



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

ALEXSANDRO DOS SANTOS LINS

Síntese verde, assistida por goma de caju, de compostos à base de ZnO: Uma solução sustentável para a remoção de poluentes orgânicos em água

Cabo de Santo Agostinho – PE

2024

ALEXSANDRO DOS SANTOS LINS

Síntese verde, assistida por goma de caju, de compostos à base de ZnO: Uma solução sustentável para a remoção de poluentes orgânicos em água

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

Área de concentração: Materiais nanoestruturados

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

Orientador: Prof. Dr. Ramón Raudel Peña Garcia

Coorientadora: Dr^a. Francisca Pereira de Araújo

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)

A384s

dos Santos Lins, Alexsandro

Síntese verde, assistida por goma de caju, de compostos à base de ZnO: uma solução sustentável para a remoção de poluentes orgânicos em água / Alexsandro dos Santos Lins. - 2024.

104 f. : il.

Orientador: Ramon Raudel Pena Garcia.

Coorientadora: Francisca Pereira de Araujo.

Inclui referências.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, , Cabo de Santo Agostinho, 2024.

1. Óxido de zinco. 2. Síntese verde. 3. Goma de caju. 4. Fotocatálise. 5. Remediação ambiental. I. Garcia, Ramon Raudel Pena, orient. II. Araujo, Francisca Pereira de, coorient. III. Título

CDD

ALEXSANDRO DOS SANTOS LINS

Síntese verde, assistida por goma de caju, de compostos à base de ZnO: Uma solução sustentável para a remoção de poluentes orgânicos em água

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

APROVADO EM: 29/07/2024

Banca examinadora

Prof. Dr. Ramón Raudel Peña Garcia
Orientador

Prof. Dr. Eduardo Padrón Hernandez
Membro externo

Prof. Dr. Albert Stevens Reyna Ocas
Membro interno

Dedico este trabalho a Deus e a meus familiares, amigos e professores que me apoiaram durante toda a trajetória acadêmica.

AGRADECIMENTOS

A Deus por me encher de bênçãos todos os dias. A Ele toda honra e toda glória;

À minha mãe, Regina Coeli dos Santos pelo seu carinho e consideração para comigo. Sempre me incentivou a seguir firme nos estudos, além de sempre me apoiar nos momentos mais difíceis;

Ao meu pai, Antônio de Luna Lins, verdadeiramente uma grande fonte de coragem e inspiração. Sempre acreditou em minha educação e não poupou esforços para que meus sonhos se tornassem reais;

Ao meu orientador, professor Dr. Ramón Raudel Peña Garcia e à minha coorientadora Dr^a Francisca Pereira de Araújo pela paciência e dedicação nas orientações, pelas discussões e reflexões e por toda a ajuda disponibilizada durante a pós-graduação, sobretudo, no desenvolvimento deste trabalho;

A todos os professores da Unidade Acadêmica de Cabo de santo Agostinho, UFRPE, de quem fui aluno, pelos serviços prestados com dedicação e muita competência;

À Universidade Federal do Piauí (UFPI) e à Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) pelas contribuições na realização de medições;

E, finalmente, a todos os colegas e amigos que me apoiaram nos bons e maus momentos.

RESUMO

A presente dissertação adotou uma rota de síntese verde, utilizando goma de caju como agente mediador, para a obtenção de compostos à base de ZnO. Especificamente, este trabalho consiste na investigação de dois sistemas distintos: o primeiro sistema envolve o fotocatalisador $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$ preparado em diferentes valores de pH (pH = 5, 7, 9, 11 e 13), enquanto o segundo corresponde ao fotocatalisador $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($x = 0,00; 0,01$ e $0,03$). A estrutura hexagonal de wurtzita para ambos os fotocatalisadores foi confirmada através da caracterização estrutural, que também revelou mudanças significativas nos parâmetros estruturais devido a variações no pH e inserção de cátions dopantes. Para o composto $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$, o tamanho médio do cristalito (D) variou com o pH, sendo menor em pH 5 (69 nm) e maior em pH 9 (235 nm). Por outro lado, a inclusão dos cátions Ni^{2+} para o sistema $Zn_{1-x}Ni_xO$, causou um aumento em D de 62 nm para 82 nm. Em ambos os sistemas, essas mudanças podem ser causadas por distorções da rede cristalina, que também resultaram no aumento da desordem atômica e estrutural dos compostos. A variação do pH e a dopagem estrutural, também influenciaram as propriedades ópticas dos fotocatalisadores, causando mudanças na energia do *band gap* e aumentos significativos na energia de Urbach. O ajuste dos espectros de fotoluminescência usando uma função Gaussiana, confirmou a presença majoritária de vacâncias de oxigênio de carga neutra (V_O) e carga única (V_O^+) na estrutura do composto $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$, independentemente do valor do pH, enquanto registrou um aumento na concentração de vacâncias de zinco (V_{Zn}) e oxigênio de carga única (V_O) para o fotocatalisador $Zn_{1-x}Ni_xO$, com o aumento da dopagem. A influência do pH e da dopagem estrutural também se refletiu no desempenho fotocatalítico de ambos os sistemas. Para o composto $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$, os experimentos de fotocatalise revelaram que as amostras sintetizadas em pH 7 e pH 13 exibiram remoção eficiente dos fármacos Ciprofloxacino (CIP) (97,5%) e Ibuprofeno (IBU) (71,4%), respectivamente, demonstrando uma cinética típica de pseudo-primeira ordem. O composto $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($x = 0,01$) apresentou o melhor resultado na degradação do corante azul de metileno (AM) (98,4%), com um perfil de cinética semelhante ao do composto contendo íons de neodímio. Os testes reutilização, envolvendo o sistema $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$, mostraram que as amostras sintetizadas em pH 7 e 13 mantiveram o desempenho na remoção do CIP (96,5%) e IBU (66,3%), após o terceiro ciclo. Isto também foi registrado para o sistema $Zn_{1-x}Ni_xO$, em que a amostra dopada com 1% de Ni removeu 98,2% do AM, após o terceiro ciclo. Além disso, os testes com inibidores indicaram que os radicais hidroxila ($\bullet OH$) são os principais agentes envolvidos nas reações de fotodegradação dos contaminantes utilizados.

Palavras-chave: Óxido de zinco; síntese verde; goma de caju; CIP; IBU; AM; fotocatalise; remediação ambiental.

ABSTRACT

This dissertation adopted a green synthesis route, using cashew gum as a mediating agent, to obtain ZnO-based compounds. Specifically, this work consists of the investigation of two distinct systems: the first system involves the photocatalyst $\text{Zn}_{0.98}\text{Nd}_{0.02}\text{O}$ prepared at different pH values (pH = 5, 7, 9, 11 and 13), while the second corresponds to the photocatalyst $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ($x = 0.00; 0.01$ and 0.03). The hexagonal wurtzite structure for both photocatalysts was confirmed through structural characterization, which also revealed significant changes in the structural parameters due to variations in pH and insertion of doping cations. For the compound $\text{Zn}_{0.98}\text{Nd}_{0.02}\text{O}$, the average crystallite size (D) varied with pH, being smaller at pH 5 (69 nm) and larger at pH 9 (235 nm). On the other hand, the inclusion of Ni^{2+} cations for the $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ system caused an increase in D from 62 nm to 82 nm. In both systems, these changes can be caused by distortions of the crystal lattice, which also resulted in increased atomic and structural disorder of the compounds. The pH variation and structural doping also influenced the optical properties of the photocatalysts, causing changes in the band gap energy and significant increases in the Urbach energy. The fitting of the photoluminescence spectra using a Gaussian function confirmed the majority presence of neutrally charged (V_O) and singly charged (V_O^+) oxygen vacancies in the structure of the $\text{Zn}_{0.98}\text{Nd}_{0.02}\text{O}$ compound, regardless of the pH value, while an increase in the concentration of zinc vacancies (V_Zn) and singly charged oxygen (V_O) was recorded for the $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ photocatalyst, with increasing doping. The influence of pH and structural doping was also reflected in the photocatalytic performance of both systems. For the $\text{Zn}_{0.98}\text{Nd}_{0.02}\text{O}$ compound, the photocatalysis experiments revealed that the samples synthesized at pH 7 and pH 13 exhibited efficient removal of the drugs Ciprofloxacin (CIP) (97.5%) and Ibuprofen (IBU) (71.4%), respectively, demonstrating typical pseudo-first-order kinetics. The compound $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ($x = 0.01$) presented the best result in the degradation of methylene blue (AM) dye (98.4%), with a kinetic profile similar to that of the compound containing neodymium ions. The reuse tests, involving the $\text{Zn}_{0.98}\text{Nd}_{0.02}\text{O}$ system, showed that the samples synthesized at pH 7 and 13 maintained the performance in the removal of CIP (96.5%) and IBU (66.3%), after the third cycle. This was also recorded for the $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ system, in which the sample doped with 1% Ni removed 98.2% of the AM, after the third cycle. Furthermore, the tests with inhibitors indicated that hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$) are the main agents involved in the photodegradation reactions of the contaminants used.

Keywords: Zinc oxide; green synthesis; cashew gum; CIP; IBU; AM; photocatalysis; environmental remediation.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Esquema ilustrativo do processo de purificação da goma de <i>caju</i> | 26 |
| Figura 2 – Esquema ilustrativo do processo de síntese dos fotocatalisadores $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$ (pH = 5, 7, 9, 11 e 13) e $Zn_{1-x}Ni_xO$ (x = 0,00; 0,01 e 0,03)..... | 27 |
| Figura 3 – a) Padrões de DRX do fotocatalisador $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$ (pH = 5, 7, 9, 11 e 13) e da GC e b) ampliação dos padrões com destaque para os picos (100), (002) e (101)..... | 36 |
| Figura 4 – Espectros FTIR extraídos dos fotocatalisadores $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$ (pH = 5, 7, 9, 11 e 13). | 41 |
| Figura 5 – Espectros de reflectância difusa do fotocatalisador $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$ (pH = 5, 7, 9, 11 e 13). | 42 |
| Figura 6 – Gráficos de Tauc para determinar: a) energia do <i>band gap</i> (E_g) e b) energia de Urbach (E_U) para o fotocatalisador $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$ (pH = 5, 7, 9, 11 e 13). | 43 |
| Figura 7 – Relação entre os valores de E_g e D em função do pH de síntese, para o sistema $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$ (pH = 5, 7, 9, 11 e 13)..... | 45 |
| Figura 8 – Relação entre os valores de E_g e E_U em função do pH de síntese, para o fotocatalisador $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$ (pH = 5, 7, 9, 11 e 13)..... | 46 |
| Figura 9 – Espectros FL desconvoluídos das amostras a) NdZ5, b) NdZ7, c) NdZ9, d) NdZ11 e e) NZ13..... | 47 |
| Figura 10 – Gráficos das porcentagens relativas dos defeitos presentes nas amostras a) NdZ5, b) NdZ7, c) NdZ9, d) NdZ11 e e) NZ13. | 49 |
| Figura 11 – Imagens MEV e espectros EDS para o fotocatalisador $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$ (pH = 5, 7, 9, 11 e 13) sintetizados pelo método sol-gel. | 51 |
| Figura 12 – a) Isotermas BET de adsorção-dessorção de N_2 para o fotocatalisador $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$ (pH = 5, 7, 9, 11 e 13) e b) distribuição do diâmetro dos poros. | 53 |
| Figura 13 – Variação espectral do a) CIP para o NdZ7 e do b) IBU para o NdZ13. Razão C/C_0 , em função do tempo de irradiação, do c) CIP e d) IBU usando o fotocatalisador $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$ | 55 |
| Figura 14 – Valores de k em função do pH calculados para o fotocatalisador $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$ (pH = 5, 7, 9, 11 e 13). | 57 |
| Figura 15 – Resultados dos testes de inibidores para usando o NdZ7 e NdZ13 para a degradação dos fármacos CIP e IBU..... | 59 |
| Figura 16 – Diagrama esquemático do mecanismo proposto para a degradação fotocatalítica das moléculas de CIP e IBU, mediada pelo NdZ7 e NdZ13. | 60 |

| | |
|---|----|
| Figura 17 – a) Testes de reutilização do NdZ7 e NdZ13 ao longo de três ciclos para remoção de drogas CIP e IBU e b) padrões de DRX dos fotocatalisadores após o terceiro ciclo de reutilização. | 61 |
| Figura 18 – a) Padrões de DRX do fotocatalisador $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($x = 0,00; 0,01$ e $0,03$) e b) ampliação entre 31° e 38° , para os planos cristalográficos (100), (002) e (101). | 63 |
| Figura 19 – Espectros Raman do fotocatalisador $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($x = 0,00; 0,01$ e $0,03$). | 65 |
| Figura 20 – a) Alargamento do modo E_2^{alto} e b) alargamento dos modos B_1^{baixo} , $A_1(LO)$ e $E_1(LO)$ | 66 |
| Figura 21 – Espectros de reflectância difusa do fotocatalisador $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($x = 0,00; 0,01$ e $0,03$). | 68 |
| Figura 22 – Gráficos de Tauc para determinar: a) energia do <i>band gap</i> e b) energia de Urbach do fotocatalisador $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($x = 0,00; 0,01$ e $0,03$). | 69 |
| Figura 23 – Gráfico da relação entre os valores de E_g e E_U em função da dopagem, para o sistema $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($x = 0,00; 0,01; 0,03$). | 70 |
| Figura 24 – Desconvolução dos espectros de FL para o sistema $Zn_{1-x}Ni_xO$: a) ZN0, b) ZN1, c) ZN3. | 71 |
| Figura 25 – Imagens MEV e espectros EDS do fotocatalisador $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($x = 0,00; 0,01$ e $0,03$) sintetizado pelo método sol-gel. | 73 |
| Figura 26 – Variação espectral do AM nos testes de fotocatalíticos usando a) amostras ZN1 e b) ZN3. | 75 |
| Figura 27 – Gráficos da: a) razão C/C_0 e b) cinética de degradação do AM para o sistema $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($x = 0,01$ e $0,03$). | 76 |
| Figura 28 – Evolução da fotocatalise do AM pela amostra NZ1 nos testes com inibidores... .. | 77 |
| Figura 29 – Mecanismo proposto de degradação/descoloração do corante AM pela amostra ZN1 sob luz UV. | 78 |
| Figura 30 – Teste de reutilização para o fotocatalisador ZN1: a) primeiro, b) segundo e c) terceiro ciclo. | 80 |
| Figura 31 – Difratoograma de DRX da amostra ZN1 após o terceiro ciclo de reutilização. | 80 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 – Parâmetros estruturais do fotocatalisador $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$ (pH = 5, 7, 9, 11 e 13), calculados a partir dos padrões de DRX. | 38 |
| Tabela 2 – Comparação dos resultados fotocatalíticos extraídos das amostras NdZ7 e NdZ13 com resultados da literatura para a degradação de diferentes fármacos. | 58 |
| Tabela 3 – Parâmetros estruturais dos fotocatalisadores $Zn_{1-x}Ni_xO$ (x = 0,00; 0,01 e 0,03) obtidos a partir de padrões de DRX. | 64 |
| Tabela 4 – Frequências atribuídas aos possíveis modos de vibrações para o sistema $Zn_{1-x}Ni_xO$ (x = 0,00; 0,01 e 0,03). | 67 |
| Tabela 5 – Comparação entre a constante k obtida para os testes fotocatalíticos usando a amostra ZN1 e alguns fotocatalisadores discutidos em outros textos, usando o poluente AM. | 76 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|---|-----------|
| Ácido etilenodiamino tetra-acético | EDTA |
| Area superficial específica | S_{BET} |
| Azul de Metileno | AM |
| Banda de condução | BC |
| Banda de valência | BV |
| Ciprofloxacina | CIP |
| Diâmetro de poro | D_p |
| Difração de raios-X | DRX |
| Dióxido de titânio | TiO_2 |
| Energia da banda proibida | E_g |
| Energia de Urbach | E_U |
| Espectroscopia de Energia Dispersiva | EDS |
| Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier | FTIR |
| Espectroscopia de Reflectância Difusa | DRS |
| Fotoluminescência | FL |
| Função de Kubelka-Munk | $F(R)$ |
| Goma de Caju | GC |
| Ibuprofeno | IBU |
| Laranja de metila | LM |
| Metanol | MetOH |
| Método Barret-Joyner-Halenda | BJH |
| Método Brunauer-Emmett-Teller | BET |
| Microscopia Eletrônica de Varredura | MEV |
| Nanopartícula | NP |
| Nitrato de prata | $AgNO_3$ |
| Óxido de bismuto | Bi_2O_3 |
| Óxido de cério | CeO_2 |
| Óxido de cobre | CuO |
| Óxido de neodímio | Nd_2O_3 |
| Óxido de zinco | ZnO |
| Oxigênio intersticial | O_i |
| Paracetamol | PCA |

| | |
|-----------------------------|------------------------------|
| Processo Oxidativo Avançado | POA |
| Radical hidroxila | •OH |
| Radical superóxido | •O ₂ ⁻ |
| Reflectância Difusa | RD |
| Rodamina B | RB |
| Tetraciclina | TC |
| Ultravioleta | UV |
| Vacância de oxigênio | V _O |
| Vacância de zinco | V _{Zn} |
| Vermelho Congo | VC |
| Visível | Vis |
| Volume de poro | V _P |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|---|---------------|
| Carbono | C |
| Centímetro | cm |
| Cério | Ce |
| Cobre | Cu |
| Cobalto | Co |
| Concentração de níquel | x |
| Coefficiente de absorção | α |
| Coeficiente de absorção de Kubelka-Munk | A |
| Coeficiente de espalhamento de Kubelka-Munk | S |
| Comprimento de ligação | L |
| Comprimento de onda | λ |
| Constante cinética de fotodegradação | k |
| Deformação de rede | ε |
| Densidade de discordância | δ |
| Eletro volt | eV |
| Energia do Fóton | $h\nu$ |
| Érbio | Er |
| Fator de Forma | K |
| Gadolínio | Gd |
| Grau Celsius | °C |
| Índices de Miller | hkl |
| Lantâneo | La |
| Largura à meia altura | β |
| Nanômetro | nm |
| Neodímio | Nd |
| Nitrogênio | N |
| Níquel | Ni |
| Ouro | Au |
| Oxigênio | O |
| Praseodímio | Pr |
| Prata | Ag |
| Tamanho do Cristalito | D |

Transição eletrônica

n

Zinco

Zn

SUMÁRIO

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 20 |
| 1.1 | OBJETIVOS | 23 |
| 1.1.1 | Objetivos Gerais | 23 |
| 1.1.2 | Objetivos Específicos | 23 |
| 2 | PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO | 25 |
| 2.1 | Matérias primas e procedimentos experimentais para obtenção da goma de <i>caju</i> e dos compostos $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$ (pH = 5, 7, 9, 11 e 13) e $Zn_{1-x}Ni_xO$ (x = 0,00; 0,01 e 0,03) | 25 |
| 2.1.1 | Matérias primas | 25 |
| 2.1.2 | Procedimentos experimentais para a obtenção da goma do <i>caju</i> | 25 |
| 2.1.3 | Síntese verde do fotocatalisador $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$ (pH = 5, 7, 9, 11 e 13) pelo método sol-gel | 26 |
| 2.1.4 | Síntese verde do fotocatalisador $Zn_{1-x}Ni_xO$ (x = 0,00; 0,01 e 0,03) pelo método sol-gel | 26 |
| 2.1.5 | Metodologia para a realização dos testes fotocatalíticos para os compostos $Zn_{0,98}Ni_{0,02}O$ (pH = 5, 7, 9, 11 e 13) e $Zn_{1-x}Ni_xO$ (x = 0,01 e 0,03) | 28 |
| 2.2 | Técnicas de caracterização usadas para o estudo dos compostos $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$ (pH = 5, 7, 9, 11 e 13) e $Zn_{1-x}Ni_xO$ (x = 0,00; 0,01 e 0,03) | 29 |
| 2.2.1 | Difração de Raio-X | 29 |
| 2.2.2 | Espectroscopia Raman | 30 |
| 2.2.3 | Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier | 31 |
| 2.2.4 | Espectroscopia por Reflectância Difusa | 31 |
| 2.2.5 | Fotoluminescência | 32 |
| 2.2.6 | Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva | 32 |
| 2.2.7 | Método BET | 33 |
| 3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 35 |

| | | |
|-------|--|----|
| 3.1 | Síntese verde do fotocatalisador $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$: efeito do pH nas propriedades estruturais, ópticas, morfológicas e fotocatalíticas | 35 |
| 3.1.1 | Análise estrutural do fotocatalisador $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$ sintetizado em diferentes valores de pH..... | 35 |
| 3.1.2 | Estudo das propriedades ópticas do fotocatalisador $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$ (pH = 5, 7, 9, 11 e 13) | 41 |
| 3.1.3 | Investigação da morfologia do fotocatalisador $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$ (pH = 5, 7, 9, 11 e 13) .. | 50 |
| 3.1.4 | Avaliação das propriedades texturais do fotocatalisador $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$ (pH = 5, 7, 9, 11 e 13)..... | 52 |
| 3.1.5 | Performance fotocatalítica do composto $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$ (pH = 5, 7, 9, 11 e 13) usando o CIP e o IBU..... | 54 |
| 3.2 | Estudo do composto $Zn_{1-x}Ni_xO$ (x = 0,00; 0,01 e 0,03): investigação das propriedades estruturais, ópticas, morfológicas e fotocatalíticas | 62 |
| 3.2.1 | Análise estrutural do fotocatalisador $Zn_{1-x}Ni_xO$ (x = 0,00; 0,01 e 0,03)..... | 62 |
| 3.2.2 | Investigação das propriedades ópticas do fotocatalisador $Zn_{1-x}Ni_xO$ (x = 0,00; 0,01 e 0,03)..... | 68 |
| 3.2.3 | Análise morfológica do fotocatalisador $Zn_{1-x}Ni_xO$ (x = 0,00; 0,01 e 0,03)..... | 73 |
| 3.2.4 | Testes fotocatalíticos do sistema $Zn_{1-x}Ni_xO$ (x = 0,01 e 0,03)..... | 74 |
| 4 | CONCLUSÕES | 80 |
| 4.1 | Perspectivas | 82 |
| | REFERÊNCIAS | 82 |

1 INTRODUÇÃO

Com os avanços da medicina e o desenvolvimento da indústria farmacêutica, houve um aumento significativo no uso generalizado de produtos farmacológicos pela população mundial (HEJNA; KAPUSCINSKA; AKSMANN, 2022). Nesse cenário, antibióticos, analgésicos e anti-inflamatórios constituem a classe de produtos mais consumidos, principalmente devido à sua importância no tratamento de diversas doenças, além da livre comercialização de muitos de seus exemplares (HEJNA; KAPUSCINSKA; AKSMANN, 2022; ORTÚZAR *et al.*, 2022). No entanto, esses medicamentos são considerados poluentes emergentes devido à sua toxicidade nos ecossistemas e resistência à biodegradação (ROSENFELD; FENG, 2011). Quando utilizados, seja para fins médicos ou veterinários, os compostos medicinais não são completamente absorvidos pelos usuários, sendo excretados em sua forma ativa ou metabolizada (RZYMSKI; DREWEK; KLIMASZYK, 2017). Como consequência, seus resíduos podem facilmente atingir os sistemas hídricos, prejudicando a qualidade da água e a vida da fauna presente. Zhou (*et al.*, 2023) destacam ainda, que o descarte inadequado de efluentes medicinais, principalmente os da classe dos antibióticos, pode levar ao desenvolvimento de bactérias e genes resistentes a esses medicamentos e, portanto, reduzir a eficácia dos agentes medicinais.

