photocatalytic properties-growth mechanism for ZnO nanostructures via microwave-assisted hydrothermal synthesis. **Crystal Research and Technology**, v. 48, n. 4, p. 251–260, abr. 2013. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/crat.201300026> Acesso em: 20 de jna. de 2021.

KARUNAKARAN, C.; GOMATHISANKAR, P.; MANIKANDAN, G. Preparation and characterization of antimicrobial Ce-doped ZnO nanoparticles for photocatalytic detoxification of cyanide. **Materials Chemistry and Physics**, v. 123, n. 2–3, p. 585–594, out. 2010. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058410003871> Acesso em: 05 de fev. de 2021

KAZEMINEZHAD, I.; SADOLLAHKHANI, A. Influence of pH on the photocatalytic activity of ZnO nanoparticles. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v.

27, n. 5, p. 4206–4215, maio 2016. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s10854-016-4284-0> Acesso em: 04 de jun. de 2021

KEYSON, D. et al. Domestic microwave oven adapted for fast heat treatment of Ba_{0.5}Sr_{0.5}(Ti_{0.8}Sn_{0.2})O₃ powders. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 189, n. 1–3, p. 316–319, jul. 2007. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092401360700091X> Acesso em: 22 de abr. de 2021

KHAKSAR, M.; AMINI, M.; BOGHAELI, D. M. Efficient and green oxidative degradation of methylene blue using Mn-doped ZnO nanoparticles (Zn_{1-x}Mn_xO). **Journal of Experimental Nanoscience**, v. 10, n. 16, p. 1256–1268, 2 nov. 2015. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/17458080.2014.998300?needAccess=true> Acesso em: 12 de jun. de 2021

KHOLLAM, Y. B. et al. Microwave-hydrothermal synthesis of equi-axed and submicron-sized BaTiO₃ powders. **Materials Chemistry and Physics**, v. 71, n. 3, p. 304–308, set. 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(01\)00286-3](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(01)00286-3) Acesso em: 12 de jun. de 2021

KIOMARSIPOUR, N. et al. Evaluation of shape and size effects on optical properties of ZnO pigment. **Applied Surface Science**, v. 270, p. 33–38, abr. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.11.167> Acesso em: 20 de jan. de 2021

KOMARNENI, S. et al. Microwave-hydrothermal processing for synthesis of electroceramic powders. **Journal of Materials Research**, v. 8, n. 12, p. 3176–3183, dez. 1993. Disponível em: https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0884291400072484/type/journal_article Acesso em: 20 de jan. de 2021

KOMARNENI, S.; RAJHA, R. K.; KATSUKI, H. Microwave-hydrothermal processing of titanium dioxide. **Materials Chemistry and Physics**, v. 61, n. 1, p. 50–54, set. 1999. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058499001133> Acesso em: 22 de abr. de 2021

KUMAR, A. et al. Quaternary magnetic BiOCl/g-C₃N₄/Cu₂O/Fe₃O₄ nano-junction for visible light and solar powered degradation of sulfamethoxazole from aqueous environment. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, p. 462–478, fev. 2018. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c2ce25227a> Acesso em: 20 de jan. de 2021

KUMAR, M. et al. Effect of cerium ions in Ce-Doped ZnO nanostructures on their photocatalytic and picric acid chemical sensing. **Ceramics International**, v. 47, n. 3, p. 3089–3098, fev. 2021. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884220328418> Acesso em: 27 de jan. de 2021

KUNZ, A. et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78–82, fev. 2002. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422002000100014> Acesso em: 27 de jan. de 2021

KUO, W. G. **Decolorizing dye wastewater with fenton's reagent**. p. 6, 1992. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0043135492901927> Acesso em: 12 de jun. de 2021

KURBUS, T.; SLOKAR, Y. M.; LE MARECHAL, A. M. The study of the effects of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphone dye: part II. **Dyes and Pigments**, v. 54, n. 1, p. 67–78, jul. 2002. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0143720802000335> Acesso em: 14 de abr. de 2021

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 2, p. 671–698, 1 mar. 1993. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr00018a003> Acesso em: 16 de abr. de 2021