Disponíveis para combater infecções bacterianas e tratar diversas inflamações, respectivamente, os fármacos Ciprofloxacina (CIP) e Ibuprofeno (IBU) têm liderado a lista dos medicamentos mais consumidos e quantidades significativas de seus resíduos têm sido identificadas em diferentes fontes de água ao redor do mundo, conforme apontam diversos estudos (MAHMOOD; AL-HAIDERI; HASSAN, 2019; LAMARCA *et al.*, 2020). Outra grande preocupação, envolve o descarte indiscriminado de corantes orgânicos, a exemplo do azul de metileno (AM), que também tem provocado a contaminação de grandes volumes de água em rios e lençóis freáticos (HOSSAIN; SARKER; KHAN, 2018; OSAJIMA *et al.*, 2023; ROCHA *et al.*, 2022). Este produto, além de inibir a presença de oxigênio dissolvido em ambientes aquáticos e prejudicar a fauna presente (ONG *et al.*, 2005), também se manifesta como um potencial cancerígeno, conforme discutido em Ramsay, Dunford e Gillman (2007). A natureza tóxica desses contaminantes, aliada à dificuldade de removê-los dos ambientes aquáticos, tem gerado considerável preocupação, principalmente pelos impactos que podem causar à saúde humana. Diante dessa problemática, eliminar a presença desses contaminantes nos ecossistemas é essencial e a implementação de tecnologias baseadas em Processos Oxidativos Avançados (POAs), tem se mostrado muito promissora para o tratamento de águas

residuais, principalmente quando os métodos convencionais não são eficientes (SÁ *et al.*, 2021). Os POAs são métodos de tratamento de águas e efluentes, altamente eficientes, que utilizam diferentes reações químicas para oxidar e degradar diversos poluentes orgânicos recalcitrantes (FRANÇA *et al.*, 2023).

Integrando os POAs, diferentes técnicas têm sido empregadas para a degradação de moléculas de CIP, IBU e AM, como foto-Fenton (GIRI; GOLDBER, 2019; SUN *et al.*, 2021; QUYNH *et al.*, 2023), ozonização (ALEKSIC *et al.*, 2021; QUERO-PASTOR *et al.*, 2014; SHANG *et al.*, 2024) e processos fotocatalíticos (BANO *et al.*, 2023; SILVA *et al.*, 2020; SHANMUGAM *et al.*, 2023). Entretanto, por ser um método simples, de baixo custo e com ampla aplicabilidade, a fotocatalise heterogênea vem ganhando destaque e se caracteriza como uma opção sustentável e eficaz para a remoção de diferentes substâncias tóxicas em efluentes. Em geral, esse método se baseia na geração de pares elétron-buraco, a partir da fotoativação de um semicondutor por irradiação de luz UV e visível, em que elétrons da banda de valência são excitados para a banda de condução. Quando disponíveis na superfície do fotocatalisador, esses pares são responsáveis pela formação de espécies oxidativas, principalmente os radicais $\bullet\text{OH}$, que interagem com a molécula poluente, causando sua degradação (TRAN *et al.*, 2023).

Inúmeros semicondutores têm sido explorados em processos fotocatalíticos, mas o óxido de zinco (ZnO) vem se destacando como um importante fotocatalisador, principalmente por ser um material com alta estabilidade, alto poder oxidante, não toxicidade e baixo custo de fabricação (JERÔNIMO *et al.*, 2024; ROCHA *et al.*, 2023). Em geral, a capacidade fotocatalítica do ZnO pode ser impactada por diversos fatores, como condições de síntese, defeitos estruturais, lacuna de energia, morfologia, inserção de dopantes, entre outros (ULYANKINA *et al.*, 2021; MAKROPOULOU *et al.*, 2020). No entanto, o rápido processo de recombinação dos pares foto gerados é um aspecto importante que pode afetar negativamente o desempenho de fotocatalisadores à base de ZnO. Nesse sentido, a inserção de elementos dopantes na rede cristalina do ZnO se mostra uma estratégia bastante eficaz, uma vez que podem estabelecer novos níveis de energia na faixa de banda proibida, promovendo a captura de elétrons fotoexcitados e inibindo a recombinação (ZHANG *et al.*, 2014). Isto permite que as espécies oxidativas permaneçam disponíveis para reações redox mais longas na superfície do material, garantindo assim um desempenho eficiente (ZHENG; LI, 2017; NADEEM *et al.*, 2022; FATIMA *et al.*, 2023). Diferentes elementos, foram explorados como dopantes da rede do ZnO, e o efeito de cada um deles nas propriedades gerais depende de fatores como o método de síntese e a concentração de cátions na rede (SÁ, *et al.*, 2021; PEÑA-GARCIA *et al.*, 2019; PEÑA-GARCIA *et al.*, 2020; ROCHA *et al.*, 2023). Por exemplo, a utilização metal de

transição níquel (Ni) como elemento dopante, tem atraído a atenção de inúmeros pesquisadores devido à melhoria causada na fotodegradação de diversos contaminantes. Zyoud (*et al.*, 2023) mostram que o ZnO dopado com Ni²⁺ aumentou a degradação do AM sob luz azul em comparação com compostos não dopados. Além disso, a inserção de cátions de terras raras, a exemplo do neodímio (Nd), também têm impactado positivamente a resposta fotocatalítica de nanoestruturas de ZnO, conforme descrito em outros trabalhos (SAMANTA; GOSWAMI; MAHAPATRA, 2019; POONGODI; KUMAR; JAYAVEL, 2015).

Por outro lado, é possível ajustar as propriedades do ZnO alterando as condições de síntese, incluindo métodos de fabricação, tipos de reagentes, controle de pH e temperatura de recozimento (NADEEM *et al.*, 2022; SOARES *et al.*, 2022). Portanto, a melhoria da pureza estrutural e das propriedades do ZnO pode ser alcançada pela otimização dos parâmetros de síntese. Métodos como sol-gel (PEÑA-GARCIA *et al.*, 2019), precipitação (DAS *et al.*, 2018), hidrotérmico (DUO *et al.*, 2018), ultrassônico (QU *et al.*, 2020) e estado sólido (CHEMINGUI *et al.*, 2021) são algumas das principais técnicas utilizadas para a síntese de diferentes nanoestruturas de ZnO. No entanto, esses métodos são realizados na presença de reagentes tóxicos, o que representa um sério problema devido à geração de resíduos nocivos. Neste cenário, o uso da síntese verde baseada em polissacarídeos naturais para o crescimento de nanoestruturas de ZnO surge como uma alternativa promissora para reduzir o uso de substâncias nocivas em processos de síntese (ARAUJO; TRIGUEIRO; HONÓRIO, 2018). Especificamente, polissacarídeos na forma de gomas vegetais podem atuar como agentes estabilizadores, interferindo na morfologia e no crescimento de nanoestruturas (PADIL *et al.*, 2018). Além disso, estudos recentes têm relatado o uso bem-sucedido das gomas de *Caju* (LINS *et al.*, 2023), *Mangífera* (SILVA *et al.*, 2024) e *Cordia myxia* (NAGARAJA; HWAN, 2023) para a síntese de diferentes estruturas de ZnO. Outro aspecto que não tem sido amplamente investigado na literatura, diz respeito aos efeitos do pH de síntese nas propriedades do ZnO. Segundo Castro-Lopes (*et al.*, 2020), alterações nos valores de pH durante a síntese de compostos à base de ZnO podem promover alterações na densidade de defeitos estruturais do semicondutor e, portanto, modificar suas propriedades. Outros estudos também observaram, a formação de nanopartículas (NPs) de ZnO com diferentes morfologias dependendo do valor de pH (SOARES *et al.*, 2023; SAKATA *et al.*, 2020). Além disso, Gherbi (*et al.*, 2022) observaram que a alteração das condições ácidas do meio precursor pode resultar em melhorias na atividade do ZnO como fotocatalisador.

Com base nestes argumentos, apresentamos um estudo com foco no procedimento de síntese verde, assistida por goma de *caju*, para obter diferentes sistemas: o primeiro sistema

consiste no fotocatalisador $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$ sintetizado em vários valores de pH (pH 5, 7, 9, 11 e 13), enquanto o segundo aborda o fotocatalisador $Zn_{1-x}Ni_xO$ sintetizado nas concentrações de dopagem ($x = 0,00; 0,01$ e $0,03$). Especificamente, para o primeiro sistema, apresentamos uma análise aprofundada dos efeitos da variação do pH de síntese nas propriedades estruturais, ópticas e morfológicas, bem como no desempenho fotocatalítico do fotocatalisador $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$ para degradar os contaminantes farmacêuticos Ciprofloxacino (CIP) e Ibuprofeno (IBU). Por outro lado, para o sistema envolvendo o composto $Zn_{1-x}Ni_xO$, foi feita uma investigação dos efeitos do dopante Ni^{2+} nas propriedades estruturais, ópticas e morfológicas e no desempenho fotocatalítico para a remoção do corante azul de metileno (AM). Além disso, os estudos fotocatalíticos tiveram como objetivo avaliar a estabilidade do fotocatalisadores e estabelecer os mecanismos envolvidos nas reações de fotodegradação dos contaminantes alvo. No geral, esta pesquisa é altamente relevante, pois investiga a influência da dopagem e de parâmetros de síntese, como o pH, nas propriedades de compostos à base de ZnO, uma abordagem que tem sido pouco explorada na literatura. Além disso, destaca o uso de polissacarídeos naturais (goma de *caju*) como uma opção econômica e ecologicamente sustentável para sintetizar óxidos semicondutores dopados.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivos Gerais

Sintetizar, pelo método sol-gel e usando a goma de *caju* como agente mediador, compostos à base de ZnO. Particularmente, focaremos em investigar o efeito da dopagem e dos parâmetros de síntese, como o pH, sobre as propriedades estruturais, ópticas e morfológicas, bem como na eficiência fotocatalítica dos materiais na remoção de corantes e fármacos em meio aquoso.

1.1.2 Objetivos Específicos

1. Isolar e purificar o polissacarídeo natural (goma de *caju*);
2. Sintetizar o composto $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$ em diferentes valores de pH (pH = 5, 7, 9, 11 e 13) através do método sol-gel e usando a goma de *caju* como *templates* de crescimento;
3. Sintetizar o composto $Zn_{1-x}Ni_xO$ nas concentrações de dopagem ($x = 0,00; 0,01$ e $0,03$) através do método sol-gel e usando a goma de *caju* como *templates* de crescimento;

4. Investigar o efeito da dopagem e dos parâmetros de síntese, tais como o pH e uso do polissacarídeo natural, sobre as propriedades estruturais, óticas e morfológicas dos compostos $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$ e $Zn_{1-x}Ni_xO$;
5. Estudar a eficiência fotocatalítica dos compostos $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$ e $Zn_{1-x}Ni_xO$ em soluções de poluentes orgânicos (corantes e/ou fármacos).
6. Investigar os mecanismos envolvidos no processo de fotodegradação dos poluentes através de testes com inibidores;
7. Analisar a capacidade dos fotocatalisadores em remover os poluentes ao longo de ciclos de reutilização;
8. Estudar a estabilidade estrutural dos compostos após os ciclos de reutilização.

A presente dissertação está estruturada em quatro capítulos. No capítulo 1, apresenta-se esta Introdução. No capítulo 2, são demonstradas, detalhadamente, as condições e metodologias utilizadas para a síntese dos fotocatalisadores e apresentadas as técnicas utilizadas para a caracterização dos mesmos. O capítulo 3 contém os resultados obtidos através do processamento dos dados alcançados pelas medidas de caracterização para os diferentes sistemas envolvendo o ZnO. Finalmente, no capítulo 4, são expostas as principais conclusões acerca dos resultados discutidos, bem como as perspectivas para a continuidade desta linha de pesquisa em futuros trabalhos.

2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.1 Matérias primas e procedimentos experimentais para obtenção da goma de *caju* e dos compostos $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$ (pH = 5, 7, 9, 11 e 13) e $Zn_{1-x}Ni_xO$ (x = 0,00; 0,01 e 0,03)

2.1.1 Matérias primas

Nitrato de zinco hexahidratado ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6(H_2O)$), nitrato de neodímio pentahidratado ($Nd(NO_3)_3 \cdot 5(H_2O)$) e nitrato de níquel pentahidratado ($Ni(NO_3)_2 \cdot 5(H_2O)$), todos com 99,0% de pureza e obtidos da Sigma Aldrich Brasil, foram os reagentes precursores utilizados para a síntese dos fotocatalisadores $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$ (pH = 5, 7, 9, 11 e 13) e $Zn_{1-x}Ni_xO$ (x = 0,00; 0,01 e 0,03). Para a dissolução das matérias-primas e ajuste de pH, foram utilizados água destilada e hidróxido de amônio (NH_4OH), respectivamente. Para os testes fotocatalíticos, foram empregados ciprofloxacino (Cipro® - Bayer), ibuprofeno (Buscofem – Boehringer), azul de metileno (Dinamic, 97,0%), álcool metílico (MetOH) (Neon, 99,5%), ácido etilenodiamino tetra-cético (EDTA) (Dinamic, 99,0%) e nitrato de prata (Vetec, 99,0%).

2.1.2 Procedimentos experimentais para a obtenção da goma do *caju*

A **Figura 1** ilustra o processo de purificação da goma de *caju*. Previamente, uma quantidade satisfatória de exsudato foi extraída do caule de cajueiros (*Anacardium Occidentale* L.). Dessa forma, 40 g do exsudato foram trituradas utilizando um almofariz, adicionadas à 200 mL de água destilada e agitadas por 24 horas, resultando em um líquido leitoso. O líquido resultante foi, então, separado dos resíduos sólidos, por centrifugação a 2000 rpm durante 3 minutos e filtrado por três vezes com o auxílio de um funil e de um tecido de ceda, para garantir a remoção de quaisquer resíduos sólidos. Após este processo, o pH da solução, inicialmente ácido (pH = 3), foi neutralizado (pH = 7) mediante a adição de hidróxido de sódio (NaOH) com molaridade de 1,0 M. Em seguida, com a adição de etanol ao sobrenadante, numa proporção de 1:3 (v/v), houve a precipitação da goma na forma de pequenos flocos suspensos no líquido. A goma foi, então, centrifugada a 2000 rpm durante 3 minutos de modo a ser separada do álcool. Após isto, o produto foi lavado por três vezes em acetona (99,0%) e seco numa estufa a 100 °C por 14 horas. Como resultado do processo de purificação, cerca de 15 g de goma de *caju* foram obtidas após a secagem.

Figura 1 – Esquema ilustrativo do processo de purificação da goma de *caju*.



Fonte: autor, 2024.

2.1.3 Síntese verde do fotocatalisador $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$ (pH = 5, 7, 9, 11 e 13) pelo método sol-gel

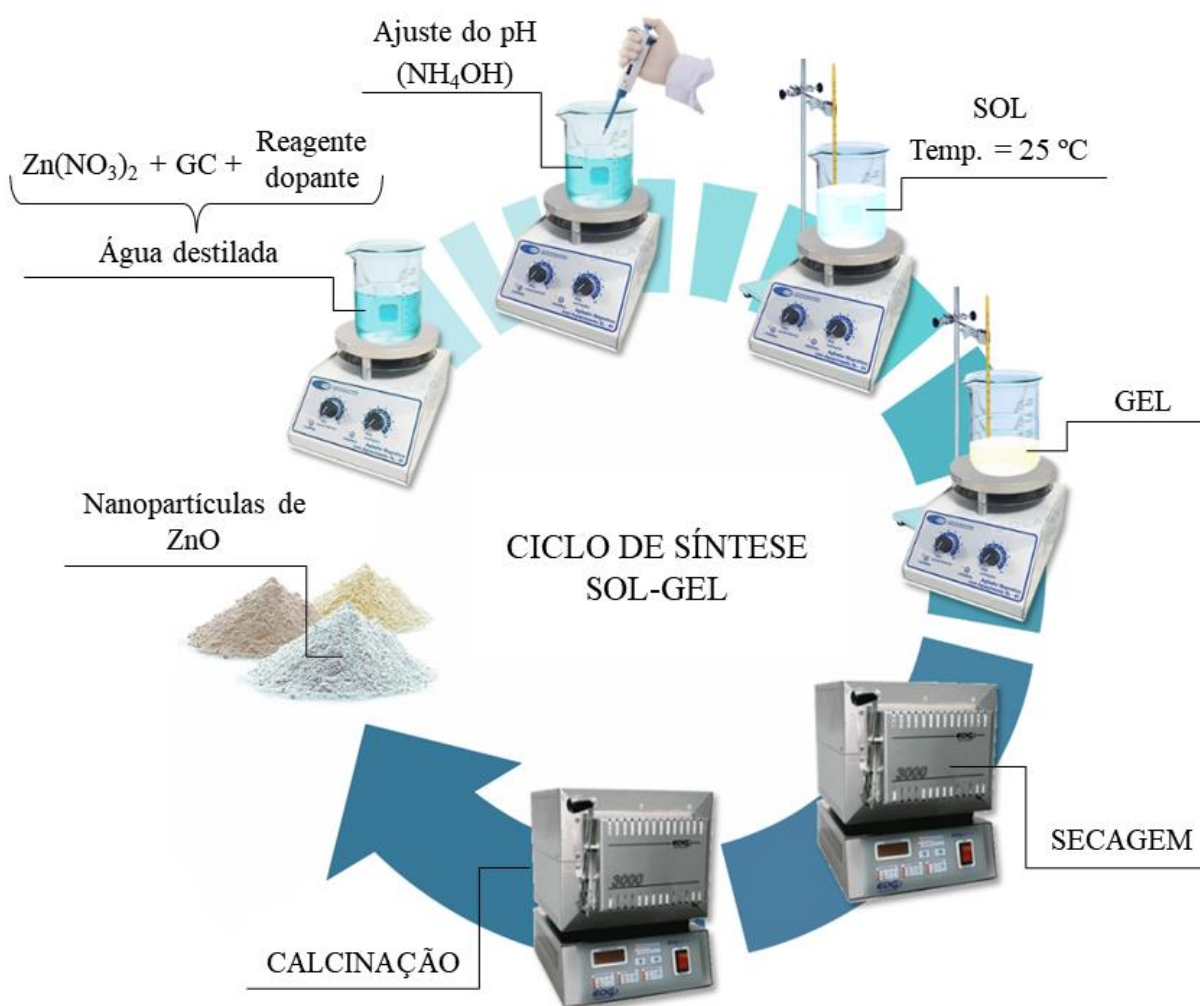
Utilizando o método sol-gel, o fotocatalisador $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$ foi sintetizado em diferentes valores de pH, sendo nomeado de acordo com o valor de pH de síntese: NdZ5 (para pH = 5), NdZ7 (para pH = 7), NdZ9 (para pH = 9), NdZ11 (para pH = 11) e NdZ13 (para pH = 13). Durante o processo de síntese, os reagentes $Zn(NO_3)_2$ e $Nd(NO_3)_3$ foram adicionados em quantidades estequiométricas à 100 mL de água destilada, juntamente com 1% (m/v) de goma de *caju*. As soluções resultantes (reagentes + água destilada), todas na concentração de $0,7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, foram agitadas continuamente por 1 hora. Inicialmente, todas as soluções precursoras tinham um pH de 5 (ácido). Quatro dessas soluções foram, então, ajustadas para valores de pH de 7, 9, 11 e 13 usando NH_4OH na concentração de 1,0 M. Após isso, as soluções foram aquecidas a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ e agitadas por 4 horas até formar um gel viscoso. As etapas finais da síntese envolveram a secagem dos produtos a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 48 horas e a calcinação, ocorrendo com uma rampa de aquecimento de $1 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e nas seguintes temperaturas: primeiro a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora, para eliminar possíveis resíduos orgânicos oriundos da goma de *caju* e, depois, a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas, para a obtenção da fase cristalina e organização da estrutura. O esquema ilustrativo do processo de síntese é mostrado na **Figura 2**.

2.1.4 Síntese verde do fotocatalisador $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($x = 0,00; 0,01$ e $0,03$) pelo método sol-gel

A síntese das amostras com composição $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($x = 0,00; 0,01$ e $0,03$) foi realizada usando o método sol-gel e a **Figura 2** ilustra as etapas de síntese. De maneira análoga ao procedimento realizado na síntese anterior, 1% (m/v) do polissacarídeo natural goma de *caju* (CG) e quantidades estequiométricas dos reagentes $Zn(NO_3)_2$ e $Ni(NO_3)_2$ foram pesados e

adicionados à 100 mL de água destilada, para obter uma solução com concentração de $0,7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. As soluções foram mantidas sob agitação magnética a 500 rpm por 1 hora. Após ajuste do pH para 7 com NH_4OH , as soluções foram aquecidas a 85°C por 5 horas sob agitação constante para formar o gel. Finalmente, os produtos resultantes foram secos por 48 horas a 120°C e, então, calcinados: primeiro por 1 hora após atingir uma temperatura de 300°C e, então, por 2 horas após atingir 450°C . Todo o processo de calcinação foi realizado com uma rampa de aquecimento de $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. As amostras dopadas e não dopadas foram obtidas sob as mesmas condições de síntese. Os produtos finais foram nomeados de acordo com a porcentagem de dopante: ZN0 (para o ZnO puro), ZN1 (para a amostra dopada com 1% Ni^{2+}) e NZ3 (para a amostra dopada com 3% Ni^{2+}).

Figura 2 – Esquema ilustrativo do processo de síntese dos fotocatalisadores $\text{Zn}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{O}$ (pH = 5, 7, 9, 11 e 13) e $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ($x = 0,00; 0,01$ e $0,03$).



Fonte: autor, 2024.

2.1.5 Metodologia para a realização dos testes fotocatalíticos para os compostos $Zn_{0,98}Ni_{0,02}O$ (pH = 5, 7, 9, 11 e 13) e $Zn_{1-x}Ni_xO$ (x = 0,01 e 0,03)

A eficiência fotocatalítica dos compostos $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$ (pH = 5, 7, 9, 11 e 13) e $Zn_{1-x}Ni_xO$ (x = 0,01 e 0,03) foi avaliada para a degradação de diferentes contaminantes. Por exemplo, para os testes envolvendo o composto $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$, foram utilizadas soluções aquosas dos fármacos Ciprofloxacina (CIP) e Ibuprofeno (IBU), com concentrações de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. A fonte de luz utilizada para este sistema, foi uma lâmpada comercial de mercúrio sem o bulbo, com potência de 125 W (base E-27, FoxLux (pico de emissão em 350 – 450 nm)) e com intensidade de radiação de $5,0 \pm 0,2 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^2$ verificada por um luxímetro (Digital Lux Meter). Em contraste, para o composto $Zn_{1-x}Ni_xO$ (x = 0,01 e 0,03), os testes fotocatalíticos foram realizados utilizando uma solução aquosa do corante azul de metileno (AM) como contaminante modelo, cuja concentração foi de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Neste sistema, os experimentos ocorreram sob a exposição à radiação UV de uma lâmpada comercial de mercúrio sem bulbo, com potência de 160 W (base E-27, FoxLux (pico de emissão em 350 – 450 nm)). A intensidade de radiação desta lâmpada foi medida em $6,0 \pm 0,2 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^2$ por meio de luxímetro da Digital Lux Meter.

Para ambos os sistemas, os experimentos ocorreram dispersando $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ do fotocatalisador à 100 mL da solução do contaminante modelo em um reator de borossilicato. Dessa forma, cada solução foi mantida sob agitação magnética e controle de temperatura ($25,0 \pm 1,0 \text{ }^\circ\text{C}$) utilizando um banho termostático (Cienlab ultra thermostatic bath, Modelo: CE-110/10). Após manter cada sistema no escuro por 30 minutos para atingir o equilíbrio de adsorção/dessorção, eles foram submetidos à radiação UV. Para o sistema envolvendo o $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$, o tempo de irradiação foi de 150 minutos. Por outro lado, o tempo de irradiação para os testes utilizando o $Zn_{1-x}Ni_xO$ (x = 0,01 e 0,03) foi de 120 minutos. Durante a reação irradiada, pequenas alíquotas da solução foram retiradas em intervalos regulares, com o auxílio de uma seringa, e separadas por centrifugação, utilizando três ciclos a 5000 rpm por 2 minutos cada. A eficiência fotocatalítica dos compostos estudados foi, então, calculada por meio da equação (1), observando-se a variação entre a concentração inicial (C_0) e final (C) de cada contaminante, a partir da sua banda de máxima absorção. A degradação dos fármacos CIP e IBU foi monitorada utilizando a banda de absorção em 276 nm e 221 nm, respectivamente, enquanto a banda de absorção em 664 nm foi utilizada para monitorar a degradação do corante AM.

$$\text{Eficiência}(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

Além disso, testes de reutilização, por três ciclos consecutivos, foram realizados utilizando o fotocatalisador de melhor desempenho para avaliar sua estabilidade na degradação do contaminante. Nesta etapa, o material sólido foi separado, lavado, seco e reutilizado em uma nova solução poluente sob as mesmas condições dos testes antecedentes. Para investigar o papel de diferentes espécies reativas no processo fotocatalítico de cada sistema, foram realizados estudos de sequestradores de radicais. Para isso, foram adicionados, separadamente, aos sistemas o reagente ácido etilenodiamino tetra-cético (EDTA) ($2,4 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), álcool metílico (MetOH) ($3,4 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) e nitrato de prata (AgNO_3) ($5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), e a eficiência fotocatalítica foi determinada para cada caso. Neste caso, os testes também foram realizados nas mesmas condições dos testes fotocatalíticos, apenas adicionando cada inibidor no início de cada reação.

2.2 Técnicas de caracterização usadas para o estudo dos compostos $\text{Zn}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{O}$ (pH = 5, 7, 9, 11 e 13) e $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ (x = 0,00; 0,01 e 0,03)

2.2.1 Difração de Raio-X

A difração de raios X (DRX) é uma técnica não destrutiva utilizada para caracterizar a estrutura de materiais. A análise por DRX de uma amostra cristalina é capaz de fornecer informações relevantes sobre a estrutura cristalina, composição química e propriedades físicas (RAJA *et al.*, 2022). De modo geral, as medições são realizadas quando um feixe de raios-X monocromático é colimado na direção de uma amostra. Ao atingirem a amostra, os raios-X são espalhados elasticamente pelos elétrons dos átomos presentes na estrutura do material alvo, sem haver perda de energia. Esta colisão, resulta na mudança de trajetória do fóton de raio-X, mas com a mesma energia que o fótons incidente. Em outras palavras, pode-se dizer que a onda eletromagnética na faixa dos raios-X é absorvida pelo elétron e, instantaneamente, reemitida (EPP *et al.*, 2016). Dessa forma, os átomos presentes na estrutura do material alvo atuam como centros de emissão de raios-X. Quando os átomos, que geram o espalhamento, estão dispostos em arranjos periódicos e apresentam distanciamento interplanar na ordem do comprimento de onda da radiação incidente, podem ser observados, em vários ângulos, um efeito de interferência dos raios-X espalhados. Os planos atômicos de onde os raios-X são espalhados,

são considerados planos refletores. Dessa forma, se os feixes espalhados estiverem em fase, eles interferem construtivamente, havendo a formação de um pico com determinada intensidade no ângulo de espalhamento específico (RAJESWARI *et al.*, 2020).

No presente trabalho, a caracterização estrutural dos materiais sintetizados foi realizada utilizando um difratômetro de raios X, modelo D8 Advance da marca Bruker, com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e um filtro de níquel instalado. Todas as medidas foram realizadas em amostras em pó e com ângulo de varredura na faixa $25^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, variando a uma taxa de 1°min^{-1} (configuração Bragg-Brentano). O difratômetro utilizado, está instalado no Centro Multiusuário de Pesquisa e Caracterização de Materiais (CEMUPEC), da Universidade Federal Rural de Pernambuco, Unidade Acadêmica de Cabo de Santo Agostinho.

2.2.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma importante técnica de caracterização não destrutiva, utilizada para identificar os modos vibracionais, rotacionais e outros modos de baixa frequência de uma ou mais moléculas em sistemas mais complexos. Com a identificação destes modos, é possível conhecer a estrutura química e outras propriedades estruturais e físicas de uma certa molécula ou composto inorgânico (NISHATH; KRISHNAVENI, 2023). Quando a luz, oriunda de um laser, incide sobre a amostra, parte dos fótons interagem com as moléculas, resultando em um desvio de energia Raman que é típico das vibrações moleculares específicas presentes na amostra (SALETNIK; SALETNIK; PUCHALSKI, 2021). Isso resulta em um espalhamento inelástico da luz, com a frequência espalhada sendo diferente da frequência original devido à forma se comportam após o processo de excitação. Este efeito também é conhecido como “efeito Raman”. A partir do espalhamento destas frequências, é possível conhecer a composição de um dado material, bem como, investigar suas propriedades estruturais (NISHATH; KRISHNAVENI, 2023; RAMAN; RAMESHWAR; PRAKASH, 2021). Por ser um método de análise sensível às mudanças estruturais do ZnO devido à dopagem catiônica e mudanças de parâmetros de síntese, a espectroscopia Raman foi empregada como uma ferramenta para analisar as modificações nos modos vibracionais das amostras sintetizadas e, assim, obter uma caracterização estrutural dos materiais mais completa.

Para o composto $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ($x = 0,00; 0,01 \text{ e } 0,03$), as medições de espectroscopia Raman foram obtidas em um espectrômetro Raman, modelo Santerra da Brunner, com microscópio Olympus BX50 acoplado e um dispositivo de carga acoplado (CCD – “Charge-

Coupled Device”) usado como detector. O Espectrômetro Raman está instalado no Laboratório de Física dos Materiais (FisMat) da Universidade Federal do Piauí.

2.2.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é um método de análise que detecta a energia das vibrações moleculares através da absorção de radiação infravermelha pela amostra após a iluminação (MATTSSON *et al.*, 2024). Com isso é possível compreender, detalhadamente, as estruturas moleculares e das interações químicas presentes em diversas amostras. Em geral, a amostra, é irradiada com radiação infravermelho, geralmente, numa faixa de $4000-400\text{ cm}^{-1}$ do espectro eletromagnético, resultando em um espectro infravermelho de absorção e ao longo do qual, são identificados diferentes compostos orgânicos e inorgânicos na estrutura do material analisado. Desse modo, as informações obtidas do espectro real através do interferograma, são convertidas utilizando o processo matemático da Transformada de Fourier (YUAN *et al.*, 2016; ZHOU *et al.*, 2017). Com isso, os diferentes grupos moleculares específicos, predominantes na amostra, poderão ser distinguidos através de dados do espectro no software automatizado de espectroscopia.

Para o sistema $\text{Zn}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{O}$ sintetizado em diferentes níveis de pH (pH = 5, 7, 9, 11 e 13), os espectros FTIR foram obtidos através de espectrômetro Agilent Technology, modelo CARY 630, instalado no Laboratório de Física dos Materiais (FisMat) da Universidade Federal do Piauí.

2.2.4 Espectroscopia por Reflectância Difusa

A Espectroscopia por Refletância Difusa (DRS) é uma técnica não invasiva, que permite a análise de determinado material através de medições da luz refletida pela sua superfície em diferentes comprimentos de onda. Além disso, esta técnica é adequada para materiais opacos ou semi-opacos, onde a penetração da luz na amostra não é necessária. Quando uma amostra é irradiada com um feixe luminoso em um comprimento de onda específico, ao interagir com seus grãos, a luz refletida poderá apresentar um componente especular e difuso. A intensidade da luz refletida é registrada em função do comprimento de onda, resultando em um espectro de reflectância difusa. O espectro de reflectância difusa fornece informações sobre as características ópticas da amostra, incluindo a absorção de luz em diferentes comprimentos de onda (ZHOU *et al.*, 2017). Além disso, a partir deste espectro, é possível extrair informações

sobre a lacuna de energia da amostra estudada, bem como, informações sobre a presença de defeitos estruturais e o quanto eles influenciam nas propriedades óticas do material.

As medidas de Reflectância Difusa, foram obtidas em um espectrofotômetro UV-VIS, Shimadzu, UV-2700. O espectrofotômetro está instalado no Centro Multiusuário de Pesquisa e Caracterização de Materiais (CEMUPEC), da Universidade Federal Rural de Pernambuco, Unidade Acadêmica de Cabo de Santo Agostinho.

2.2.5 Fotoluminescência

A espectroscopia de fotoluminescência (FL) é uma importante técnica de caracterização não destrutiva, utilizada para investigar as propriedades óticas de um material (NAIK *et al.*, 2023). Com a incidência de fótons no material, os seus elétrons, ao absorver a energia destes fótons, são excitados a um estado eletrônico mais energético. Após este processo, os elétrons são relaxados para o estado fundamental, liberando a energia absorvida na forma de fótons. Este processo configura o efeito de fotoluminescência (WANG; XIAO-KE; GAO, 2019). O espectro de fotoluminescência mostra a intensidade da luz emitida em função do comprimento de onda e pode fornecer informações importante sobre as transições eletrônicas no material, além da presença de defeitos na sua estrutura.

As medidas de fotoluminescência foram obtidas em um espectrofluorômetro Horiba-Jobin Yvon Fluorolog-3, com excitação a 320 nm. O espectrofluorômetro está instalado no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco.

2.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma importante técnica de caracterização utilizada para analisar a morfologia da superfície de determinado material a partir de micrografias com alta resolução. As micrografias são obtidas a partir de interações entre um feixe de elétrons produzido e focalizado pelo equipamento e a superfície do material caracterizado (GUTIERREZ; MENDEZ; VAZQUEZ, 2017). Especificamente, o feixe de elétrons realiza uma varredura da superfície do material, capaz de provocar, por exemplo, a emissão de elétrons secundários e retroespalhados. A detecção destes sinais permite a formação de imagens detalhadas da morfologia do material, com resoluções que podem chegar a cerca de 1 a 10 nm (AMIDON; MEYER; MUDIE, 2017). Os equipamentos de MEV utilizam um filamento de tungstênio que opera em uma diferença de potencial de 50 KeV e é aquecido a

altas temperaturas (geralmente entre 2500°C e 3000°C), o que faz com que os elétrons sejam emitidos pela sua superfície (ADEYEYE; SHIMON, 2015). Outro importante aspecto nesta técnica envolve o método de preparação adequada da amostra para sua varredura. Neste contexto, a desidratação e a metalização (para amostras não condutoras), por exemplo, são alguns dos principais métodos empregados para obter imagens com resolução melhorada. Acoplado à maioria dos microscópios eletrônicos modernos, está um detector de energia dispersiva. A Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) é uma técnica complementar comumente utilizada para a análise quantitativa e semiquantitativa de elementos químicos, cujo o número atômico seja superior a 11. Além disso, a EDS também pode mapear a distribuição espacial dos elementos na amostra, contribuindo para a investigação da heterogeneidade da composição, compreender a distribuição de materiais em nanoestruturas e identificar fases ou impurezas específicas no material analisado (XIAO *et al.*, 2022).

No presente estudo, um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo TESCAN MIRA3, foi utilizado para o estudo da morfologia dos materiais sintetizados. Por outro lado, um MEV, TESCAN VEGA3 com um espectrômetro de energia dispersiva (EDS) da Oxford, modelo 51-ADD0048 acoplado, foi utilizado para a análise composicional dos fotocatalisadores estudados. O TESCAN MIRA3 está instalado no programa de pós-graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, enquanto o TESCAN VEGA3 está instalado no CEMUPEC, da Universidade Federal Rural de Pernambuco, Unidade Acadêmica de Cabo de Santo Agostinho.

2.2.7 Método BET

O método Brunauer-Emmet-Teller (BET) é uma técnica de caracterização física utilizada para fornecer dados quantitativos sobre a área superficial específica e a distribuição da porosidade em materiais sólidos (JARONIEC; KRUK; SAYARI, 1998). Para a análise BET, são medidas isotermas de adsorção, que constituem em gráficos da quantidade de gás não reativo adsorvido em função da pressão do gás a uma temperatura constante. Normalmente, o nitrogênio (N₂) a 77 K é o adsorbato gasoso mais empregado para sondagem de superfícies pelo método BET (BAIG *et al.*, 2021). Dessa forma, as isotermas obtidas são convertidas em um gráfico BET linearizado e, a partir dos cálculos do BET, obter informações sobre o tamanho e a distribuição dos poros, além área superficial.

Neste trabalho, um instrumento Quanta Chrome Autosorb-iQ foi utilizado para obter as isotermas de adsorção/dessorção de N₂. Além disso, as áreas superficiais específicas das

amostras estudadas foram calculadas a partir do método Brunauer-Emmet-Teller (BET), enquanto as dimensões dos poros foram determinadas a partir método Barrett-Joyner-Halenda (BJH). O equipamento está instalado no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Síntese verde do fotocatalisador $\text{Zn}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{O}$: efeito do pH nas propriedades estruturais, ópticas, morfológicas e fotocatalíticas

3.1.1 Análise estrutural do fotocatalisador $\text{Zn}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{O}$ sintetizado em diferentes valores de pH

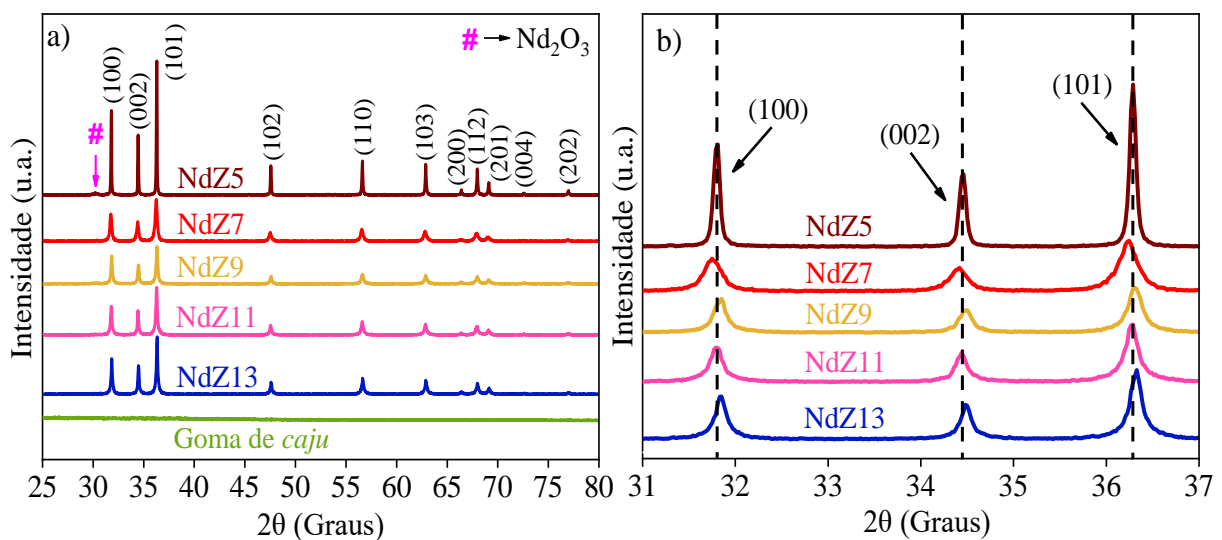
Por meio da análise dos padrões de DRX (**Figura 3**), investigamos a influência da variação do pH de síntese (pH = 5, 7, 9, 11 e 13) nas propriedades estruturais do fotocatalisador $\text{Zn}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{O}$. A **Figura 3a** mostra os padrões de DRX de todos os compostos sintetizados e da goma de *caju* (GC). Todas as amostras exibem picos bem definidos correspondentes aos planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) e (202), que são típicos da estrutura hexagonal wurtzita do ZnO, de acordo com o cartão JCPDS nº 36-1451 (ZELEKEW *et al.*, 2021). A **Figura 3a** também destaca o padrão de DRX da GC, onde é observada a ausência de quaisquer picos de difração, o que confirma a natureza amorfa do polissacarídeo. Nenhum pico adicional relacionado a impurezas ou fases segregadas foi observado para os fotocatalisadores $\text{Zn}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{O}$ sintetizados em pH 7, 9, 11 e 13. Isso sugere a formação de uma estrutura cristalina monofásica e a solubilidade completa dos cátions Nd^{3+} na rede hospedeira do ZnO (ZHOU; LU; XU, 2009). Por outro lado, embora o padrão de DRX do fotocatalisador $\text{Zn}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{O}$ sintetizado em pH 5 (NdZ5) indique a fase hexagonal do ZnO como majoritária, uma fase segregada correspondente ao Nd_2O_3 (JCPDS nº 77-2255) foi detectada em $2\theta = 30,21^\circ$ (VERMA; KUMAR; SINGHAL, 2020; SATPAL; ATHAWALE, 2018). Isso sugere que o pH (pH = 5) da solução precursora pode afetar a solubilidade completa de íons Nd^{3+} na estrutura cristalina do ZnO.

A **Figura 3b** mostra as ampliações dos três picos mais intensos correspondentes aos planos (100), (002) e (101), onde podem ser observadas variações de intensidade, largura e posição, com o aumento do pH. Uma observação semelhante foi relatada por Jalali (*et al.*, 2018) para nanocompósitos de ZnO/CuO sintetizados em diferentes níveis de pH. Por outro lado, usando a equação (2), que relaciona o espaçamento entre os planos cristalográficos (d_{hkl}) aos índices de Miller (hkl) e às constantes de rede (a e c) na estrutura hexagonal wurtzita do ZnO, os valores de a e c foram estimados a partir dos planos (100) e (002), respectivamente (ZELEKEW *et al.*, 2021).

$$\left(\frac{1}{d_{hkl}}\right)^2 = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2+hk+k^2}{a^2}\right) + \frac{l^2}{c^2}, \quad (2)$$

onde d_{hkl} pode ser obtido pela fórmula de Bragg $2d_{hkl}\sin\theta = \lambda$, sendo θ o ângulo de difração, e λ o comprimento de onda da radiação Cu-K α (1,5406 Å) (ABBASI; ZAHEDI; YOUSEFI, 2021). Com base na **Tabela 1**, as pequenas variações nas constantes de rede, aumentando os valores do pH, sugerem distorções na estrutura cristalina, conforme descrito por Ungula (*et al.*, 2018). Tais distorções podem ser causadas por defeitos gerados na estrutura dos materiais devido a fatores como: diferença entre os raios iônicos dos íons Nd³⁺ (1,00 Å) e Zn²⁺ (0,74 Å) (SOARES *et al.*, 2024), diferença entre os estados de oxidação dos cátions dopantes e hospedeiros, além da influência do pH, que pode estabelecer um ambiente propício ao surgimento de tensões e deformações na rede cristalina (MORKOÇ; OZGUR, 2009). Esses fatores também podem aumentar os defeitos de vacância de oxigênio na estrutura, conforme indicado pelos menores valores de razão c/a dos fotocatalisadores Zn_{0,98}Nd_{0,02}O sintetizados em diferentes níveis de pH (**Tabela 1**) em comparação ao valor relatado na literatura para o ZnO (1,633) (ZHENG; LI, 2017; FIFERE *et al.*, 2018). Por outro lado, a proximidade entre os valores de c/a para todos os compostos Zn_{0,98}Nd_{0,02}O reforça que a estrutura hexagonal do ZnO é mantida (SHARMA *et al.*, 2020).

Figura 3 – a) Padrões de DRX do fotocatalisador Zn_{0,98}Nd_{0,02}O (pH = 5, 7, 9, 11 e 13) e da GC e b) ampliação dos padrões com destaque para os picos (100), (002) e (101).