LI, F. B. et al. Enhanced photocatalytic activity of Ce³⁺-TiO₂ for 2-mercaptobenzothiazole degradation in aqueous suspension for odour control. **Applied Catalysis A: General**, v. 285, n. 1–2, p. 181–189, maio 2005. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X0500147X> Acesso em: 12 de jun. de 2021

LI, H. et al. Visible light active TiO₂-ZnO composite films by cerium and fluorine codoping for photocatalytic decontamination. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 40, p. 310–318, dez. 2015. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369800115004497> Acesso em: 12 de jan. de 2021

LI, S. et al. Effective photocatalytic decolorization of methylene blue utilizing ZnO/rectorite nanocomposite under simulated solar irradiation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 616, p. 227–234, dez. 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.102> Acesso em: 12 de jan. de 2021

LI, W.-J.; SHI, E.-W.; ZHONG, W.-Z. Growth mechanism and growth habit of oxide crystals. **Journal of Crystal Growth**, v. 203, p. 186–196, 1999. Disponível em: <http://www.sic.cas.cn/zt/yzw/lwlb/201905/P020190524499602944834.pdf> Acesso em: 12 de jan. de 2021

LIANG, S. et al. Synthesis of morphology-controlled ZnO microstructures via a microwave-assisted hydrothermal method and their gas-sensing property. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, n. 4, p. 1335–1342, jul. 2014. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1350417714000558> Acesso em: 21 de abr. de 2021

LIANG, X. et al. The contribution of vanadium and titanium on improving methylene blue decolorization through heterogeneous UV-Fenton reaction catalyzed by their co-doped magnetite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 199–200, p. 247–254, jan. 2012. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389411013574> Acesso em: 04 de jun. de 2021

LINDSEY, M. E.; TARR, M. A. Quantitation of hydroxyl radical during Fenton oxidation following a single addition of iron and peroxide. p. 9, 2000. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653501001187> Acesso em: 14 de abr. de 2021

LIU, T. et al. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 90, p. 197–203, fev. 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.10.019> Acesso em: 12 de jun. de 2021

LU, C.-H.; HWANG, W.-J.; GODBOLE, S. V. Microwave-hydrothermal synthesis and photoluminescence characteristics of zinc oxide powders. **Journal of Materials Research**, v. 20, n. 2, p. 464–471, fev. 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1557/JMR.2005.0067> Acesso em: 12 de jun. de 2021

MA, Y. et al. Synthesis of Tetragonal BaTiO₃ by Microwave Heating and Conventional Heating. **Chemistry of Materials**, v. 9, n. 12, p. 3023–3031, dez. 1997. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm970371n> Acesso em: 12 de abr. de 2021

MAHMOODI, N. M.; ARAMI, M. Bulk phase degradation of Acid Red 14 by nanophotocatalysis using immobilized titanium(IV) oxide nanoparticles. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 182, n. 1, p. 60–66, ago. 2006. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1010603006000323> Acesso em: 12 de jun. de 2021

MARCELINO, D. M. S. **Avaliação da remoção de cor, matéria orgânica e sulfato de efluente têxtil através de reatores biológicos sequenciais**. Dissertação (Engenharia Civil e Ambiental)—Caruaru: Universidade Federal de Pernambuco - UFPE, 2013. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/10479> Acesso em: 12 de jun. de 2021

MESHKO, V. et al. Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite. **Water Research**, v. 35, n. 14, p. 3357–3366, out. 2001. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135401000562> Acesso em: 12 de jun. de 2021.

MILAO, T. M. et al. Microwave Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Performance of ZnO and M:ZnO Nanostructures (M = V, Fe, Co). **Sci. Adv. Mater.**, p. 7, 2012. Disponível em: <http://www.ingentaconnect.com/content/10.1166/sam.2012.1251> Acesso em: 12 de jun. de 2021.

MISHRA, B. G.; RAO, G. R. Promoting effect of CeO₂ on cyclohexanol conversion over CeO₂--ZnO mixed oxide materials prepared by amorphous citrate process. **Bull Mater Sci**, v. 25, n. 2, p. 155–162, 2002. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/bf02706236> Acesso em: 12 de jun. de 2021.