Fonte: autor, 2024.

As mudanças nas constantes a e c também foram refletidas nos valores do comprimento de ligação (L) dos fotocatalisadores $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$. Para determinar L , foi utilizada a equação (3), considerando os valores de a e c , além do parâmetro posicional $u = a^2/3c^2 + 0,25$, que define a quantidade pela qual cada átomo se move em relação ao seu vizinho na rede do ZnO (SAHAI; GOSWAMI, 2014).

$$L = \sqrt{\left(\frac{a^2}{3} + \left(\frac{1}{2} - u\right)^2 c^2\right)} \quad (3)$$

Neste caso, os valores de L flutuam com o aumento do pH, espelhando a tendência observada para a e c . Para as amostras sintetizadas em pH 5 e 7, os valores de L são 1,9787 Å e 1,9760 Å, respectivamente. Para os compostos obtidos em pH 9, 11 e 13, os valores de L são 1,9739 Å; 1,9764 Å e 1,9735 Å, respectivamente. Essas variações sugerem que o ajuste do pH durante a síntese é crucial, pois pode induzir distorções e tensões na estrutura do material, alterando a ligação atômica e a simetria da rede (LINS *et al.*, 2023). No entanto, esses resultados estão próximos do valor de L relatado na literatura para ZnO (1,9778 Å), certificando a estrutura hexagonal de wurtzita das amostras (WANG; WU; WEBB, 2003; ZAK *et al.*, 2011).

Por outro lado, as mudanças do pH influenciaram, significativamente, o tamanho médio do cristalito (D). Neste caso, D foi determinado pela análise dos picos de difração dos pós usando o modelo Williamson-Hall (W-H), que assume domínios de difração isotrópicos e considera a amplitude total dos padrões de difração como dependentes do tamanho do cristalito e da microdeformação da rede (WANG; WU; WEBB, 2003; RINI *et al.*, 2021). Este modelo está representado pela equação (4), na qual β_{hkl} é a largura total de um pico na metade de sua altura máxima (FWHM), ε é a microdeformação da rede, K é uma constante dependente do formato da partícula, assumindo o valor 0,9 para partículas esféricas; λ é o comprimento da radiação incidente, θ é o ângulo de difração dado em radianos e D é o parâmetro a ser determinado.

$$\beta_{hkl} \cos(\theta) = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin(\theta) \quad (4)$$

Os valores de D calculados mostraram mudanças significativas, desde o pH ácido para o alcalino (**Tabela 1**). Para as amostras NdZ5, NdZ7, NdZ9, NdZ11 e NdZ13, os valores D são 69, 162, 235, 96 e 95 nm, respectivamente. Essas variações podem ser atribuídas a uma série de fatores. Conforme reportado em outros estudos (KARUNA; JAMBLE; KALE, 2018; HUSSEN; DEJENE; TSEGA, 2019), o ajuste do pH da solução precursora pode impactar tanto

as propriedades estruturais quanto as características morfológicas, como tamanho e forma das nanopartículas. Essa influência decorre do equilíbrio entre os íons H^+ e OH^- na solução, que governa a hidrólise e a condensação da solução (RIBUT *et al.*, 2019). A síntese da amostra sem ajuste de pH (especificamente, em pH 5) resulta em uma concentração maior de íons H^+ em comparação aos íons OH^- (ALIAS; ISMAIL; MOHAMAD, 2010; RA; KARIM; NA, 2019).

Tabela 1 – Parâmetros estruturais do fotocatalisador $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$ (pH = 5, 7, 9, 11 e 13), calculados a partir dos padrões de DRX.

| Parâmetros de rede | NdZ5 | NdZ7 | NdZ9 | NdZ11 | NdZ13 |
|------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| a (Å) | 3,2512 | 3,2467 | 3,2432 | 3,2473 | 3,2423 |
| c (Å) | 5,2091 | 5,2022 | 5,1977 | 5,2042 | 5,1969 |
| c/a | 1,6023 | 1,6023 | 1,6023 | 1,6026 | 1,6028 |
| L (Å) | 1,9787 | 1,9760 | 1,9739 | 1,9764 | 1,9735 |
| D (nm) | 69 | 162 | 235 | 96 | 95 |
| ε (%) | $2,12 \times 10^{-3}$ | $5,34 \times 10^{-4}$ | $2,73 \times 10^{-3}$ | $1,64 \times 10^{-3}$ | $1,49 \times 10^{-3}$ |
| δ (nm ⁻²) | $2,10 \times 10^{-4}$ | $3,81 \times 10^{-5}$ | $1,81 \times 10^{-5}$ | $1,08 \times 10^{-4}$ | $1,10 \times 10^{-4}$ |

Fonte: autor, 2024.

De acordo com Alias, Ismail e Mohamad (2010), esse desequilíbrio iônico pode comprometer a formação de nanoestruturas de ZnO afetando, potencialmente, a dissolução de cátions dopantes na rede hospedeira, explicando assim a presença da fase Nd_2O_3 no padrão de DRX da amostra NdZ5. Adicionalmente, o excedente de íons H^+ no sol pode dificultar o

crescimento do cristalito (SOARES *et al.*, 2024), resultando no material sintetizado em pH 5, que possui o menor valor de D (69 nm) comparado às demais amostras. Por outro lado, a adição de NH_4OH à solução precursora, além de modificar a natureza ácida do meio, também é capaz de evitar a hidrólise descontrolada, melhorando a homogeneidade do sol e promovendo mecanismos de nucleação acelerada, que favorecem o rápido crescimento da nanopartícula devido à maior liberação de íons OH^- no meio (CASTRO-LOPES *et al.*, 2020). Neste sentido, quando o pH das soluções precursoras é ajustado para 7 e 9, observa-se um aumento significativo nos cristalitos das amostras, atingindo valores de 162 nm e 235 nm, respectivamente. Esses achados são consistentes com resultados relatados por vários autores (SHARMA *et al.*, 2020; ASHRAF *et al.*, 2015).

Nestas condições, o aumento dos valores de D para as amostras NdZ7 e NdZ9 pode ser explicado com base na presença crescente de íons OH^- na solução, o que tende a contribuir para o processo de polimerização das ligações metal-óxido, fazendo com que os íons presentes na solução se unam e aumentem o tamanho do cristalito (MOHAMED *et al.*, 2021). Além disso, outro possível fator contribuinte para o aumento de D envolve a expansão da estrutura cristalina induzida pela inserção de cátions Nd^{3+} e pela desordem atômica na rede hospedeira, considerando que o raio iônico de Nd^{3+} (1,00 Å) é notavelmente maior que o de Zn^{2+} (0,74 Å) (CASTRO-LOPES *et al.*, 2020; MOUSSA; EBRAHIM; ADLY, 2022). Entretanto, quando os materiais são sintetizados em meio altamente alcalino (neste caso, $\text{pH} \geq 11$), nota-se que o tamanho médio dos cristalitos diminui quando comparado às amostras de NdZ7 e NdZ9, assumindo valores de 96 e 95 nm para as amostras de NdZ11 e NdZ13, respectivamente. Isso pode ser atribuído à alta concentração de OH^- nas soluções que, ao reagir com ZnO , causa sua dissolução, resultando na redução do cristalito (MORKOÇ; OZGUR, 2009; KARTHIKA; RAVICHANDRAN, 2015).

Para os fotocatalisadores $\text{Zn}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{O}$, a microdeformação de rede (ϵ) também foi estimada e os resultados são mostrados na **Tabela 1**. Observa-se que ϵ diminui à medida que o valor de pH das amostras aumenta de 5 para 7 e de 9 para 11 e 13. De acordo com Moussa, Ebrahim e Adly (2022), a redução na microdeformação sugere uma conversão de um estado de tensão compressivo para um estado de tensão de tração na rede cristalina. Essa transformação pode resultar, potencialmente, da movimentação dos íons dopantes de posições de não equilíbrio para posições de equilíbrio dentro da estrutura cristalina, liberando tensões de tração (PEÑA-RAUDEL *et al.*, 2021), onde o pH desempenha um papel importante neste processo.

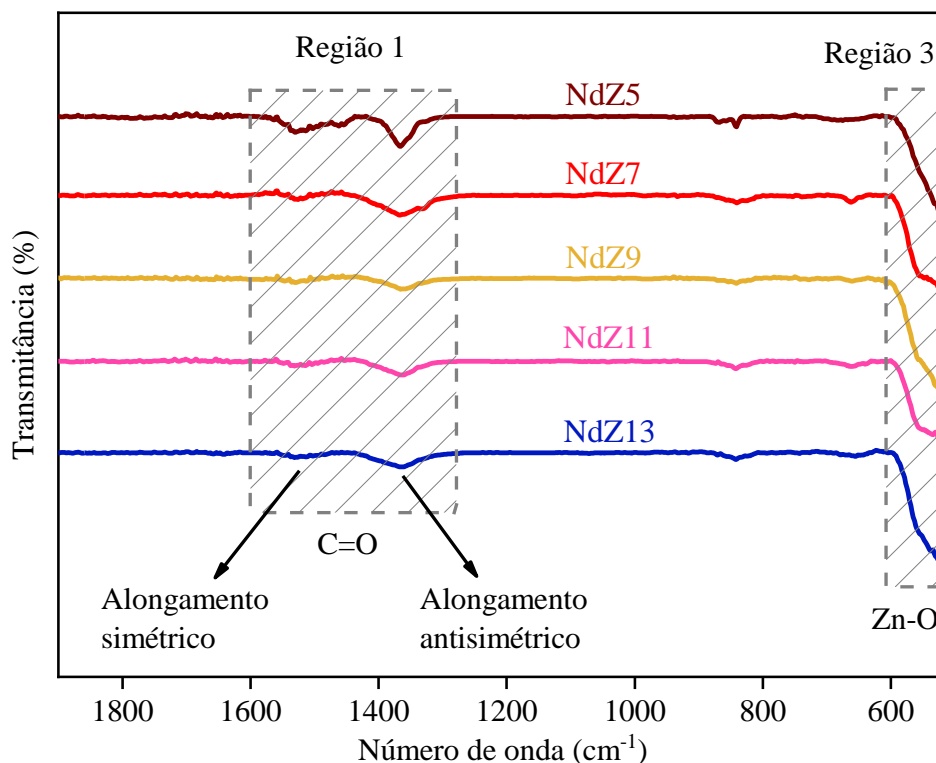
Em contraste, a densidade de discordâncias (δ) mede defeitos ou irregularidades na rede cristalográfica e é determinada pelo inverso do quadrado do tamanho médio do cristalito, conforme mostrado pela equação (5) (COSTA-SILVA *et al.*, 2022).

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (5)$$

Sahai e Goswami (2014) sugerem que materiais com maior dureza podem apresentar maior densidade de discordâncias, devido ao bloqueio do movimento de discordâncias por outras discordâncias presentes no cristal. A **Tabela 1** mostra que a variação do pH durante a síntese induziu mudanças nos valores de δ . O maior valor de δ obtido neste estudo foi para o fotocatalisador $\text{Zn}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{O}$ sintetizado em pH 5, possivelmente influenciado pela presença da fase secundária Nd_2O_3 na rede (DARROUDI *et al.*, 2014). Os valores de δ diminuíram significativamente para amostras obtidas em pH 7 e 9 e aumentaram novamente para compostos fabricados em pH 11 e 13.

Por outro lado, para confirmar a formação da fase hexagonal, a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada no fotocatalisador $\text{Zn}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{O}$ sintetizado em vários valores de pH. A **Figura 4** exibe os espectros de FTIR variando de 400 cm^{-1} a 2000 cm^{-1} , revelando picos de absorção correspondentes às vibrações do grupo carboxilato e ligações de rede do ZnO. Esses modos identificados são destacados em duas regiões dos espectros, com as mudanças na intensidade ligadas, potencialmente, à dopagem catiônica e à variação do pH. Na região 1, os picos em aproximadamente 1526 cm^{-1} e 1365 cm^{-1} indicam vibrações de alongamento simétricas e antissimétricas do grupo funcional C=O, respectivamente (ARAUJO; TRIGUEIRO; HONÓRIO, 2018; KARTHIKA; RAVICHANDRAN, 2015; SHARMA; JHA, 2017; PEÑA-GARCIA *et al.*, 2019). Ademais, na região 2, registra-se a ocorrência de uma banda de absorção proeminente entre 600 e 400 cm^{-1} , tipicamente designada ao modo vibracional de estiramento da ligação Zn–O em arranjos tetraédricos (SHARMA; JHA, 2017; ALAM; KHAN; ALI, 2018; ALEKSIC *et al.*, 2021). As mudanças na banda entre 600 e 400 cm^{-1} podem indicar que a variação do pH afeta, principalmente, os arranjos tetraédricos dos fotocatalisadores $\text{Zn}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{O}$ (ALAM; KHAN; ALI, 2018; ARAUJO; TRIGUEIRO; HONÓRIO, 2018; PEÑA-GARCIA *et al.*, 2019). Em resumo, os resultados acima indicam a formação da estrutura hexagonal wurtzita e confirmam o sucesso da dopagem estrutural e a importância do pH para todas as amostras (CASTRO-LOPES *et al.*, 2020).

Figura 4 – Espectros FTIR extraídos dos fotocatalisadores $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$ (pH = 5, 7, 9, 11 e 13).



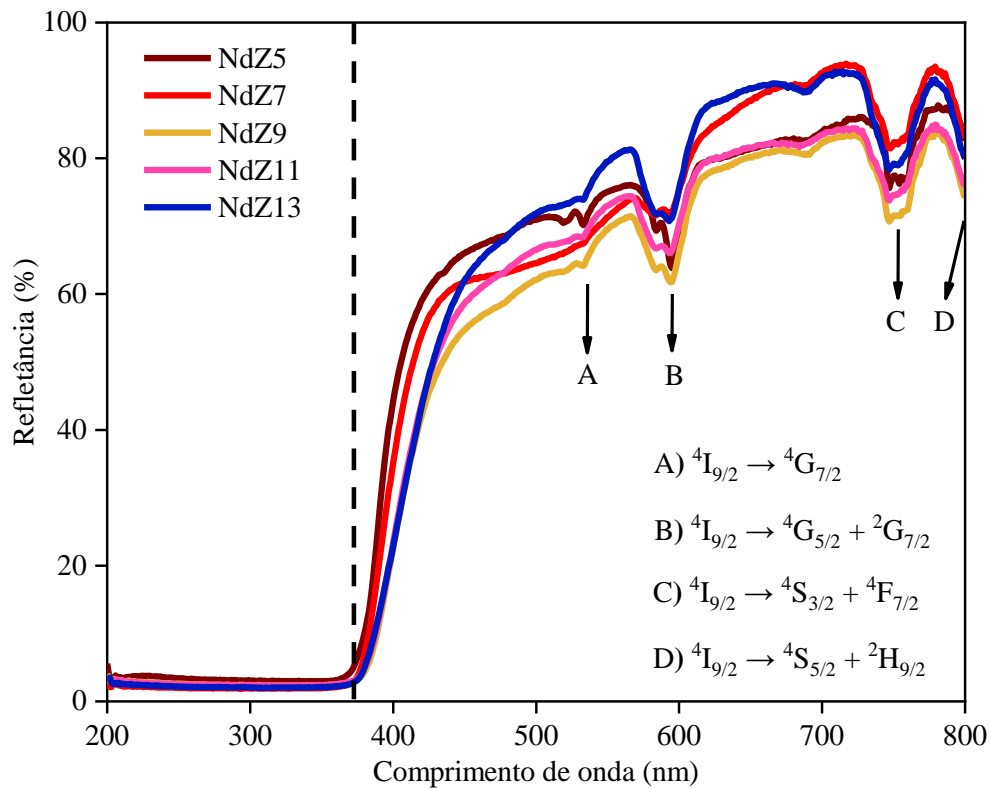
Fonte: autor, 2024.

3.1.2 Estudo das propriedades ópticas do fotocatalisador $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$ (pH = 5, 7, 9, 11 e 13)

Medidas de reflectância difusa foram realizadas para os compostos $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$ sintetizados em diferentes valores de pH, a fim de investigar suas propriedades ópticas. Todos os espectros, exibidos na **Figura 5**, foram obtidos numa faixa de comprimento de onda de 200–800 nm e à temperatura ambiente. Conforme observado, a borda de reflectância (indicada pela linha tracejada) teve um forte início em ~375 nm para o material sintetizado em pH 5 e em ~378 nm para as amostras sintetizadas em pH 7, 9, 11 e 13. Estes dados concordam com os valores relatados em outros textos para a borda de absorção do ZnO (SHARMA; JHA, 2017; ALAM; KHAN; ALI, 2018; REHANI *et al.*, 2020). Este efeito de borda é típico para NPs de ZnO e se deve à recombinação excitônica dos elétrons da banda de condução para a banda valência (KALU *et al.*, 2020). Além disso, para comprimentos de onda posteriores, a borda de reflectância dos materiais sofre um desvio para o vermelho à medida em que o valor do pH aumenta, o que pode indicar o surgimento de níveis profundos de energia na região do *band gap*, principalmente nas amostras sintetizadas em pH alcalino (REHANI *et al.*, 2020). A criação de estados energéticos intermediários na estrutura de bandas, também pode estar relacionada

com a variação da intensidade de refletância para comprimentos de onda na região do visível. Esses estados são induzidos por defeitos criados na estrutura cristalina dos compostos, como vacâncias de zinco e oxigênio e por tensões e deformações na rede provocadas pela inserção dos cátions dopantes e pela variação do pH (SOARES *et al.*, 2022; CASTRO-LOPES *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2009). Ao longo de todos os espectros, também são identificados picos de absorção típicos dos cátions Nd^{3+} na rede do ZnO, que ocorrem devido à transição eletrônica do estado fundamental $^4\text{I}_{9/2}$ para os estados $^4\text{G}_{7/2}$, $^4\text{G}_{5/2} + ^2\text{G}_{7/2}$, $^4\text{S}_{3/2} + ^4\text{F}_{7/2}$ e $^4\text{S}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2}$ (REHANI *et al.*, 2020).

Figura 5 – Espectros de refletância difusa do fotocatalisador $\text{Zn}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{O}$ (pH = 5, 7, 9, 11 e 13).



Fonte: autor, 2024.

Uma propriedade importante a ser investigada é a energia do *band gap* (E_g), tendo em vista sua influência direta nos processos fotocatalíticos. Diante disso, os valores de E_g foram estimados com base no modelo de Tauc, representado através da equação (6), em que é possível relacionar o *gap óptico* do semiconductor ao seu coeficiente de absorção (PEÑA-GARCIA *et al.*, 2021; PEVERGA *et al.*, 2022).

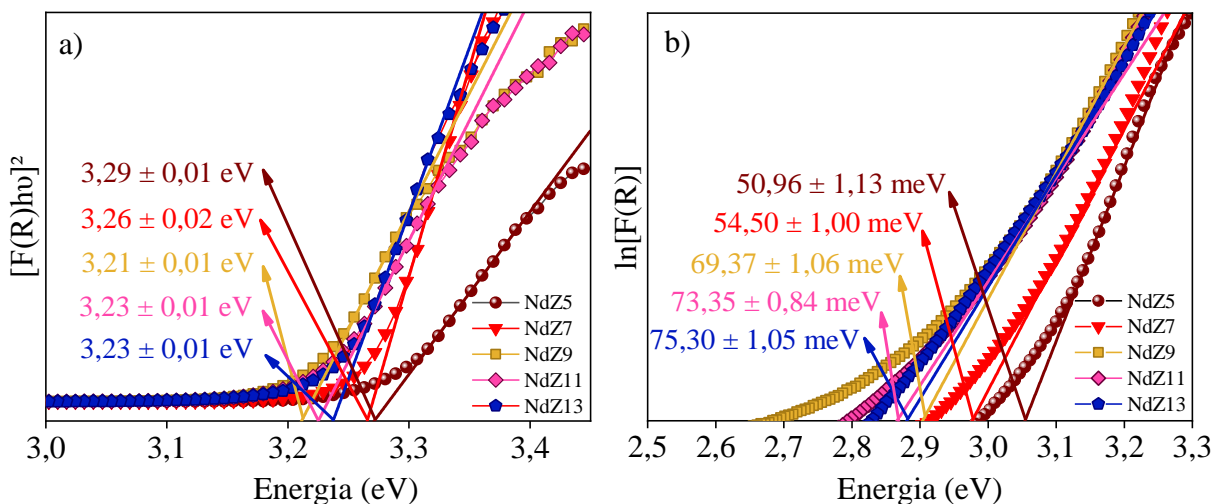
$$(\alpha h\nu)^n = B(h\nu - E_g) \quad (6)$$

Aqui, α é o coeficiente de absorção intrínseco do material, $h\nu$ é a energia do fóton incidente, B é uma constante de proporcionalidade independente da radiação incidente e o expoente n corresponde ao tipo de transição óptica que, para materiais com *band gap* direto, assume o valor de $n = 2$ (RAZA *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2010). Neste trabalho, as medidas de refletância obtidas foram utilizadas para determinar a função de Kubelka-Munk (K-M), através da equação (7) (LANDI *et al.*, 2022; MAKULA; PACIA; MACYK, 2018; ABDULLAHI *et al.*, 2016).

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{A}{S} \quad (7)$$

Nesta relação, R é a refletância difusa, enquanto A e S são os coeficientes K-M de absorção e espalhamento, respectivamente. Considerando que o material apresenta um espalhamento perfeitamente difuso, podemos assumir a relação de proporcionalidade $F(R) \propto \alpha$ e, portanto, substituir α por $F(R)$ na equação (6) (KALU *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2010). Dessa forma, os valores de E_g foram determinados a partir do gráfico do quadrado da energia absorvida, $(F(R)h\nu)^2$, em função da energia do fóton incidente ($h\nu$) e considerando o valor de intersecção da reta tangente à parte linear da curva resultante com o eixo $h\nu$ (ALAM; KHAN; ALI, 2018; RAMBADEY *et al.*, 2021), conforme mostrado na **Figura 6a**.

Figura 6 – Gráficos de Tauc para determinar: a) energia do *band gap* (E_g) e b) energia de Urbach (E_U) para o fotocatalisador $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$ (pH = 5, 7, 9, 11 e 13).



Fonte: autor, 2024.

Para as amostras NdZ5, NdZ7, NdZ9, NdZ11 e NdZ13, os valores de E_g calculados foram de $3,28 \pm 0,01$; $3,26 \pm 0,02$; $3,21 \pm 0,01$; $3,23 \pm 0,01$ e $3,23 \pm 0,01$ eV, respectivamente. Estes valores são menores que o *gap óptico* relatado na literatura para o ZnO à temperatura

ambiente ($\sim 3,37$ eV) (RAMBADEY *et al.*, 2021; VIJAYAPRASATH *et al.*, 2015), o que pode ser consequência da inserção dos cátions Nd^{3+} na rede cristalina e da mudança do pH na síntese. Além disso, observa-se uma tendência de redução do *gap óptico* do composto $\text{Zn}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{O}$ à medida em que a natureza ácida do meio precursor é modificada, indicando um desvio para o vermelho no *band gap* dos materiais em função do pH. Conforme ilustrado na **Figura 6a**, quando o pH aumenta de 5 para 7 e 9, os valores de E_g diminuem e aumentam, moderadamente, para os compostos obtidos em pH 11 e 13. Vijayaprasath (*et al.*, 2015) argumentaram que a substituição do Zn^{2+} pelo Nd^{3+} na estrutura wurtzita, é capaz de promover transições do tipo *sp-f*, com interações de troca eletrônica nos orbitais *s-f* e *d-f* dos íons Nd^{3+} , resultando numa correção negativa e positiva das bandas de condução e de valência do semiconductor e, conseqüentemente, na diminuição do *band gap* do material.

Ademais, outros fatores são capazes de interferir nas mudanças da energia do *band gap* como o método de síntese, controle do pH e tamanho do cristalito (CASTRO-LOPES *et al.*, 2020; SUWANBOONA *et al.*, 2013; JANOTTI; WALLE, 2009). Conforme discutido nas análises por DRX, o controle do pH estimula a formação de defeitos e tensões na estrutura do composto $\text{Zn}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{O}$, interferindo no crescimento do cristalito. Neste trabalho, notamos que os valores de E_g seguem uma tendência de variação contrária à observada para o tamanho médio do cristalito (D). Com base na **Figura 7**, a amostra NdZ5 teve o menor cristalito (69 nm), ao passo em que apresentou a maior *gap de energia* registrado (3,28 eV). Em contrapartida, o menor *gap óptico* estimado foi para o composto NdZ9 (3,21 eV), o qual possui o maior tamanho de cristalito (235 nm). A mesma tendência foi observada para os demais compostos. Efeito semelhante, foi observado por Gerônimo (*et al.*, 2024) para nanopartículas de ZnO co-dopadas com íons de La^{3+} e Cu^{2+} e sintetizadas pelo método de co-precipitação. Segundo os autores, a dependência entre E_g e D pode ser consequência da degeneração dos estados de transição com relação à banda de condução do campo parcial.

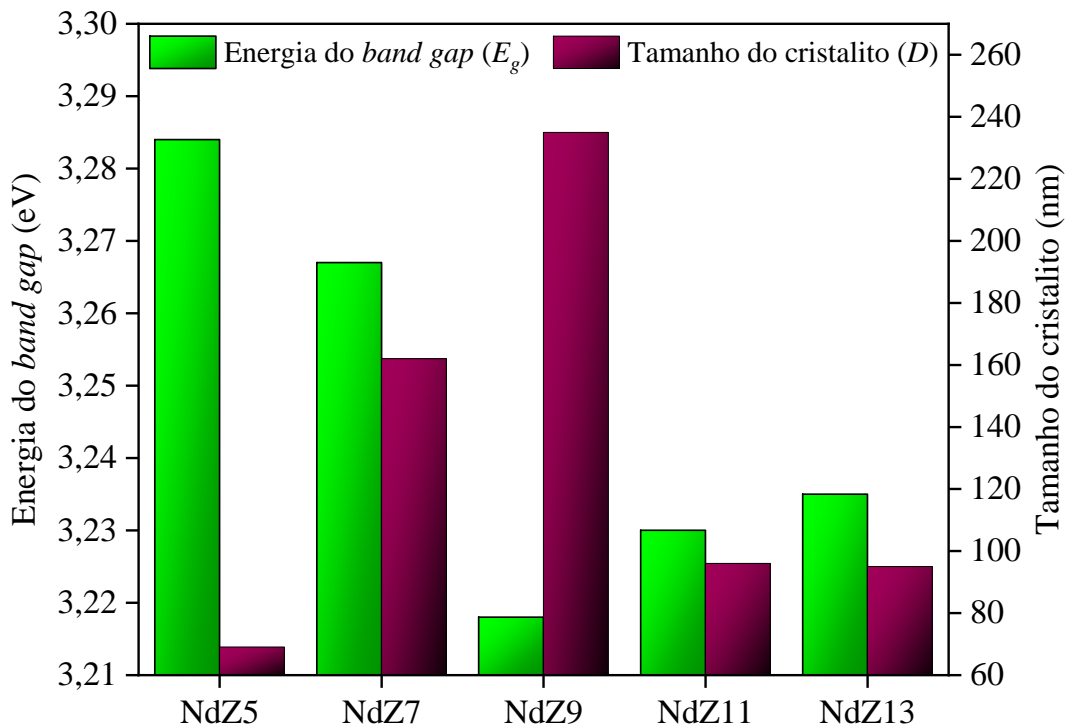
Em suma, o aumento da desordem atômica nos compostos pode provocar um aumento na densidade de estados eletrônicos localizados, perturbando a estrutura de bandas devido à adição de Nd^{3+} e variação do pH. Como consequência, estes estados de defeito promovem uma cauda de absorção que se estende através da região do *band gap*, levando à captura de elétrons excitados e, por tanto, ao estreitamento da faixa proibida (ARCHANA; PREETHA; BALASUBRAMANIAN, 2022). Neste sentido, a cauda da densidade dos estados eletrônicos é chamada de cauda de Urbach (SHARMA *et al.*, 2017). Por conseguinte, a energia associada à largura desses estados de cauda corresponde à energia de Urbach (E_U), que estabelece uma dependência exponencial entre o coeficiente de absorção do material (α) e a energia do fóton

incidente ($h\nu$) e cuja representação matemática linearizada é dada pela seguinte equação (NOROUZZADEH *et al.*, 2020):

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{(h\nu - E_g)^2}{E_U} \quad (8)$$

sendo α_0 uma constante dependente do material. Considerando novamente que $F(R) \propto \alpha$, os valores de E_U podem ser estimados plotando o gráfico do $\ln[F(R)]$ em função de $h\nu$ e conhecendo o inverso do coeficiente angular da reta tangente à parte linear das curvas geradas, conforme exibido na **Figura 6b**. Nota-se que o ajuste do pH provoca um aumento em E_U para o sistema $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$, assumindo os valores de $50,96 \pm 1,13$; $54,50 \pm 1,00$; $69,37 \pm 1,06$; $73,34 \pm 0,84$ e $75,30 \pm 1,05$ meV para as amostras NdZ5, NdZ7, NdZ9, NdZ11 e NdZ13, respectivamente. A **Figura 8** compara os valores de E_g e E_U em função do pH.

Figura 7 – Relação entre os valores de E_g e D em função do pH de síntese, para o sistema $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$ (pH = 5, 7, 9, 11 e 13).

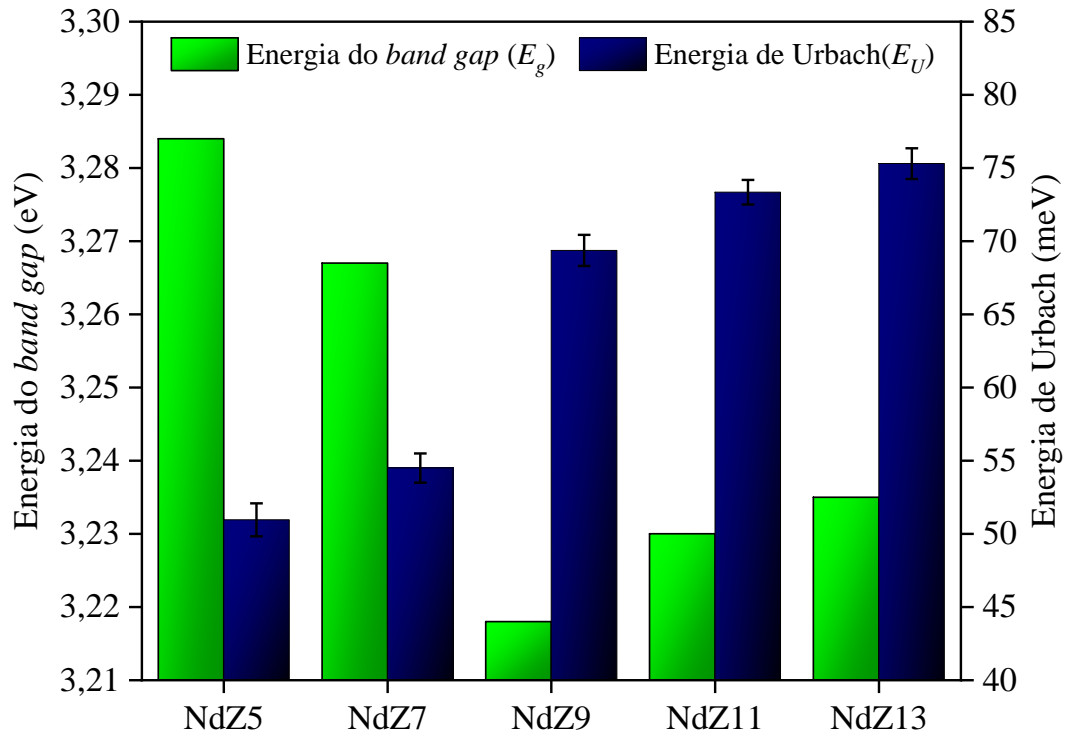


Fonte: autor, 2024.

De maneira geral, pode-se afirmar que a energia de Urbach revela a desordem atômica presente na rede cristalina dos fotocatalisadores (LINS *et al.*, 2023; RAMBADEY *et al.*, 2021). Neste sentido, o aumento de E_U sugere que a mudança do pH contribuiu para a desordem atômica dos materiais. Isto pode ocorrer, devido ao surgimento de defeitos estruturais, como vacâncias

de oxigênio, que podem distorcer a rede cristalina e causar um aumento da densidade de níveis discretos no intervalo proibido. A influência dos defeitos de vacância na energia de Urbach para diferentes semicondutores, é relatado em outros estudos (CHOUDHURY; CHOUDHURY, 2014; GALDÁMEZ-MARTINEZ *et al.*, 2020).

Figura 8 – Relação entre os valores de E_g e E_U em função do pH de síntese, para o fotocatalisador $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$ (pH = 5, 7, 9, 11 e 13).

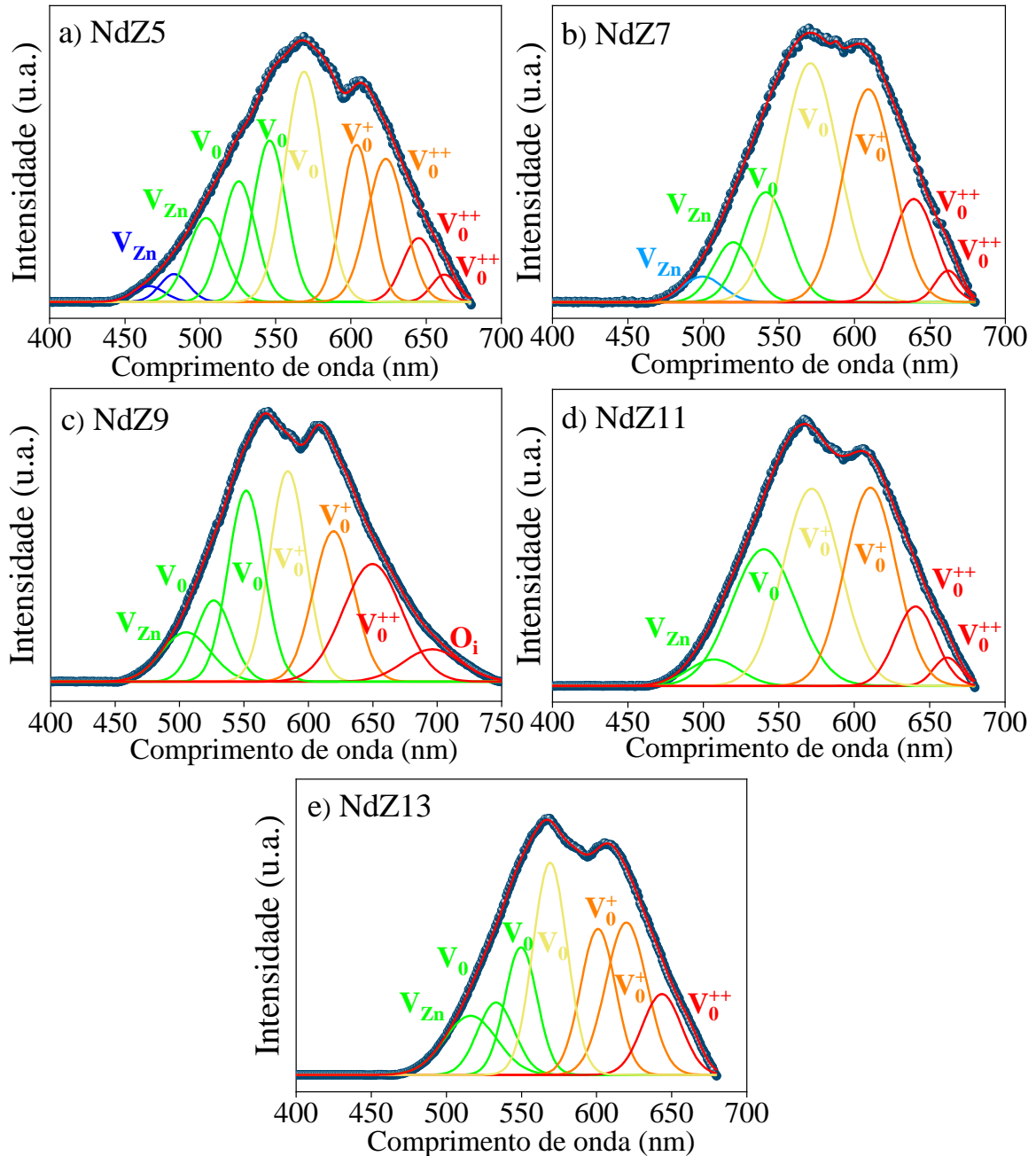


Fonte: autor, 2024.

Em princípio, as mudanças nas propriedades ópticas do ZnO nanoparticulado tendem a ser fortemente condicionadas pela presença de defeitos em sua microestrutura (VIJAYAPRASATH *et al.*, 2015). À vista disso, os diferentes defeitos emergentes na rede cristalina dos fotocatalisadores $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$, induzidos pela presença do dopante Nd^{3+} e variação do pH, foram investigados através de medições de fotoluminescência (FL). A **Figura 9** mostra os espectros de emissão PL dos materiais sintetizados em diferentes valores de pH, todos excitados a um comprimento de onda de 320 nm e à temperatura ambiente. De acordo com a literatura (BHOI *et al.*, 2020), o espectro FL de nanoestruturas de ZnO é caracterizado, por picos proeminentes de emissão UV e visível, que são determinados pela energia de recombinação de estados criados na região da banda proibida. Os picos de emissão UV ocorrem devido a recombinações excitônicas a partir de estados localizados próximos à borda da banda

de condução ou de valência, sendo comumente referidos como picos NBE (próxima da borda da banda) (PUNIA *et al.*, 2020).

Figura 9 – Espectros FL desconvoluídos das amostras a) NdZ5, b) NdZ7, c) NdZ9, d) NdZ11 e e) NZ13.



Fonte: autor, 2024.

Por outro lado, as transições eletrônicas a partir de níveis de energéticos mais profundos, oriundos de defeitos pontuais nos nanocristais, resultam em emissões DLE (emissão de nível profundo) e, portanto, na faixa visível do espectro (PUNIA *et al.*, 2019). Na **Figura 9**,

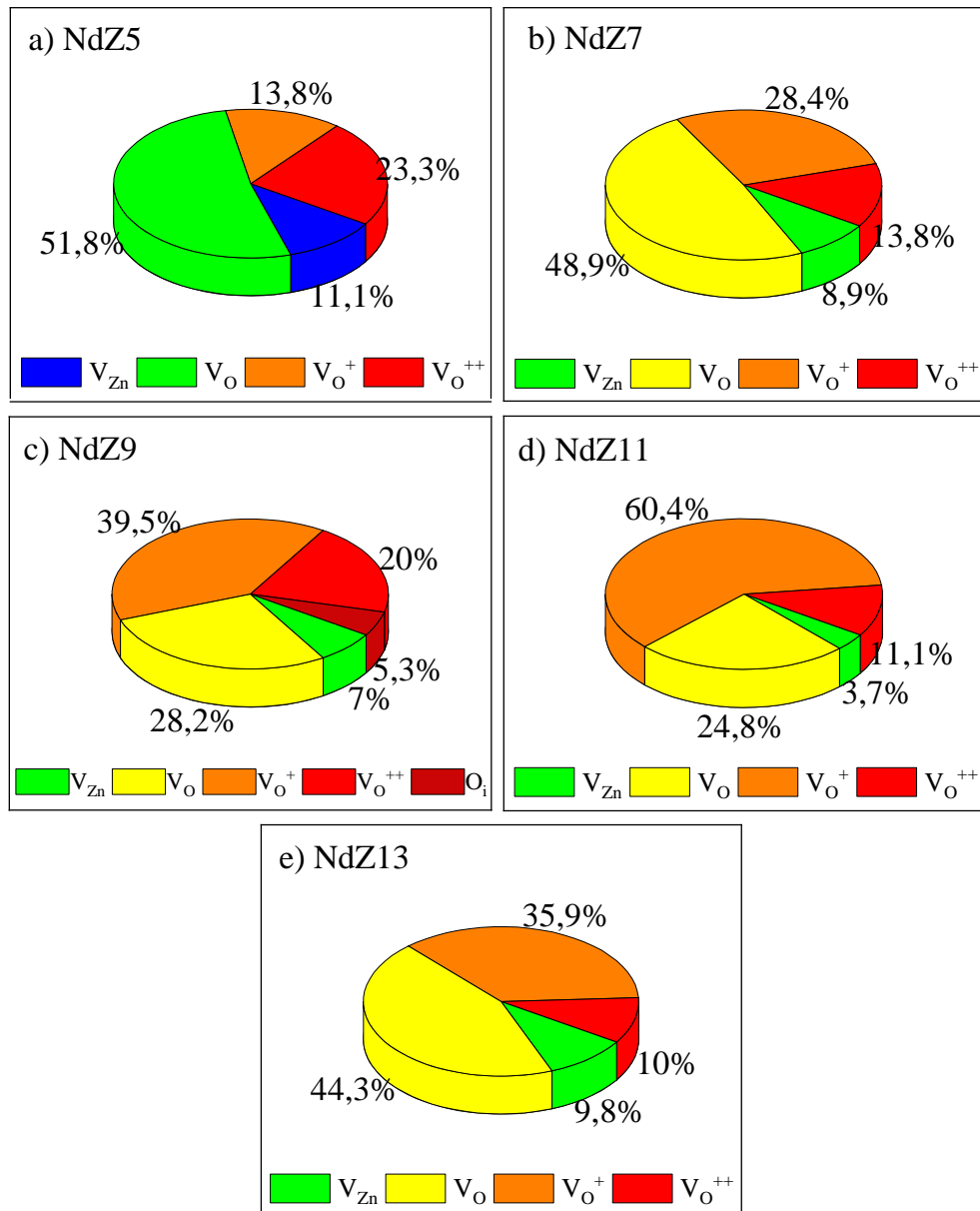
é possível notar que os espectros FL sofrem modificações conforme o valor do pH dos materiais muda. Curiosamente, observa-se que o aumento do pH, resulta no completo desaparecimento do pico NBE, sobretudo para as amostras sintetizadas em $\text{pH} \geq 7$. O desaparecimento da região NBE, também pode ser resultado da incrementação dos cátions Nd^{3+} na rede dos materiais sintetizados. Isso concorda com os resultados reportados em outros estudos. De acordo com Púnia (*et al.*, 2021), a adição de Gd^{3+} na estrutura do ZnO ocasiona uma diminuição da banda NBE, efeito que também foi observado por Ovhal (*et al.*, 2017), para NPs de ZnO dopadas com Fe^{2+} .

Em contraste, todos os espectros mostram uma ampla e intensa banda de emissão DLE, indicando uma elevada concentração de defeitos intrínsecos na matriz cristalina dos compostos. Usando uma função Gaussiana, todos os espectros de FL foram deconvoluídos, visando quantificar os defeitos presentes nas estruturais cristalinas dos fotocatalizadores sintetizados em diferentes valores de pH. A desconvolução dos espectros, confirmou a presença de defeitos de vacâncias de zinco V_{Zn} (470-520 nm), vacâncias de oxigênio presentes em três estados de ionização: vacâncias de oxigênio neutro V_{O} (520-570 nm), vacâncias de oxigênio simplesmente ionizada V_{O}^+ (570-620 nm) e vacâncias de oxigênio duplamente ionizada V_{O}^{++} (620-670 nm), além de oxigênio intersticial O_i (670-720 nm). A **Figura 10** mostra a quantificação percentual destes defeitos para cada amostra. Esses defeitos configuram centros de emissão FL na faixa do visível e o surgimento pode estar relacionado a diversas variáveis como método de síntese, temperatura de calcinação, controle de pH, inserção de dopantes, dentre outras (ZAK *et al.*, 2011; KABIR *et al.*, 2022).

Neste estudo, a dopagem estrutural e variação do pH são fatores relevantes para as mudanças dos defeitos presentes em cada fotocatalizador sintetizado. Primeiramente, é possível notar uma variação no grau de vacâncias V_{Zn} em função do pH de síntese. Para as amostras NdZ5, NdZ7, NdZ9, NdZ11 e NdZ13, o percentual de defeitos V_{Zn} foi de 11,1%; 8,9%; 7,0%; 3,7% e 9,8%, respectivamente. Estas mudanças afetaram diretamente a configuração dos picos FL. Por exemplo, para a amostra NdZ5, os defeitos de V_{Zn} estão associadas aos picos de emissão azul em ~ 483 nm e verde em ~ 504 nm. Contudo, para a amostra NdZ7, esses picos são deslocados para comprimentos de onda maiores, resultando na emissão ciano em ~ 499 nm e verde em ~ 520 nm. O mesmo efeito é observado para as amostras NdZ9, NdZ11 e NdZ13, tendo como resultado a completa extinção da emissão azul. Este comportamento indica que o aumento do pH contribui para o crescimento de níveis adicionais de defeitos que podem agir na captura de transportadores livres, acarretando em um desvio para o vermelho dos picos DLE,

o que também foi observado para os valores da energia do *band gap*, conforme mostrado na **Figura 6a**.