MOHAJERANI, M. S. et al. Self-assembled zinc oxide nanostructures via a rapid microwave-assisted route. **Journal of Crystal Growth**, v. 310, n. 15, p. 3621–3625, jul. 2008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.04.045> Acesso em: 12 de jun. de 2021.

MOHAMMADI, E. et al. Hierarchical and Complex ZnO Nanostructures by Microwave-Assisted Synthesis: Morphologies, Growth Mechanism and Classification. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 43, n. 6, p. 475–541, 2 nov. 2018a. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1080/10408436.2017.1397501> Acesso em: 12 de jun. de 2021.

MOHAMMADI, E. et al. Hierarchical and Complex ZnO Nanostructures by Microwave-Assisted Synthesis: Morphologies, Growth Mechanism and Classification. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 43, n. 6, p. 475–541, 2 nov. 2018b. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1080/10408436.2017.1397501> Acesso em: 12 de jun. de 2021.

MOHAMMADZADEH KAKHKI, R.; TAYEBEE, R.; AHSANI, F. New and highly efficient Ag doped ZnO visible nano photocatalyst for removing of methylene blue. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 8, p. 5941–5952, abr. 2017. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s10854-016-6268-5> Acesso em: 12 de jun. de 2021

MURPHY, A. B. Modified Kubelka–Munk model for calculation of the reflectance of coatings with optically-rough surfaces. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 39, n. 16, p. 3571–3581, 21 ago. 2006. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653501002843> Acesso em: 14 de abr. de 2021

NAGEL-HASSEMER, M. E. et al. Processo UV/H₂O₂ como pós-tratamento para remoção de cor e polimento final em efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 900–904, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000500007> Acesso em: 14 de abr. de 2021

NANG AN, V. et al. Investigating Methylene Blue Adsorption and Photocatalytic Activity of ZnO/CNC Nanohybrids. **Journal of Nanomaterials**, v. 2020, p. 1–10, 17 mar. 2020. Disponível em: <https://www.hindawi.com/journals/jnm/2020/6185976/> Acesso em: 12 de jun. de 2021

NASCIMENTO, A. **Indústria têxtil prevê crescimento de 8,3% na produção em 2021**. Jornal. Disponível em: <https://www.diariodepernambuco.com.br/noticia/economia/2020/12/industria-textil-preve-crescimento-de-8-3-na-producao-em-2021.html> Acesso em: 9 abr. 2021.

NASCIMENTO, R. F. et al. Processos Oxidativos avançados - Fundamentos e aplicações em matrizes ambientais. **Imprensa Universitária UFC**, 2017. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/32127> Acesso em: 12 de jun. de 2021

NASCIMENTO, U. M. **Preparação, caracterização e testes catalíticos de um fotocatalisador magnético (Fe₃O₄/TiO₂) na degradação de um poluente-modelo: acid blue 9**. Doutorado em Química Analítica—São Carlos: Universidade de São Paulo, 21 fev. 2013. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75132/tde-23042013-112144/> Acesso em: 16 de abr. de 2021

NASR, M. et al. Optical and structural properties of Al₂O₃ doped ZnO nanotubes prepared by ALD and their photocatalytic application. **Surface and Coatings Technology**, v. 343, p. 24–29, jun. 2018. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897217312070> Acesso em: 12 de jun. de 2021

NAVEED UL HAQ, A. et al. Synthesis Approaches of Zinc Oxide Nanoparticles: The Dilemma of Ecotoxicity. **Journal of Nanomaterials**, v. 2017, p. 1–14, 2017. Disponível em: <https://www.hindawi.com/journals/jnm/2017/8510342/> Acesso em: 19 de jan. de 2021

NEPPOLIAN, B. et al. Solar light induced and TiO₂ assisted degradation of textile dye reactive blue 4. **Chemosphere**, v. 46, n. 8, p. 1173–1181, mar. 2002. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653501002843> Acesso em: 14 de abr. de 2021

N'KONOU, K. et al. Effect of barium doping on structural and optical properties of zinc oxide nanoparticles synthesized by microwave hydrothermal method: Effect of barium doping on properties of ZnO nanoparticles. **physica status solidi (b)**, v. 253, n. 2, p. 260–266, fev. 2016.