Figura 10 – Gráficos das porcentagens relativas dos defeitos presentes nas amostras a) NdZ5, b) NdZ7, c) NdZ9, d) NdZ11 e e) NZ13.



Fonte: autor, 2024.

Para as amostras NdZ5, NdZ7 e NdZ13, é registrada a presença majoritária de defeitos do tipo V_O , que representam 51,8%; 48,9% e 44,3% do total de defeitos na estrutura dos materiais. Nestas amostras, os defeitos V_O são responsáveis por picos na região verde e amarela dos espectros, com a amostra NdZ5 emitindo predominantemente no verde, enquanto a emissão amarela predomina para as amostras NdZ7 e NdZ13. Em comparação com estas amostras, a

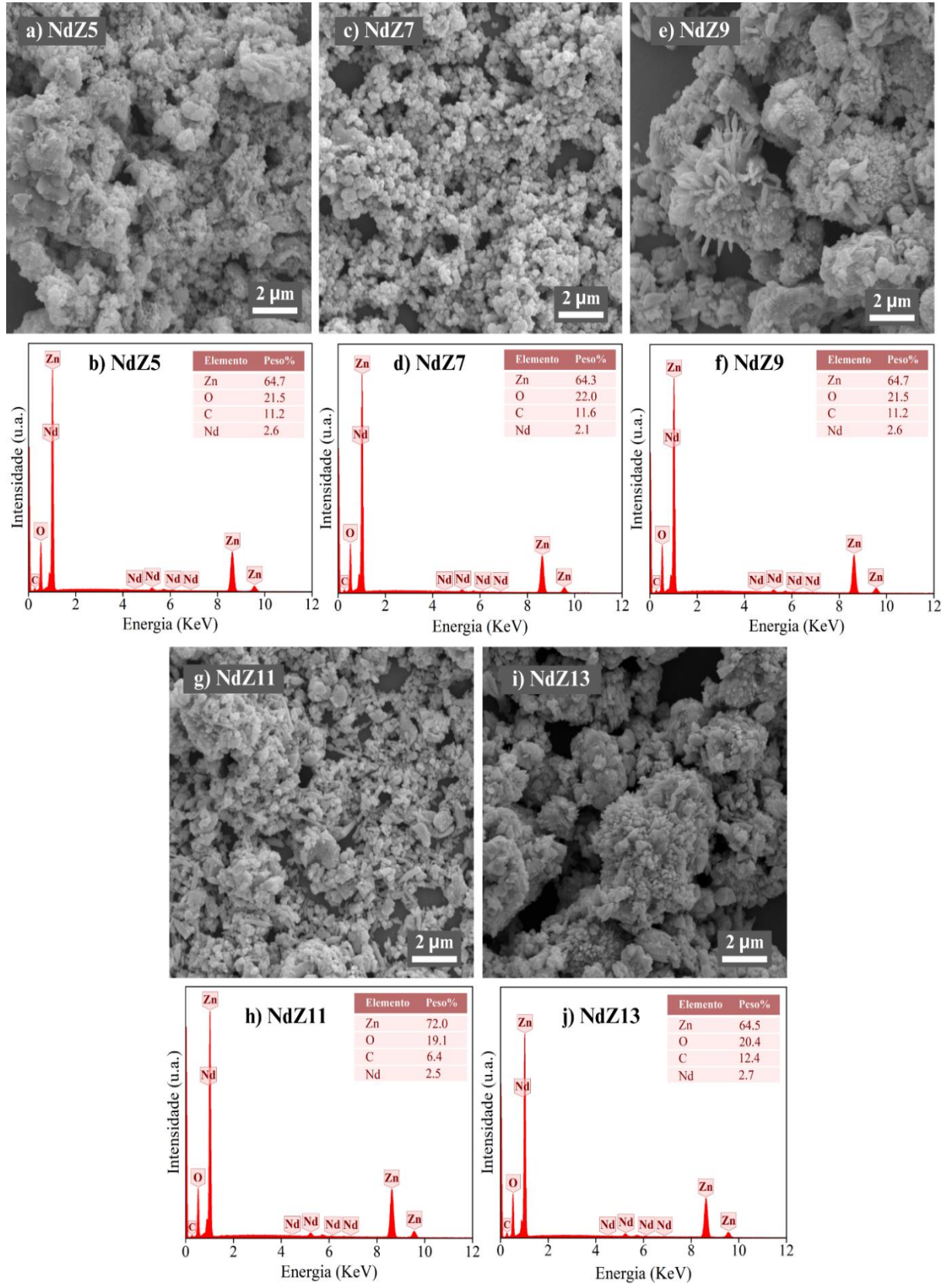
mudança do pH para 9 e 11 resultou na diminuição da porcentagem de defeitos de V_O , atingindo os percentuais de 28,2% e 24,8% para as amostras NdZ9 e NdZ11, respectivamente. Em contraste, nestas mesmas amostras, foi registrado um aumento no grau de vacâncias V_O^+ , que representam a maioria dos defeitos e são responsáveis por emissões predominantes na faixa vermelho-laranja.

Os gráficos da **Figura 10** mostram uma tendência de crescimento dos defeitos de V_O^+ à medida em que a natureza ácida do meio precursor é alterada. Enquanto o material obtido em pH 5 apresenta a menor concentração de V_O^+ , com cerca de 13,8%. Este defeito está presente em 60,4% para a amostra sintetizada em pH 11, sendo a maior taxa observada dentre todos os compostos. Para todos os materiais, também foram identificados picos atribuídos à vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas V_O^{++} . A substituição dos íons divalentes Zn^{2+} por íons trivalentes Nd^{3+} pode estabelecer um desequilíbrio de cargas na matriz cristalina dos materiais, que contribui para o surgimento dos centros de V_O^{++} , os quais resultam na emissão vermelha quando recombinados com lacunas na banda de valência (KOA O *et al.*, 2015). O presente estudo, no entanto, revela uma tendência de redução em V_O^{++} conforme o valor do pH aumenta. Ainda, o espectro FL da amostra NdZ9 revela a presença de oxigênio intersticial O_i . Os defeitos O_i estão presentes em 5,3% na matriz cristalográfica da amostra analisada e são os causantes do pico de emissão vermelha centrado em ~697 nm. É possível que o menor valor de E_g registrado para a amostra NdZ9, esteja associado ao surgimento deste defeito.

3.1.3 Investigação da morfologia do fotocatalisador $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$ (pH = 5, 7, 9, 11 e 13)

A **Figura 11** mostra as micrografias MEV dos fotocatalisadores $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$ sintetizados pelo método sol-gel e em pH 5, 7, 9, 11 e 13. É sabido que fatores como método de síntese, temperatura de calcinação, inserção de íons dopantes e controle de pH são capazes de interferir na morfologia de compostos à base de ZnO (FRANÇA *et al.*, 2023; SOARES *et al.*, 2022; IKONO *et al.*, 2012). Além disso, o uso de polissacarídeos naturais no processo de síntese destes óxidos pode desempenhar um papel considerável no direcionamento das nanoestruturas (ARAÚJO; TRIGUEIRO; HONÓRIO, 2018; PADIL *et al.*, 2018). Entretanto, considerando que todos os compostos $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$ foram sintetizados sob as mesmas condições, mas em diferentes níveis de pH, é possível inferir que as mudanças na morfologia dos compostos foram afetadas pela alteração da natureza ácida do meio em que foram sintetizados.

Figura 11 – Imagens MEV e espectros EDS para o fotocatalisador $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$ (pH = 5, 7, 9, 11 e 13) sintetizados pelo método sol-gel.



Fonte: autor, 2024.

Com base nas imagens de MEV, observa-se que a variação do pH induz modificações na forma e no tamanho dos grãos, afetando a aglomeração das NPs. A **Figura 11a** mostra que a morfologia da amostra sintetizada em pH 5 (NdZ5) é composta por grandes aglomerados de partículas de formato irregular com distribuição de tamanho não homogênea. Este efeito é observado por diferentes autores (ALIAS; ISMAIL; MOHAMAD, 2010; AZIZ; KARIM; ROSLI, 2019), e pode ser consequência da presença insuficiente de íons OH^- no meio precursor, o que dificulta a boa formação das NPs. No entanto, o ajuste do pH para 7 (NdZ7) resultou em aglomerados de partículas menores e esféricas, que são relativamente dispersas e têm uma distribuição de tamanho uniforme (**Figura 11c**). Estruturas semelhantes foram obtidas por Ungula (*et al.*, 2018) para NPs de ZnO dopadas com Ga^{3+} sintetizadas em pH 8 pelo método de precipitação. Esta situação pode estar relacionada à quantidade suficiente de íons OH^- disponíveis no sol, que contribui para a formação de partículas com tamanho uniforme (ALIAS; ISMAIL; MOHAMAD, 2010; ABDULRAHMAN *et al.*, 2021; RAYERFRANCIS *et al.*, 2015).

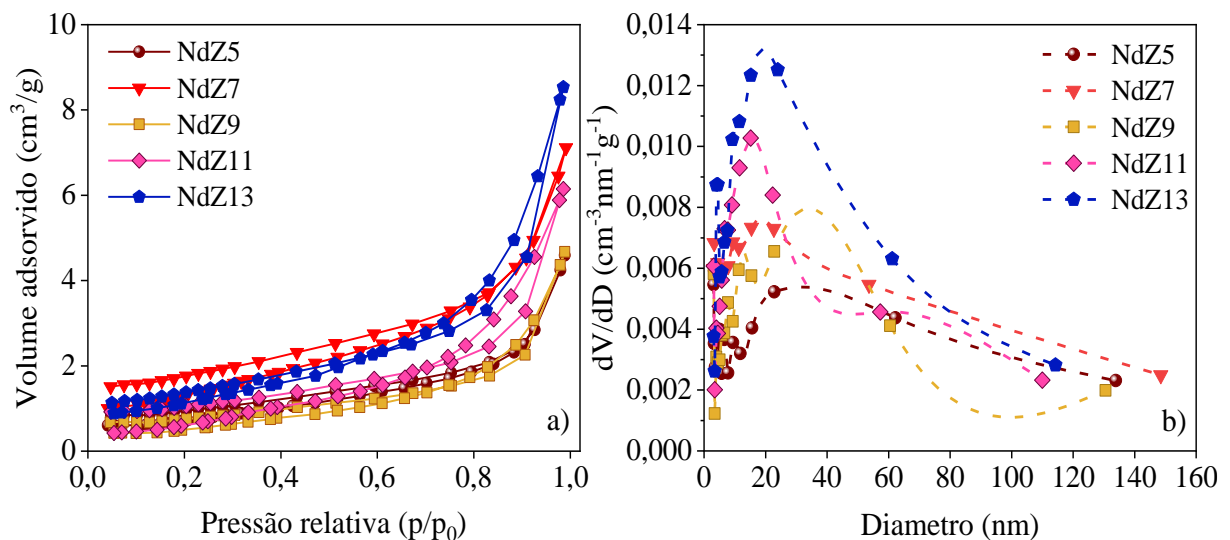
Por outro lado, como discutido na análise estrutural, a alta presença de íons OH^- , principalmente em soluções alcalinas, é capaz de causar maior polimerização das nanoestruturas e, portanto, afetar a nucleação e o crescimento dos cristais de ZnO. Portanto, a formação de aglomerados maiores, constituídos por partículas de diferentes formatos, pode ser observada nas amostras NdZ9, NdZ11 e NdZ13 (**Figura 11e, g e i**). Além disso, para o material sintetizado em pH 9 (NdZ9), é observado o crescimento de algumas estruturas em forma de tubos com extremidades cônicas, que tendem a se automontar para formar parcialmente uma estrutura em forma de flor. Efeito semelhante foi relatado por diferentes autores (WAHAB *et al.*, 2009; HE *et al.*, 2022) para amostras sintetizadas em pH alcalino.

Por fim, foi realizada a análise da composição química do sistema $\text{Zn}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{O}$ a partir dos espectros de EDS (**Figura 11**). Com base nos espectros (**Figura 11b-i**), foi possível observar picos característicos dos elementos Zn, O e Nd, o que confirma a formação de ZnO com estrutura wurtzita hexagonal e valida a dopagem catiônica na rede hospedeira para todas as amostras. A utilização de uma fita de carbono como suporte de amostra, durante a etapa de varredura dos materiais, explica o surgimento do pico associado ao elemento carbono (C). Além disso, em cada gráfico de EDS são inseridas tabelas que registram a porcentagem em peso de cada elemento presente nos compostos, revelando que a porcentagem relativa do dopante Nd^{3+} na estrutura das amostras está próxima daquela idealizada para este trabalho.

3.1.4 Avaliação das propriedades texturais do fotocatalisador $\text{Zn}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{O}$ (pH = 5, 7, 9, 11 e

A área de superfície de um semiconductor tende a ser um importante aliado na melhoria de sua resposta fotocatalítica. Materiais com maior área de superfície podem fornecer mais sítios ativos que favorecem reações que atuam na quebra de moléculas poluentes (HE *et al.*, 2022). Em vista disso, isotermas de adsorção/dessorção de N_2 foram utilizadas para analisar o efeito da variação do pH sobre área de superfície específica (S_{BET}), volume médio de poros (V_P) e diâmetro médio de poros (D_P) das amostras de $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$ sintetizadas pelo método sol-gel. A determinação dos valores de S_{BET} específicos foi realizada pelo método Brunauer-Emmet-Teller (BET), enquanto o método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) foi utilizado para calcular os valores de V_P e D_P . O gráfico da **Figura 12a** mostra as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para todas as amostras, que mudam de forma com o aumento da pressão relativa, configurando um perfil típico de uma isoterma do tipo IV, de acordo com a classificação da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*). Pode-se observar que todos os compostos dão origem a um estreito loop de histerese, indicando a existência de materiais mesoporosos (SUKRITI *et al.*, 2020).

Figura 12 – a) Isotermas BET de adsorção-dessorção de N_2 para o fotocatalisador $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$ (pH = 5, 7, 9, 11 e 13) e b) distribuição do diâmetro dos poros.



Fonte: autor, 2024.

Os resultados mostram que a variação do pH durante a síntese foi capaz de induzir pequenas alterações nas propriedades texturais dos materiais. A **Figura 12b** exibe as curvas de distribuição do tamanho dos poros para todos os compostos. Os valores de D_P estimados para as amostras NdZ5, NdZ7, NdZ9, NdZ11 e NdZ13 foram 8,1; 5,9; 6,9; 7,7 e 4,5 nm, que

correspondem à faixa de mesoporos (SOTO-ROBLES *et al.*, 2019; SILVA *et al.*, 2024). Por outro lado, a área superficial específica (S_{BET}) calculada para as amostras NdZ5, NdZ7, NdZ9, NdZ11 e NdZ13 foi de 2,8; 5,2; 2,2; 2,9 e 4,4 $m^2 \cdot g^{-1}$, respectivamente, enquanto para os respectivos materiais, os valores de V_P foram de 0,006; 0,01; 0,009; 0,008 e 0,011 $cm^3 \cdot g^{-1}$.

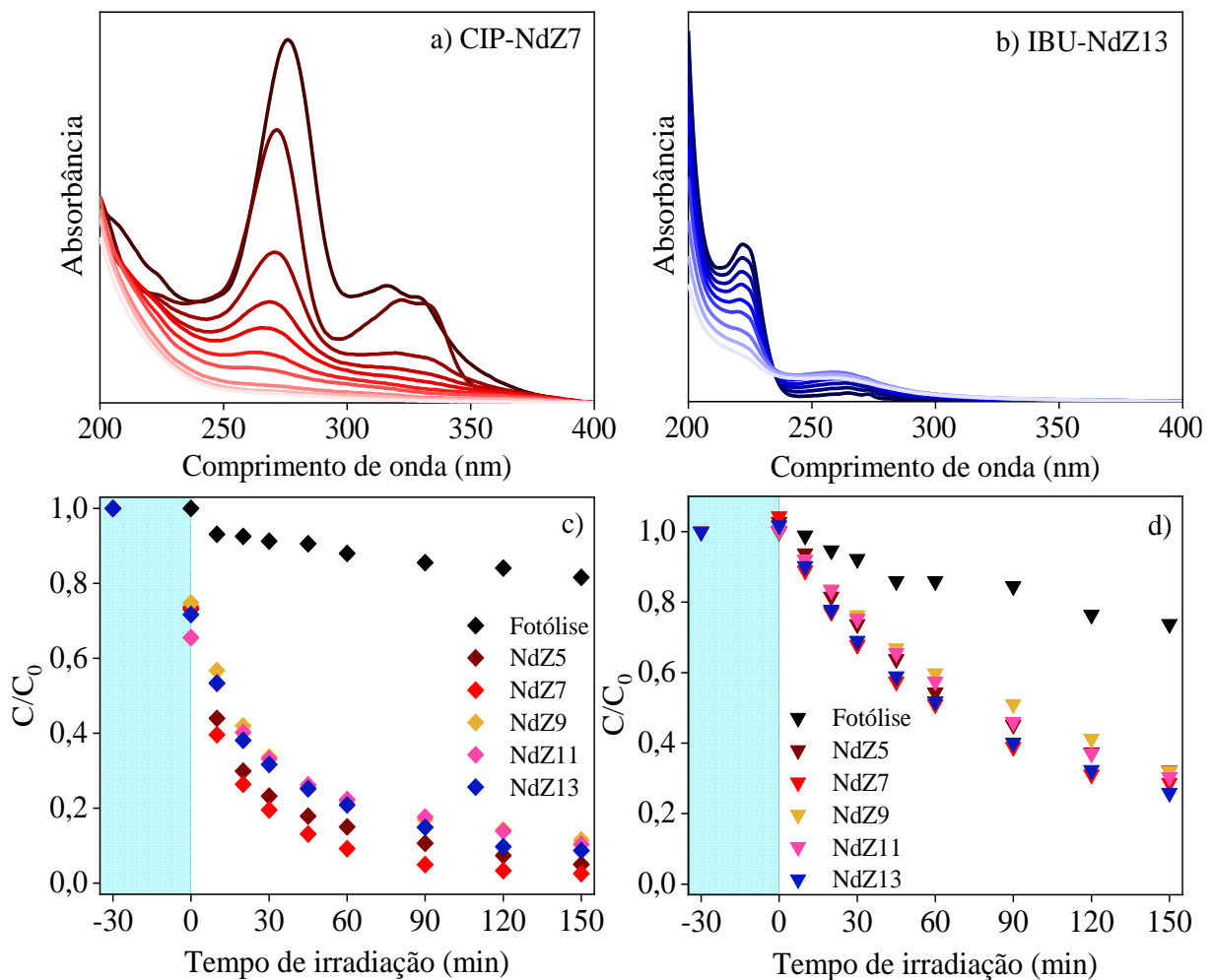
3.1.5 Performance fotocatalítica do composto $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$ (pH = 5, 7, 9, 11 e 13) usando o CIP e o IBU

Neste estudo, soluções aquosas dos fármacos Ciprofloxacino (CIP) e Ibuprofeno (IBU) foram utilizadas como modelos poluentes para avaliar o desempenho fotocatalítico do composto $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$, sintetizado em diferentes valores de pH, sob irradiação UV. O estudo observou mudanças na banda máxima de absorvância do CIP (274 nm) e do IBU (221 nm) com o tempo de irradiação, como pode ser observado na **Figura 13a-b**. Além disso, os resultados expressos em termos da razão C/C_0 em função do tempo de irradiação demonstraram uma diminuição drástica deste parâmetro (**Figura 13c-d**). Isto significa que a concentração dos fármacos CIP e IBU foi reduzida nos sistemas estudados, indicando a eficiência do fotocatalisador $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$ na degradação desses contaminantes (RASKAR; DAKE; KHAWAL, 2020). A partir da equação (1), foi possível determinar as porcentagens de degradação de ambos os fármacos na presença do fotocatalisador $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$. A taxa de degradação para o fármaco CIP foi de 95,0%; 97,5%; 88,5%; 89,7% e 91,3% usando o NdZ5, NdZ7, NdZ9, NdZ11 e NdZ13 como fotocatalisador, respectivamente. Por outro lado, para os sistemas usando IBU, as porcentagens de degradação alcançadas pelos compostos NdZ5, NdZ7, NdZ9, NdZ11 e NdZ13 foram de 67,8%; 71,3%; 67,9%; 69,7% e 74,1%, respectivamente. A fotólise também estudada em ambos os fármacos, e os valores alcançados foram de 18,9% para CIP e 26,2% para IBU. Com base nestes resultados, fica evidente que todos os materiais sintetizados apresentaram excelente capacidade de remoção dos contaminantes, principalmente as amostras sintetizadas em pH 7 e 13, que apresentaram melhor desempenho na degradação de CIP e IBU, respectivamente.

O desempenho fotocatalítico do ZnO é baseado na geração de pares elétron/buraco quando o material é exposto à radiação. Entretanto, a rápida recombinação desses portadores de carga pode implicar em redução na eficiência de remoção de poluentes do fotocatalisador, uma vez que pode restringir a formação de espécies reativas (WANG *et al.*, 2012; FRANÇA *et al.*, 2023). Nesse sentido, a inserção de cátions Nd^{3+} , em teor melhorado, no ZnO, pode ser um fator que contribui para a redução do processo de recombinação, conforme descrito por Zhou

(*et al.*, 2009). Os íons Nd^{3+} são considerados dopantes do tipo *p* na rede cristalina do ZnO e podem atuar na captura de elétrons fotoinduzidos, aumentando a disponibilidade dos portadores de carga. Além disso, considerando os resultados de FL mostrados na **Figura 9**, o aumento da basicidade dos sós precursores contribuiu para a formação de defeitos na matriz cristalina, principalmente na forma de vacâncias de oxigênio. Esses defeitos contribuem para a captura de elétrons fototransferidos, inibindo a recombinação excitônica e facilitando a formação de espécies radicais na interface sólido-líquido, que culminam na degradação dos contaminantes (PADIL *et al.*, 2018; KHALID *et al.*, 2022).