NORTON, D. P. et al. Charge carrier and spin doping in ZnO thin films. **Thin Solid Films**, v. 496, n. 1, p. 160–168, fev. 2006. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609005014926> Acesso em: 12 de mai. de 2021

OLIVEIRA, J. A. DE. **Obtenção de nanopartículas de ZnO dopado com nitrogênio para a reação fotocatalítica de redução do CO₂**. Dissertação (mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais)—Poços de Caldas - MG: UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS, 2016. Disponível em: <https://bdt.d.unifal-mg.edu.br:8443/handle/tede/1068> Acesso em: 12 de jun. de 2021

OLIVEIRA, J. W. L. DE. **Síntese e caracterização de nanofios de ZnO para aplicações em emissão de campo**. Porto Alegre -RS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul- Instituto de Física Do Programa de Pós-Graduação em Microeletronica, 2010. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/70355> Acesso em: 12 de jun. de 2021

OZDEMIR, O. et al. Comparison of the adsorption characteristics of azo-reactive dyes on mesoporous minerals. **Dyes and Pigments**, v. 62, n. 1, p. 49–60, jul. 2004. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S014372080300233X> Acesso em: 12 de abr. de 2021

ÖZGÜR, Ü. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 4, p. 041301, 15 ago. 2005. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1992666> Acesso em: 12 de jun. de 2021

PACHECO, J. R.; PERALTA-ZAMORA, P. G. Integração de processos físico-químicos e oxidativos avançados para remediação de percolado de aterro sanitário (chorume). **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 9, n. 4, p. 306–311, dez. 2004. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522004000400007&lng=pt&tlng=pt Acesso em: 12 de jun. de 2021

PAN, A. et al. ZnO flowers made up of thin nanosheets and their optical properties. **Journal of Crystal Growth**, v. 282, n. 1–2, p. 165–172, ago. 2005. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022024805005877> Acesso em: 12 de jun. de 2021

PANDA, N. R. et al. Luminescence properties and decay kinetics of nano ZnO powder doped with cerium ions. **Journal of Luminescence**, v. 136, p. 369–377, abr. 2013. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022231312007119> Acesso em: 30 de mai. de 2021

PANDEY, P.; KURCHANIA, R.; HAQUE, F. Z. Structural, diffused reflectance and photoluminescence study of cerium doped ZnO nanoparticles synthesized through simple sol-gel method. **Optik**, v. 126, n. 21, p. 3310–3315, nov. 2015. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0030402615004982> Acesso em: 12 de jan. de 2021

PERALTA, A. H. et al. Tratamento de efluentes de lavagem de veículos por eletrocoagulação e eletroflotação. **Enciclopedia Biosfera, Centro Científico Conhecer**, v. 10, n. 18, p. 3773, 2014. Disponível em: <https://www.conhecer.org.br/enciclop/2014a/ENGENHARIAS/tratamento.pdf> Acesso em: 12 de jun. de 2021

PESSÔA, T. S. **Caracterização e aplicação de biocarvão obtido a partir do endocarpo do açaí para adsorção de corantes têxteis**. Recife PE: UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/33522> Acesso em: 12 de jun. de 2021.

PINTO, R. B. **Remoção do corante têxtil preto de remazol b de soluções aquosas usando adsorventes a base de casca de pinhão**. Dissertação (mestrado em Química)—Poto Alegre - RS: UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, 2012. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/55478> Acesso em: 12 de jun. de 2021

PUDUKUDY, M.; HETIEQA, A.; YAAKOB, Z. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of annealing dependent quasi spherical and capsule like ZnO nanostructures. **Applied Surface Science**, v. 319, p. 221–229, nov. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.050> Acesso em: 12 de jun. de 2021

PURKAIT, M. K.; DASGUPTA, S.; DE, S. Adsorption of eosin dye on activated carbon and its surfactant based desorption. **Journal of Environmental Management**, v. 76, n. 2, p. 135–142, jul. 2005. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301479705000721> Acesso em: 12 de abr. de 2021