Figura 13 – Variação espectral do a) CIP para o NdZ7 e do b) IBU para o NdZ13. Razão C/C_0 , em função do tempo de irradiação, do c) CIP e d) IBU usando o fotocatalisador $\text{Zn}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{O}$.



Fonte: autor, 2024.

O efeito da dopagem estrutural e da mudança do pH de síntese na resposta fotocatalítica do ZnO também foi investigado em diferentes trabalhos (VERMA *et al.*, 2017;

JALALI *et al.*, 2018). Por exemplo, Lal (*et al.*, 2023) prepararam amostras de ZnO puras e dopadas com Nd³⁺ pelo método de ultrassonicação hidrotérmica e compararam o desempenho dos fotocatalisadores na remoção do corante Vermelho Congo (VC) na presença de luz UV e solar. Os experimentos mostraram que o fotocatalisador dopado apresentou uma taxa de remoção do corante VC de 98,5% sob irradiação UV e de 91% sob irradiação solar. Este desempenho foi superior ao do ZnO puro, que foi capaz de remover o VC em 80% e 72,5% sob luz UV e solar, respectivamente. Pascariu (*et al.*, 2023), sintetizaram pelo método de eletrofiação-calcinação, nanoestruturas de ZnO dopadas com diferentes concentrações de Nd³⁺ e avaliaram a resposta fotocatalítica desses materiais na degradação do fármaco Ciprofloxacino (CIP) e do corante azul de metileno (AM). Os resultados revelaram que o CIP e o IBU foram totalmente degradados na presença do composto dopado com 0,1% de Nd³⁺. Outros estudos envolvendo a dopagem de ZnO com terras raras relataram que mudanças no pH durante a síntese também resultaram em variações nas porcentagens de remoção de diferentes contaminantes. Soares (*et al.*, 2024) sintetizaram, pelo método de co-precipitação, nanoestruturas de ZnO dopadas com 3% de La³⁺ em diferentes valores de pH (pH = 8, 9, 10, 11 e 12) e estudaram sua eficácia na fotodegradação do fármaco CIP e do corante AM. Comparando o desempenho dos materiais, os autores concluíram que ambos os poluentes foram melhor removidos usando o composto sintetizado em pH 9, com porcentagens de remoção de 87,6% para CIP e 91,4% para AM.

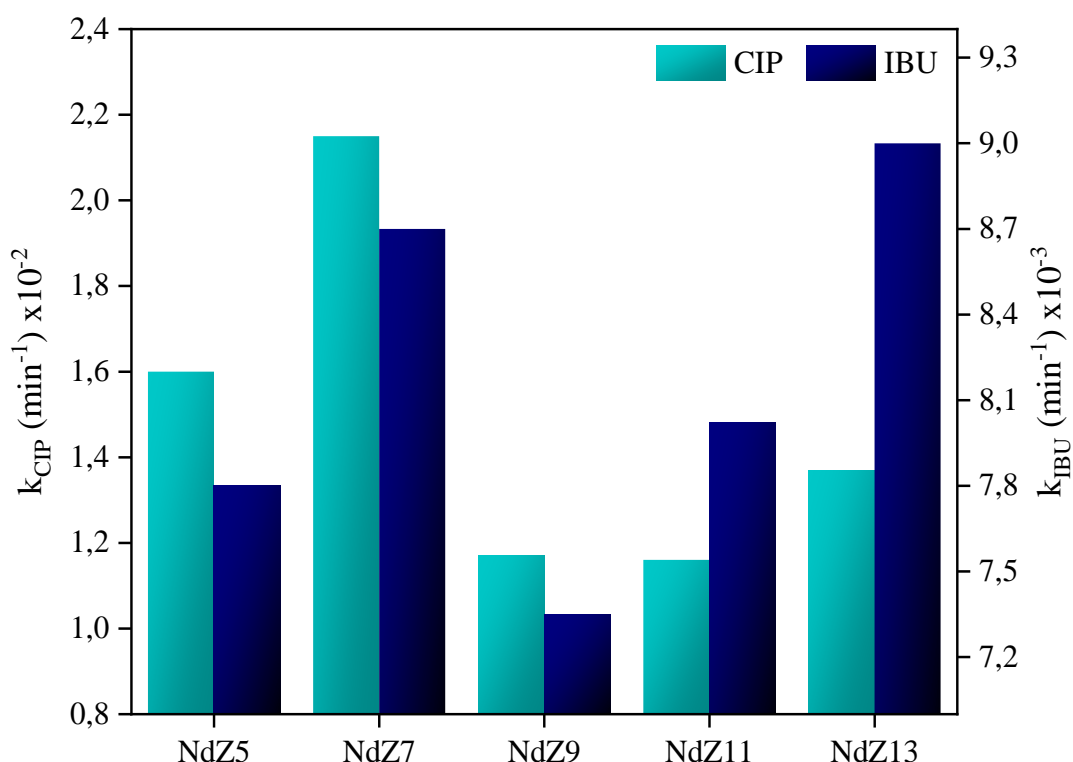
A cinética de fotodegradação para cada sistema foi descrita com base no modelo de pseudo-primeira ordem, que descreve a evolução temporal das concentrações de poluentes a partir da relação (OSAJIMA *et al.*, 2023)

$$\ln \frac{C}{C_0} = kt, \quad (9)$$

onde k é a constante da taxa de remoção e t é o tempo de irradiação (SHAWKY; ALSHAIKH, 2022). A partir da inclinação da reta de ajuste linear do gráfico $\ln(C/C_0)$ em função de t , a constante k foi determinada para cada sistema. Assim, quando o poluente alvo foi o CIP, os valores de k estimados foram $1,59 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$; $2,14 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$; $1,17 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$; $1,16 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ e $1,37 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ para as amostras NdZ5, NdZ7, NdZ9, NdZ11 e NdZ13, respectivamente, enquanto para os sistemas que utilizaram IBU, os valores de k para os respectivos compostos foram $7,79 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$; $8,69 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$; $7,35 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$; $8,02 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e $8,99 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. As variações de k na remoção de fármacos em função do pH das amostras são mostradas na **Figura 14**. Sabendo que o valor de k está diretamente relacionado à eficiência fotocatalítica dos

semicondutores (LINS *et al.*, 2023, BATTERJEE *et al.*, 2022), os resultados confirmam o desempenho melhorado da amostra NdZ7 na remoção de CIP e da amostra NdZ13 na remoção do fármaco IBU. Além disso, na **Tabela 2**, validamos os excelentes resultados através das amostras NdZ7 e NdZ13, comparando-os com resultados reportados na literatura para a degradação de diferentes fármacos.

Figura 14 – Valores de k em função do pH calculados para o fotocatalisador $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$ (pH = 5, 7, 9, 11 e 13).



Fonte: autor, 2024.

Conforme descrito na literatura (OSAJIMA *et al.*, 2023; SHAHMORADI *et al.*, 2018) [9, 143], a investigação das diferentes espécies reativas presentes em processos fotocatalíticos pode ser realizada por meio de testes de inibidores. Esses testes são baseados na adição de diferentes reagentes ao meio reacional, que inibem a ação dos agentes responsáveis pela fotocatalise (SILVA *et al.*, 2024). Neste trabalho, as taxas de degradação do CIP e do IBU também foram estudadas na presença do ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA), nitrato de prata ($AgNO_3$) e álcool metílico (MetOH), que são inibidores de buracos (h^+), elétrons (e^-) e radicais hidroxila ($\bullet OH$), respectivamente. Os experimentos foram realizados utilizando os materiais com melhor desempenho na degradação de cada fármaco, sendo a amostra NdZ7 para CIP e a amostra NdZ13 para IBU. Para os sistemas que utilizaram a amostra NdZ7, a **Figura**

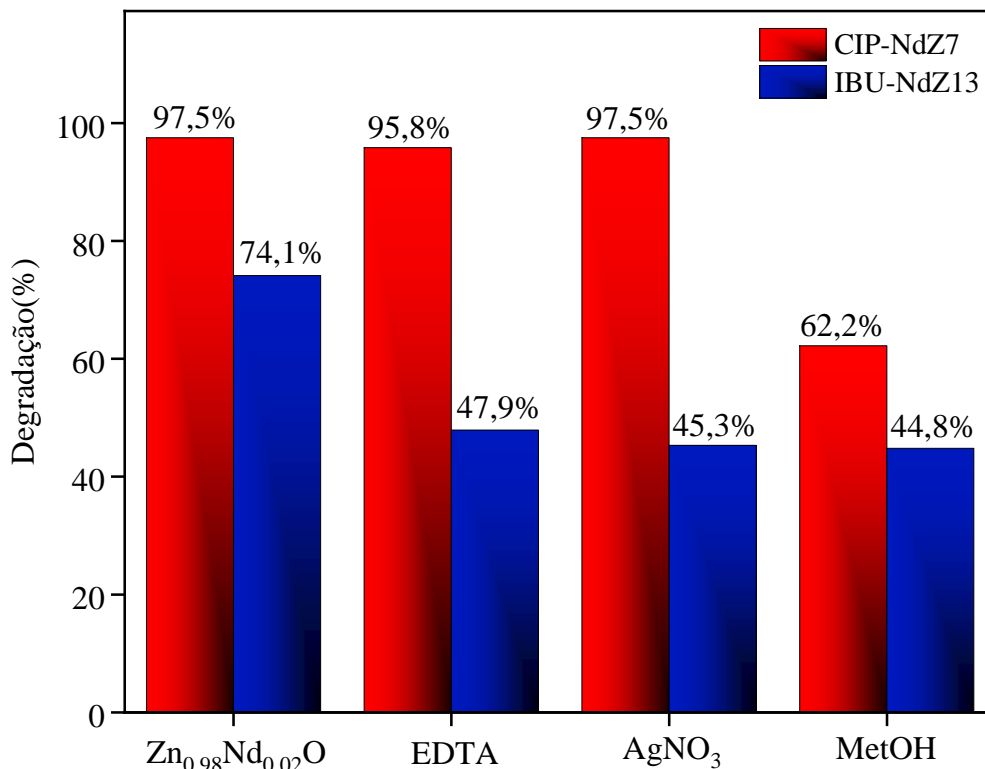
15 – Resultados dos testes de inibidores para usando o NdZ7 e NdZ13 para a degradação dos fármacos CIP e IBU. mostra que a taxa de degradação do fármaco na presença de EDTA, AgNO₃ e MetOH foi de 95,8%; 97,5% e 62,2%, respectivamente. Aqui, a resposta fotocatalítica da amostra NdZ7 para remoção do CIP diminuiu quando MetOH foi adicionado à solução, indicando que os radicais •OH são importantes no processo de fotodegradação. Por outro lado, analisando o efeito desses reagentes nos sistemas usando a amostra NdZ13 (**Figura 15**), a adição de EDTA, AgNO₃ ou MetOH resultou em uma taxa de degradação de 47,9%; 45,3% e 44,8%, respectivamente. Esses dados sugerem uma combinação de diferentes espécies reagentes na resposta fotocatalítica do material NdZ13, embora sua atividade fotocatalítica tenha sido mais afetada quando o sequestrador de radicais •OH é adicionado ao sistema. Isso indica que a degradação do poluente ocorre, principalmente, pela ação dos radicais •OH gerados.

Tabela 2 – Comparação dos resultados fotocatalíticos extraídos das amostras NdZ7 e NdZ13 com resultados da literatura para a degradação de diferentes fármacos.

| Fotocatalisador e dosagem | Poluente e dosagem | Fonte de Luz | Tempo de reação | Eficiência (%) | k (min ⁻¹) | Referências |
|--|---------------------------------|---------------|-----------------|----------------|--------------------------|----------------------------------|
| NdZ7 (0,5 g·L ⁻¹) | CIP (10 mg·L ⁻¹) | UV (125 W) | 150 min | 97,5 | $2,14 \times 10^{-2}$ | Presente trabalho |
| NdZ13 (0,5 g·L ⁻¹) | IBU (20 mg·L ⁻¹) | UV (125 W) | 150 min | 74,1 | $8,99 \times 10^{-3}$ | Presente trabalho |
| ZnO-Nb (1%) (0,25 g·L ⁻¹) | TC (15 mg·L ⁻¹) | Vis | 180 min | 75,7 | $7,30 \times 10^{-3}$ | (NGUYEN <i>et al.</i> , 2022) |
| ZnO-La(2%) (1,0 g·L ⁻¹) | PCA (50 mg·L ⁻¹) | UVA (18 W) | 240 min | 95,9 | $1,26 \times 10^{-2}$ | (KANEVA <i>et al.</i> , 2019) |
| ZnO-Nd(0,1%) (0,1 g·L ⁻¹) | CIP (10 mg·L ⁻¹) | UV (400 W) | 120 min | 99,8 | $5,29 \times 10^{-2}$ | (PASCARI U <i>et al.</i> , 2019) |

Fonte: autor, 2024.

Figura 15 – Resultados dos testes de inibidores para usando o NdZ7 e NdZ13 para a degradação dos fármacos CIP e IBU.



Fonte: autor, 2024.

De forma geral, o processo de fotodegradação pode ser interpretado por meio de um mecanismo que descreve as diversas reações que ocorrem desde a ativação do semicondutor, conforme bem relatado na literatura (POONGODI; KUMAR; JAYAVEL, 2015; DAS *et al.*, 2018; HASAN *et al.*, 2022). Com base nisto, propõe-se que a absorção da radiação pelas amostras NdZ7 e NdZ13 promova uma transição de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) (SÁ *et al.*, 2021; JALALI *et al.*, 2018). Como consequência, buracos (h^+) e elétrons (e^-) são formados nas bandas BV e BC, respectivamente (equação (10)). A presença do Nd^{3+} na estrutura do ZnO pode, eventualmente, causar a captura de elétrons excitados nos orbitais f parcialmente preenchidos, dificultando a rápida recombinação dos pares e^-/h^+ e, posteriormente, contribuindo para a formação do ânion superóxido ($\bullet O_2^-$) (equação (11) – (12)). Como os portadores de carga se tornam disponíveis por um período maior de tempo devido à não recombinação, reações de redução/oxidação são promovidas na superfície das nanoestruturas, gerando radicais livres altamente reativos (BATTERJEE *et al.*, 2022). Por exemplo, enquanto h^+ reage com moléculas de água (H_2O) resultando em radicais hidroxila

(•OH) (equação (13)), os elétrons (e^-) disponíveis na banda BC reagem com moléculas de oxigênio (O_2) resultando em ânions superóxido ($\bullet O_2^-$) (equação (14)). Esta espécie pode estar envolvida em outras reações que resultam na formação de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e, posteriormente, em mais espécies •OH (equações (15) – (17)). Finalmente, os radicais •OH promovem a quebra das ligações do poluente alvo, causando sua degradação. Uma ilustração do mecanismo é apresentada na **Figura 16**.

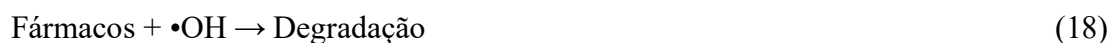
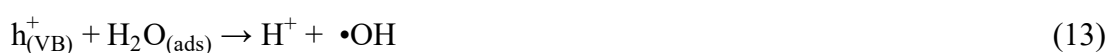
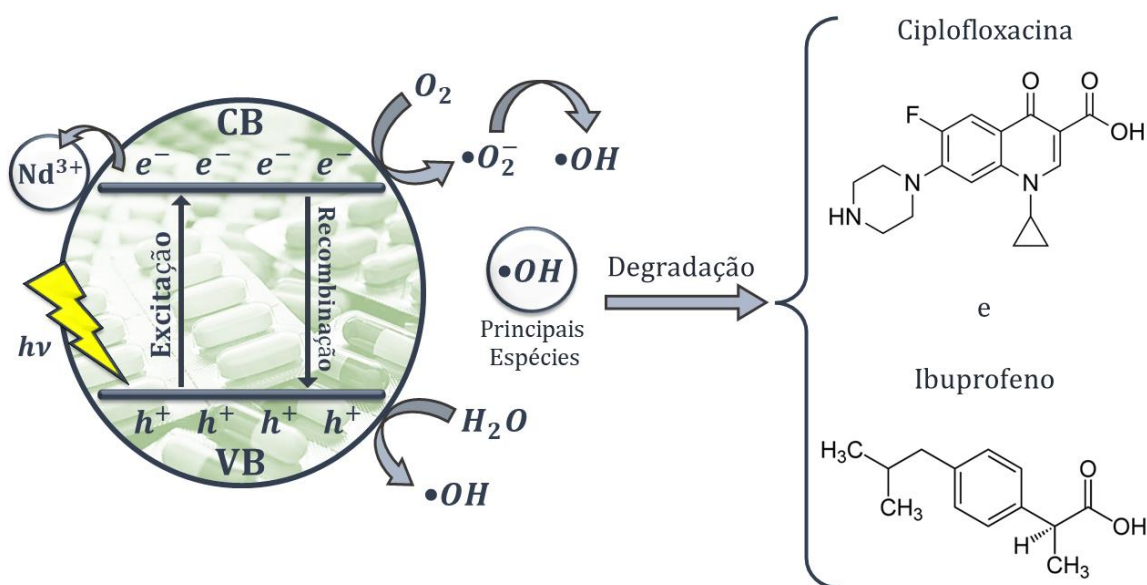
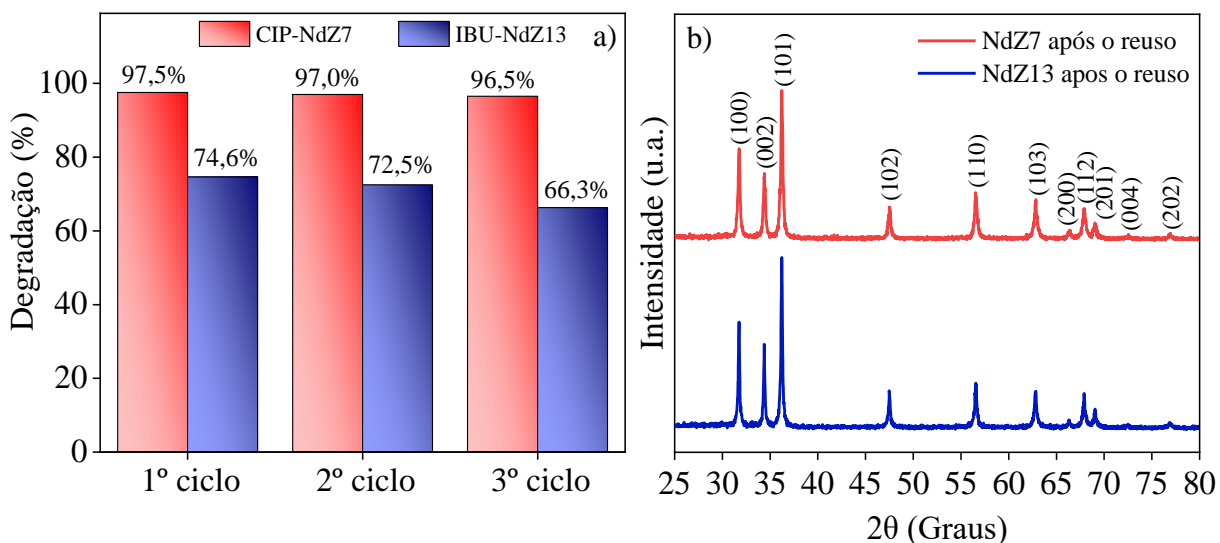


Figura 16 – Diagrama esquemático do mecanismo proposto para a degradação fotocatalítica das moléculas de CIP e IBU, mediada pelo NdZ7 e NdZ13.



A eficiência fotocatalítica na remoção consecutiva dos contaminantes CIP e IBU usando as amostras NdZ7 e NdZ13, também foi avaliada por meio de testes de reuso. As porcentagens de degradação alcançadas para cada sistema são mostradas na **Figura 17a**. Os resultados revelaram que a capacidade da amostra NdZ7 de remover o fármaco CIP foi mantida durante os três ciclos. As taxas de remoção registradas no segundo e terceiro ciclos foram de 97% e 96,5%, respectivamente, sem alterações significativas em relação ao primeiro ciclo. Paralelamente, os testes envolvendo o IBU mostraram que a amostra NdZ13 manteve seu desempenho fotocatalítico no segundo ciclo em relação ao primeiro, apresentando uma taxa de remoção de 72,5%. No entanto, no terceiro ciclo, a capacidade da amostra NdZ13 em degradar o fármaco diminuiu ligeiramente para 66,3%, o que pode ser devido à perda de massa do semiconductor quando este é recuperado.

Figura 17 – a) Testes de reutilização do NdZ7 e NdZ13 ao longo de três ciclos para remoção de drogas CIP e IBU e b) padrões de DRX dos fotocatalisadores após o terceiro ciclo de reutilização.



Fonte: autor, 2024.

A capacidade de reuso pode ser correlacionada com a estabilidade estrutural dos materiais após a irradiação, conforme relatado em outros estudos (LINS *et al.*, 2023; SILVA *et al.*, 2024). Além disso, a reciclabilidade dos materiais pode configurar um processo ambientalmente amigável e economicamente viável (CHELU *et al.*, 2022). Medidas de DRX foram realizadas nas amostras NdZ7 e NdZ13 após o terceiro ciclo, para confirmar a estabilidade estrutural. Com base nos padrões de DRX (**Figura 17b**), foi possível verificar a

presença de picos associados aos planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) e (202), que, de acordo com os dados da ficha cristalográfica JCPDS (Card No. 36-1451), são típicos da estrutura wurtzita hexagonal do ZnO. Além disso, não foram identificados picos adicionais associados a impurezas ou fase segregada, indicando que a estrutura cristalina dos compostos permaneceu estável após o reuso.