QIU, J. et al. Synthesis and Characterization of Flower-Like Bundles of ZnO Nanosheets by a Surfactant-Free Hydrothermal Process. **Journal of Nanomaterials**, v. 2014, p. 1–11, 2014. Disponível em: <http://www.hindawi.com/journals/jnm/2014/281461/> Acesso em: 12 de jun. de 2021

RAJESH KUMAR, B.; HYMAVATHI, B.; SUBBA RAO, T. Effect of the ceria dopant on the structural and dielectric properties of ZnO semiconductors. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 3, n. 4, p. 433–439, dez. 2018. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2468217918301163> Acesso em: 3 de mar. de 2021

RAMOS-CORONA, A. et al. Photocatalytic performance of nitrogen doped ZnO structures supported on graphene oxide for MB degradation. p. 9, 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653519315899> Acesso em: 12 de jun. de 2021

RANGEL, R. et al. Tailoring surface and photocatalytic properties of ZnO and nitrogen-doped ZnO nanostructures using microwave-assisted facile hydrothermal synthesis. **Applied**

Physics A, v. 123, n. 8, p. 552, ago. 2017. Disponível em:

<http://link.springer.com/10.1007/s00339-017-1137-5> Acesso em: 20 de jan. de 2021

REN, H. et al. Direct catalyst-free self-assembly of large area of horizontal ferromagnetic ZnO nanowire arrays. **Materials Letters**, v. 234, p. 384–387, jan. 2019. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X18315349> Acesso em: 12 de jun. de 2021

REZAEI, M.; HABIBI-YANGJEH, A. Simple and large scale refluxing method for preparation of Ce-doped ZnO nanostructures as highly efficient photocatalyst. **Applied Surface Science**, v. 265, p. 591–596, jan. 2013. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433212020119> Acesso em: 20 de jan. de 2021

RIAZ, A. et al. Photocatalytic and Photostability Behavior of Ag- and/or Al-Doped ZnO Films in Methylene Blue and Rhodamine B Under UV-C Irradiation. **Coatings**, v. 9, n. 3, p. 202, 20 mar. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.3390/coatings9030202> Acesso em: 20 de jan. de 2021

RIBEIRO, V. A. DOS S.; TAVARES, C. R. G. Análise do reuso de efluente de lavanderia de jeans tratado por fotocatalise heterogênea. **Brazilian Journal of Animal and Environmental Research**, v. 1, n. 2, p. 395–404, 2018. Disponível em:

<https://www.brazilianjournals.com/index.php/BJAER/article/view/1041/910> Acesso em: 12 de jun. de 2021

RODRÍGUEZ-PEÑA, M. et al. Growth and characterisation of ZnO micro/nanostructures doped with cerium for photocatalytic degradation applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 820, p. 153146, abr. 2020. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838819343920> Acesso em: 30 de mai. de 20

ROMEIRO, F. C. et al. Rapid synthesis of Co, Ni co-doped ZnO nanoparticles: Optical and electrochemical properties. p. 24, 2015. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022459615300773> Acesso em: 12 de jun. de 2021

SADOLLAHKHANI, A. et al. A detailed optical investigation of ZnO@ZnS core–shell nanoparticles and their photocatalytic activity at different pH values. **Ceramics International**, v. 41, n. 5, p. 7174–7184, jun. 2015. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.02.040> Acesso em: 12 de jun. de 2021

SAKOHARA, S.; ISHIDA, M.; ANDERSON, M. A. Visible Luminescence and Surface Properties of Nanosized ZnO Colloids Prepared by Hydrolyzing Zinc Acetate. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 50, p. 10169–10175, dez. 1998. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S027288421500259X> Acesso em: 24 de abr. de 2021

SALES, P. B. DA P. **Desenvolvimento de fotocatalisadores à base de TiO₂ e microfotorreator tubular irradiado através de uma face**. Dissertação (mestrado em Engenharia Química)—Recife PE: UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO,

2010. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/6265> Acesso em: 12 de jun. de 2021.

SALOGA, P. E. J.; THÜNEMANN, A. F. Microwave-Assisted Synthesis of Ultrasmall Zinc Oxide Nanoparticles. **Langmuir**, v. 35, n. 38, p. 12469–12482, 24 set. 2019. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.langmuir.9b01921> Acesso em: 12 de jun. de 2021

SANOOP, P. K. et al. Synthesis of yttrium doped nanocrystalline ZnO and its photocatalytic activity in methylene blue degradation. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, p. S1618–S1626, nov. 2016. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1878535212000913> Acesso em: 12 de jun. de 2021

SANTOS, Y. H. **Síntese e caracterização de nanocristais de ZnO suportados e não suportados em diatomita e aplicação fotocatalítica**. Dissertação (mestrado em Química)-Programa de Pós-graduação em Química—São Cristóvão: Universidade Federal de Sergipe, 2017. Disponível em: <https://ri.ufs.br/jspui/handle/riufs/6076> Acesso em: 12 de jun. de 2021

SECRON, M. B. **Avaliação de sistemas separadores água e óleo do tratamento de efluentes de lavagem, abastecimento e manutenção de veículos automotores**. Dissertação de mestrado—Rio de Janeiro: Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ, 2006. Disponível em: <http://www.peamb.eng.uerj.br/trabalhosconclusao/2006/MarceloBernadesSecromPEAMB2006.pdf> Acesso em: 12 de jun. de 2021

SELVAM, P. P. et al. Removal of rhodamine B from aqueous solution by adsorption onto sodium montmorillonite. **Journal of Hazardous Materials**, p. 6, 2008. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389407016366> Acesso em: 12 de jun. de 2021

SHANNON, R. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, v. 32, n. 5, p. 751–767, 1976. Disponível em: <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551> Acesso em: 12 de jun. de 2021

SHEYDAEI, M. et al. Systematic comparison of sono-synthesized Ce-, La- and Ho-doped ZnO nanoparticles and using the optimum catalyst in a visible light assisted continuous sono-photocatalytic membrane reactor. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 56, p. 361–371, set. 2019. Disponível em: 10.1016/j.ultsonch.2019.04.031 Acesso em: 30 de mai. de 2021

SHI, R. et al. Growth of flower-like ZnO via surfactant-free hydrothermal synthesis on ITO substrate at low temperature. **CrystEngComm**, v. 14, n. 18, p. 5996, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/c2ce25606a> Acesso em: 30 de mai. de 2021

SHINDE, S. S.; BHOSALE, C. H.; RAJPURE, K. Y. Photodegradation of organic pollutants using N-titanium oxide catalyst. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 141, p. 186–191, dez. 2014. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1011134414002954> Acesso em: 9 de abr. de 2021

SILVA, J. C. et al. **AETS no polo de confecções do Agreste pernambucano: uma investigação comparativa no posto de trabalho de auxiliar de lavagem em três**

lavanderias têxteis de jeans. Blucher Engineering Proceedings. **Anais...** In: 1º CONGRESSO INTERNACIONAL DE ERGONOMIA APLICADA. Recife, Brasil: Editora Blucher, dez. 2016. Disponível em: <http://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/25111> Acesso em: 10 abr. 2021

SILVA, J. H. **Incorporação de cinza de biomassa, decorrente da queima em caldeiras de lavanderias de jeans do agreste de Pernambuco, no concreto.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Física)—Recife, Brasil: Universidade Federal Rural de Pernambuco, 2021. Disponível em: https://sigs.ufrpe.br/sigaa/public/programa/defesas.jsf?lc=pt_BR&id=560 Acesso em: 12 de jun. de 2021

SIN, J.-C. et al. Preparation of cerium-doped ZnO hierarchical micro/nanospheres with enhanced photocatalytic performance for phenol degradation under visible light. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 409, p. 1–10, dez. 2015. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1381116915300522> Acesso em: 30 de mai. de 2021

SINGH, R. et al. Nanosheet and nanosphere morphology dominated photocatalytic & antibacterial properties of ZnO nanostructures. **Solid State Sciences**, v. 89, p. 1–14, mar. 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1293255818310689> Acesso em: 20 de jan. de 2021

SINGH, R.; DUTTA, S. The role of pH and nitrate concentration in the wet chemical growth of nano-rods shaped ZnO photocatalyst. **Nano-Structures & Nano-Objects**, v. 18, p. 100250, abr. 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352507X18304116> Acesso em: 12 de jun. de 2021

SINHA, N. et al. Synthesis and enhanced properties of cerium doped ZnO nanorods. **Ceramics International**, v. 40, n. 8, p. 12337–12342, set. 2014. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884214006300> Acesso em: 30 de mai. de 2021

SIRELKHATIM, A. et al. Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism. **Nano-Micro Letters**, v. 7, n. 3, p. 219–242, jul. 2015. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s40820-015-0040-x> Acesso em: 12 de mai. de 2021

SOBANA, N.; MURUGANANDAM, M.; SWAMINATHAN, M. Characterization of AC–ZnO catalyst and its photocatalytic activity on 4-acetylphenol degradation. **Catalysis Communications**, p. 7, 2008. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1566736707001471> Acesso em: 12 de jun. de 2021

SOBANA, N.; SWAMINATHAN, M. The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of acid red 18 by ZnO. **Separation and Purification Technology**, v. 56, n. 1, p. 101–107, 1 ago. 2007. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586607000858> Acesso em: 12 de jun. de 2021

SOUTO, T. J. M. P. **Estudo do comportamento químico e ambiental de efluentes industriais e resíduos sólidos oriundos de lavanderias do polo têxtil no agreste**

pernambucano. Dissertação (mestrado em Engenharia Ambiental)—Recife, Brasil: Universidade Federal Rural de Pernambuco, 2017. Disponível em: <http://www.tede2.ufrpe.br:8080/tede2/handle/tede2/7716> Acesso em: 12 de jun. de 2021

SPANHEL, L. Colloidal ZnO nanostructures and functional coatings: A survey. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 39, n. 1, p. 7–24, jul. 2006. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s10971-006-7302-5> Acesso em: 12 de jun. de 2021

STRÖHER, A. P. et al. Tratamento de efluente têxtil por ultrafiltração em membrana cerâmica. **e-xacta**, v. 5, n. 1, 23 jul. 2012. Disponível em: <http://revistas.unibh.br/index.php/dcet/article/view/767> Acesso em: 10 de abr. de 2021

SUZUKI, K.; KIJIMA, K. Optical band gap of barium titanate nanoparticles prepared by RF-plasma chemical vapor deposition. **Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers**, v. 44, n. 4A, p. 2081–2082, abr. 2005. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1143/jjap.44.208> Acesso em: 10 de abr. de 2021.

TAN, T. K. et al. The Photodegradation of Organic Compounds by ZnO Nanopowder. **Advanced Materials Research**, v. 895, p. 547–557, fev. 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.895.547> Acesso em: 10 de abr. de 2021.

TANG, W. Z.; HUREN AN. UV/TiO₂ photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 31, n. 9, p. 4157–4170, nov. 1995. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/004565359580015D> Acesso em: 12 de abr. de 2021

TRANDAFILOVIĆ, L. V. et al. Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue and methyl orange by ZnO:Eu nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 203, p. 740–752, abr. 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.10.063> Acesso em: 12 de jun. de 2021

TWARDOKUS, R. G. **Reuso de água no processo de tingimento da indústria têxtil.** Dissertação (mestrado em Engenharia Química)—Florianópolis - SC: UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA CENTRO TECNOLÓGICO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA, 2004. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/88051> Acesso em: 12 de jun. de 2021

UMAR, A. et al. Large-scale synthesis of ZnO balls made of fluffy thin nanosheets by simple solution process: Structural, optical and photocatalytic properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 363, n. 2, p. 521–528, nov. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.07.058> Acesso em: 12 de jun. de 2021

VAKILI, B. et al. Synthesis of immobilized cerium doped ZnO nanoparticles through the mild hydrothermal approach and their application in the photodegradation of synthetic wastewater. **Journal of Molecular Liquids**, v. 280, p. 230–237, abr. 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167732218339333> Acesso em: 12 de jan. de 2021

VERBRUGGEN, S. W. TiO₂ photocatalysis for the degradation of pollutants in gas phase: From morphological design to plasmonic enhancement. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 24, p. 64–82, set. 2015. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1389556715000295> Acesso em: 12 de abr. de 2021

VIANA, M. A. et al. Pegada hídrica em indústria de beneficiamento de jeans no Agreste Pernambucano. **Journal of Environmental Analysis and Progress**, v. 3, n. 1, p. 061–068, 22 jan. 2018. Disponível em: <http://www.journals.ufrpe.br/index.php/JEAP/article/view/1723> Acesso em: 12 de jun. de 2021

VIGNESH, K.; RAJARAJAN, M.; SUGANTHI, A. Visible light assisted photocatalytic performance of Ni and Th co-doped ZnO nanoparticles for the degradation of methylene blue dye. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 5, p. 3826–3833, set. 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.086> Acesso em: 02 de Fev. de 2021.

VIJAYAPRASATH, G.; SOUNDARRAJAN, P.; RAVI, G. Synthesis of ZnO Nanosheets Morphology by Ce Doping for Photocatalytic Activity. **Journal of Electronic Materials**, v. 48, n. 1, p. 684–695, jan. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s11664-018-6763-y> Acesso em: 23 de jan 2021.

WANG, M. et al. From Zn(OH)₂ to ZnO: a study on the mechanism of phase transformation. **CrystEngComm**, v. 13, n. 20, p. 6024, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/c1ce05502j> Acesso em: 23 de jan 2021.

WANG, Z. F. et al. Study on Cerium Doped Flower-Like ZnO Microcrystalline Preparation and its Microwave Absorbing Properties. **Advanced Materials Research**, v. 834–836, p. 12–17, out. 2013.

WANG, Z. L. ZnO nanowire and nanobelt platform for nanotechnology. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 64, n. 3–4, p. 33–71, 3 abr. 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.07.031> Acesso em: 23 de jun. de 2021.

WARULE, S. S. et al. Novel sonochemical assisted hydrothermal approach towards the controllable synthesis of ZnO nanorods, nanocups and nanoneedles and their photocatalytic study. **CrystEngComm**, v. 11, n. 12, p. 2776, 2009. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b909916f> Acesso em: 23 de jun de 2021.

WOJNAROWICZ, J.; CHUDOBA, T.; LOJKOWSKI, W. A Review of Microwave Synthesis of Zinc Oxide Nanomaterials: Reactants, Process Parameters and Morphologies. **Nanomaterials**, v. 10, n. 6, p. 1086, 31 maio 2020. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2079-4991/10/6/1086> Acesso em: 23 de jan de 2021.

WOLL, C. The chemistry and physics of zinc oxide surfaces. **Progress in Surface Science**, v. 82, n. 2–3, p. 55–120, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2006.12.002> Acesso em: 23 de jan de 2021.

YAGUB, M. T. et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172–184, jul. 2014. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0001868614001389> Acesso em: 23 de jan. de 2021.

ZHANG, L.; HUANG, H. Structural transformation of ZnO nanostructures. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 2, p. 023115, 8 jan. 2007. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400518310761> Acesso em: 30 de mai. de 2021.

ZHANG, Q. et al. Oxygen Vacancy-Mediated ZnO Nanoparticle Photocatalyst for Degradation of Methylene Blue. **Applied Sciences**, v. 8, n. 3, p. 353, 28 fev. 2018a. Disponível em: <http://www.mdpi.com/2076-3417/8/3/353> Acesso em: 23 de jan. de 2021.

ZHANG, Y. et al. The role of Ce doping in enhancing sensing performance of ZnO-based gas sensor by adjusting the proportion of oxygen species. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 273, p. 991–998, nov. 2018b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.05.167> Acesso em: 23 de jan. de 2021.

ZHAO, X. et al. Sol–gel-based hydrothermal method for the synthesis of 3D flower-like ZnO microstructures composed of nanosheets for photocatalytic applications. **Ceramics International**, v. 40, n. 4, p. 5507–5514, maio 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.10.140> Acesso em: 15 de jun. de 2021.