3.2 Estudo do composto $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($x = 0,00; 0,01$ e $0,03$): investigação das propriedades estruturais, ópticas, morfológicas e fotocatalíticas

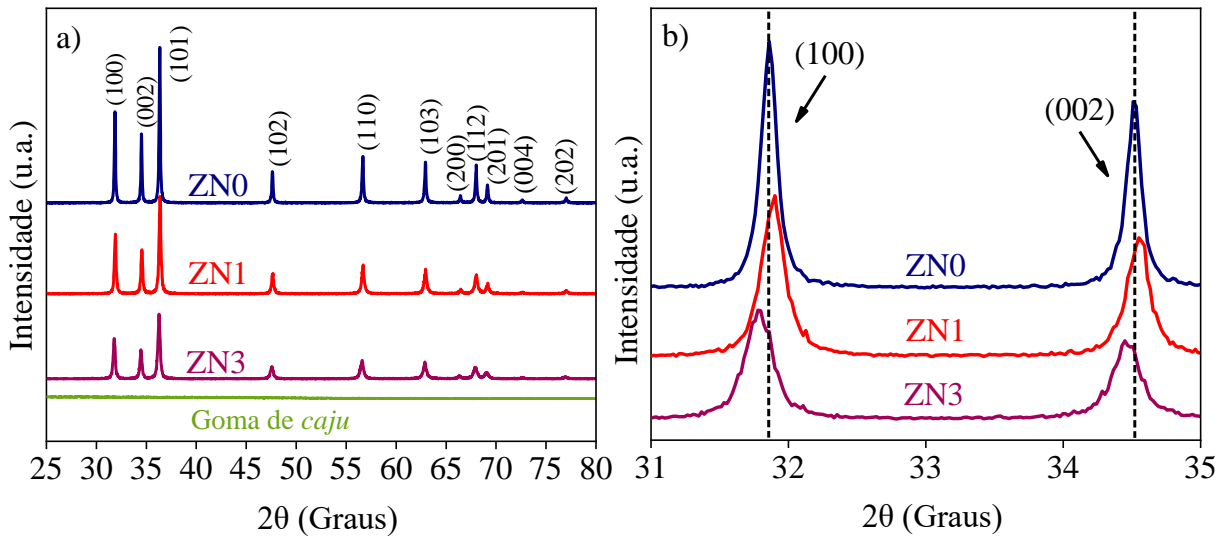
3.2.1 Análise estrutural do fotocatalisador $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($x = 0,00; 0,01$ e $0,03$)

A **Figura 18a** mostra os padrões de DRX do fotocatalisador $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($x = 0,00; 0,01$ e $0,03$), bem como da goma do *caju* (GC). Nenhum pico de difração foi observado no padrão da GC, o que confirma a ausência de impurezas e o torna adequado para a síntese pelo método sol-gel. Por outro lado, em todos os padrões de DRX das amostras ZN0, ZN1 e ZN3, aparecem picos de difração correspondentes aos planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) e (202), que são indexados à estrutura hexagonal wurtzita do ZnO, de acordo com dados da ficha cristalográfica JCPDS (Card N°. 36-1451) (ZELEKEW *et al.*, 2021). Ao longo dos padrões de DRX, são notadas diminuições na intensidade relativa dos picos de difração à medida que a concentração de Ni^{2+} aumenta em até 3%, resultado análogo ao apresentado por Anbuselvan (*et al.*, 2021). Esta diminuição é destacada na **Figura 18b**, onde os planos (100), (002) e (101) são mostrados. A adição de íons dopantes resultou, possivelmente, em uma redução da cristalinidade da amostra, o que se reflete na variação da intensidade observada. Ainda na **Figura 18b**, podem ser observadas pequenas variações nas posições 2θ para os planos (100), (002) e (101), sugerindo a inclusão de cátions Ni^{2+} na estrutura cristalina do ZnO (SHABAN; SAYED, 2016) e possíveis influências nas distorções atômicas.

Além disso, os padrões de difração das amostras confirmam a ausência de impurezas. Isto indica a formação da estrutura wurtzita monofásica do ZnO. Esta informação sugere que a dopagem ocorre de forma substitucional, com íons Ni^{2+} ocupando os sítios cristalográficos do Zn^{2+} (DARROUDI *et al.*, 2014). Esses dados são plausíveis considerando a proximidade dos raios iônicos de Ni^{2+} (0,69 Å) e Zn^{2+} (0,74 Å) (CASTRO-LOPES *et al.*, 2020). Por outro lado, vale ressaltar que há uma chance de que os íons dopantes possam ocupar posições intersticiais dentro da rede cristalina, particularmente para a dopagem de 3%. Isso é apoiado pelo ligeiro aumento observado nas constantes de rede a e c , conforme demonstrado na **Tabela 3**. Estes

parâmetros de rede foram estimados a partir dos padrões de difração e usando a equação (2). Também, a partir da razão c/a , confirmamos novamente a formação da estrutura hexagonal, uma vez que os valores são praticamente constantes para todas as amostras (**Tabela 3**) (FIFERE *et al.*, 2018).

Figura 18 – a) Padrões de DRX do fotocatalisador $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($x = 0,00; 0,01$ e $0,03$) e b) ampliação entre 31° e 38° , para os planos cristalográficos (100), (002) e (101).



Fonte: autor, 2024.

Por outro lado, usando o método de Williamson-Hall (equação (3)), foi estimado o tamanho médio do cristalito (D) (SHARMA; JHA, 2017). A partir dos valores calculados (**Tabela 3**), notamos uma leve diminuição do valor de D para a amostra dopada com 1% de Ni^{2+} (ZN1), se comparado ao ZnO não dopado (ZN0). Este resultado concorda com dados reportados na literatura (DOGAROGLU *et al.*, 2021) e poderia estar relacionado ao menor raio iônico do Ni^{2+} , que substitui os cátions Zn^{2+} , causando leves defeitos na rede hospedeira e favorecendo a redução do tamanho do cristalito. No entanto, quando a concentração do dopante é ajustada para 3% (ZN3), um aumento significativo em D é observado em comparação aos valores anteriores. Al-Ariki (*et al.*, 2021) também obtiveram um resultado análogo para a mesma porcentagem de concentração de Ni^{2+} . Uma possível explicação para isso envolve a ocupação de posições intersticiais por cátions dopantes (ABBASI; ZAHEDI; YOUSEFI, 2021), uma razão que também é atribuída ao aumento das constantes de rede, conforme discutido anteriormente. Ligado a isto estão as tensões e o estresse da rede que, de acordo com Peña-Garcia (*et al.*, 2019), também podem estar relacionados com o crescimento do cristalito.

Usando os valores de a e c e o parâmetro potencial da estrutura hexagonal $u = a^2/3c^2 + 0.25$, o comprimento de ligação (L) foi determinado a partir da equação (3). Neste caso, pequenas variações nos valores de L são observadas conforme a concentração dos íons de Ni^{2+} aumenta. Observa-se uma pequena redução em L de 1,9725 Å (ZN0) para 1,9706 Å (ZN1), aumentando ligeiramente para 1,9764 Å (ZN3). Essas variações podem ser causadas por defeitos criados na estrutura cristalina do ZnO, devido à inserção dos cátions dopantes.

Tabela 3 – Parâmetros estruturais dos fotocatalisadores $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ($x = 0,00; 0,01$ e $0,03$) obtidos a partir de padrões de DRX.

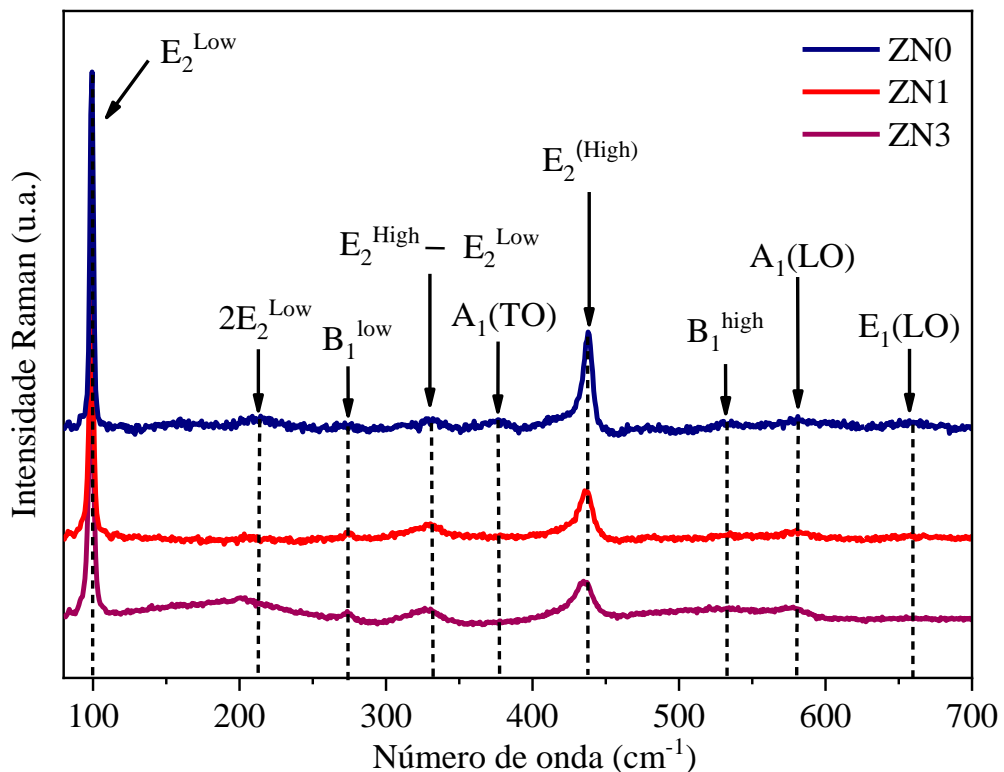
| Amostras | Constantes de rede (Å) | | c/a | D (nm) | L (Å) | $\delta \times 10^{-3}$ (nm ⁻²) | ε (%) |
|----------|------------------------|--------|--------|----------|---------|---|-------------------|
| | $a = b$ | c | | | | | |
| NZ0 | 3,2409 | 5,1931 | 1,6023 | 62 | 1,9725 | 0,261 | 0,036 |
| NZ1 | 3,2379 | 5,1884 | 1,6024 | 61 | 1,9706 | 0,263 | 0,145 |
| NZ3 | 3,2482 | 5,2008 | 1,6011 | 82 | 1,9764 | 0,150 | 0,258 |

Fonte: autor, 2024.

A densidade de deslocamento (δ) do fotocatalisador $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ foi estimada através da equação (5) (ALI *et al.*, 2020). Com base nos valores apresentados na **Tabela 3**, observamos uma tendência contrária ao observado para o tamanho do cristalito (D) e comprimento de ligação (L). Especificamente, o valor de δ apresentou um pequeno aumento para 1% de Ni^{2+} , mas diminuiu significativamente com a adição de 3% de Ni^{2+} , em comparação ao ZnO puro. Sabe-se que a densidade de discordâncias está associada ao grau de defeitos ou irregularidades cristalográficas presentes na amostra (THOMAS *et al.*, 2014). Por essa lógica, a amostra ZN3 pode apresentar um menor número de defeitos superficiais em comparação aos outros compostos, efeito similarmente apresentado em Sankar (*et al.*, 2020). Por outro lado, são registrados aumentos nos valores do parâmetro referente à microdeformação da rede (ε), sugerindo que a inclusão de Ni^{2+} causa deformações na estrutura hospedeira (ZHANG *et al.*, 2016), favorecendo a desordem atômica estrutural.

Como mencionado anteriormente, a inclusão dos cátions Ni^{2+} no ZnO pode induzir defeitos e distúrbios estruturais na rede hospedeira e alterar a cristalinidade dos compostos sintetizados. Para entender a natureza das modificações no material, é altamente recomendável usar a técnica de espectroscopia Raman. A **Figura 19** exibe os espectros Raman do fotocatalisador $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$, em uma faixa de $80\text{-}700\text{ cm}^{-1}$. Além disso, os picos relacionados aos modos vibracionais da estrutura da wurtzita são marcados. É sabido que a estrutura wurtzita do ZnO pertence ao grupo espacial $\text{P6}_3\text{mc}$ e apresenta fônons ópticos na zona de Brillouin (TRINDADE *et al.*, 2018; RASKAR *et al.*, 2019). Esses fônons podem ser classificados de acordo com a representação irredutível: $\Gamma_{\text{Opt}} = \text{A}_1 + 2\text{B}_1 + \text{E}_1 + 2\text{E}_2$ (ŠCEPANOVIC *et al.*, 2010). Aqui, A_1 e E_1 são os modos polares ativos no Raman e no infravermelho, E_2 corresponde aos modos não polares e apenas ativos no Raman e B_1 são considerados Raman inativos. Além disso, os modos A_1 e E_1 podem ser divididos em fônons ópticos transversais (TO) e longitudinais (LO) (SONG *et al.*, 2019).

Figura 19 – Espectros Raman do fotocatalisador $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ($x = 0,00; 0,01$ e $0,03$).

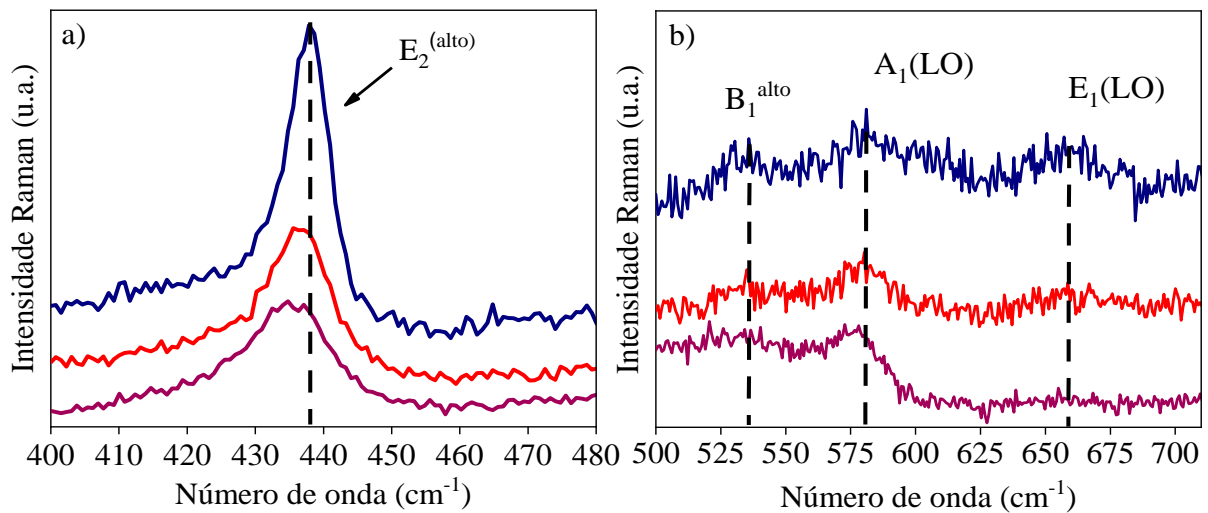


Fonte: autor, 2024.

Para o sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$, destaca-se o surgimento de dois picos mais intensos, que são atribuídos aos modos E_2 de baixa e alta frequência, $\text{E}_2^{\text{baixo}}$ e E_2^{alto} , em $\sim 99\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 435\text{ cm}^{-1}$.

¹, respectivamente. O modo E_2^{baixo} surge devido às vibrações da sub-rede de zinco, enquanto a vibração do átomo de oxigênio está associada, principalmente, ao modo E_2^{alto} (DARROUDI *et al.*, 2014; SONG *et al.*, 2019). A **Figura 20a** mostra a ampliação do pico E_2^{alto} , cuja a intensidade relativa varia com o aumento da dopagem. De acordo com Fifere (*et al.*, 2018), este fônon está relacionado à alta cristalinidade do material. Neste sentido, a redução da intensidade relativa deste pico sugere uma redução na cristalinidade dos materiais, devido a inclusão de cátions Ni^{2+} na rede cristalina do ZnO. Este dado é ratificado pelas informações fornecidas nas análises de DRX. Além disso, é possível atestar a substituição de cátions Zn^{2+} por Ni^{2+} na rede cristalina, uma vez que o modo E_2^{alto} sofre relativos deslocamentos para números de onda mais baixos à medida que o teor de Ni^{2+} aumenta, conforme indicado na **Tabela 4** (SHABAN; SAYED, 2016). Essa tendência de deslocamento para números de onda mais baixos, também é observada para outros picos, como no caso do modo $E_2^{\text{alto}} - E_2^{\text{baixo}}$, sendo centrado em $\sim 331 \text{ cm}^{-1}$ para o ZN0, em $\sim 329 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 327 \text{ cm}^{-1}$ para as amostras ZN1 e ZN3, respectivamente (SONG *et al.*, 2019), bem como para os fônons $2E_2^{\text{baixo}}$ e B_1^{baixo} , cujos valores também são indicados na **Tabela 4**.

Figura 20 – a) Alargamento do modo E_2^{alto} e b) alargamento dos modos B_1^{baixo} , $A_1(\text{LO})$ e $E_1(\text{LO})$.



Fonte: autor, 2024.

Uma hipótese para essas mudanças está atrelada à desordem na estrutura dos materiais. Esta desordem pode ser causada pelo do crescimento de defeitos estruturais, como vacâncias de zinco e oxigênio, devido à inclusão do dopante. Isto leva a modificações na simetria de ligação dos átomos, que também se reflete nas pequenas mudanças nos comprimentos de

ligação química (L), conforme mostrado na **Tabela 3** (RASKAR *et al.*, 2019; BELTRAN; BARRERO; PUNNOOSE, 2019).

Tabela 4 – Frequências atribuídas aos possíveis modos de vibraçõais para o sistema $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($x = 0,00; 0,01$ e $0,03$).

| Atribuições | Número de Onda (cm^{-1}) | | |
|----------------------------|------------------------------|-----|-----|
| | ZN0 | ZN1 | ZN3 |
| E_2^{baixo} | 99 | 99 | 99 |
| $2E_2^{baixo}$ | 214 | 205 | 202 |
| B_1^{baixo} | 271 | 272 | 273 |
| $E_2^{alto} - E_2^{baixo}$ | 331 | 329 | 327 |
| $A_1(TO)$ | 377 | | |
| E_2^{alto} | 438 | 436 | 435 |
| B_1^{alto} | 536 | 535 | 535 |
| $A_1(LO)$ | 581 | 580 | 578 |
| $E_1(LO)$ | 660 | 659 | 657 |

Fonte: autor, 2024.

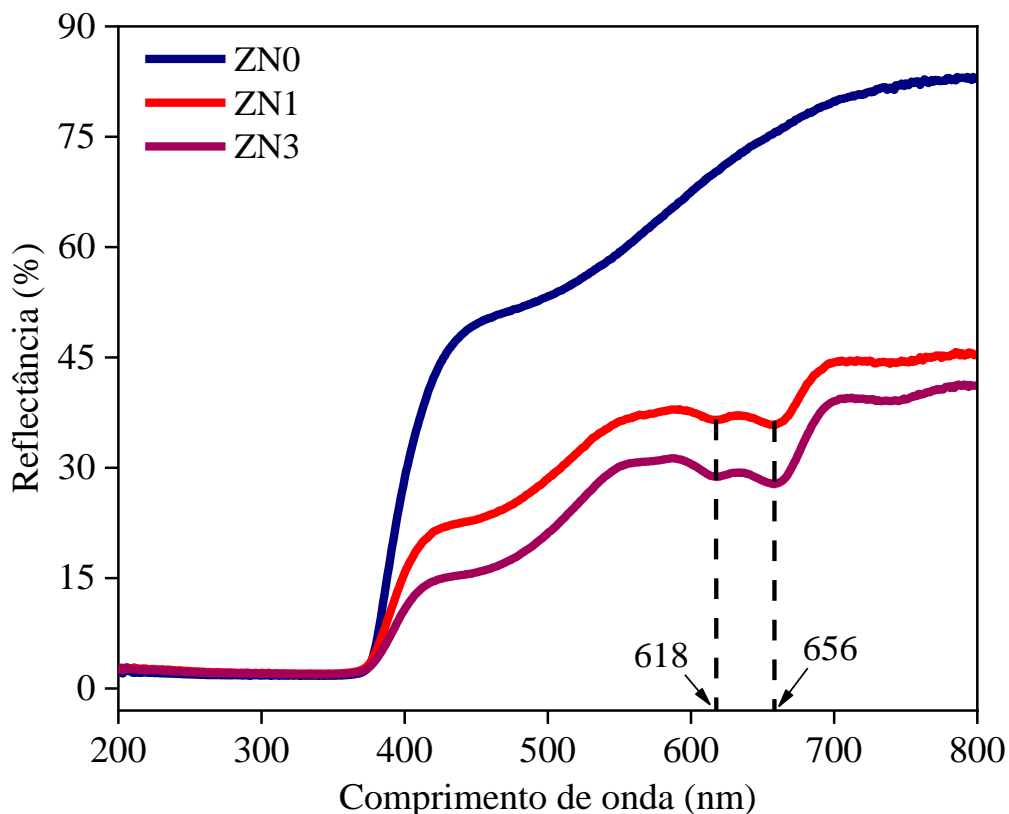
O surgimento de defeitos estruturais, causados pela dopagem, também pode estar relacionado à não identificação do modo $A_1(TO)$ para as amostras ZN1 e ZN3. Esses modos são observados apenas no espectro da amostra ZN0 em torno de 377 cm^{-1} e 411 cm^{-1} , respectivamente. Mais uma vez, os defeitos podem atenuar a simetria da rede cristalina, tornando alguns modos vibraçõais inativos, pois estão ligados a estruturas de maior simetria (ALI *et al.*, 2021). Na **Figura 20b**, os espectros ampliados entre $500\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ exibem três picos de baixa intensidade relativa, que são mais claramente identificados como modos B_1^{alto} , $A_1(LO)$ e $E_1(LO)$ (SINGH *et al.*, 2006; ALI *et al.*, 2021). A intensidade relativa dos modos B_1^{alto} e $E_1(LO)$ diminui com a inserção dos cátions Ni^{2+} . Isto pode ser resultado do surgimento de

defeitos vacâncias, que distorcem a rede cristalina e limitam a vibração destes modos. Por outro lado, esses defeitos podem promover um aumento na amplitude relativa de vibração do modo $A_1(\text{LO})$.

3.2.2 Investigação das propriedades ópticas do fotocatalisador $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ($x = 0,00; 0,01$ e $0,03$)

O estudo das propriedades ópticas do sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ($x = 0,00; 0,01$ e $0,03$) foi realizado utilizando a técnica de espectroscopia de reflectância difusa, cujos os espectros foram obtidos em uma zona de varredura de 200-800 nm, conforme indicado na **Figura 21**. É evidente que na região visível as curvas de reflectância das amostras ZN1 e ZN3 apresentam bandas de absorção centradas em ~ 618 nm e ~ 656 nm, que não estão presentes na amostra ZN0. De acordo com Singh, Rama e Rao (2006), isso está relacionado às transições eletrônicas $d-d$ internas dos íons Ni^{2+} em simetrias tetraédricas, correspondendo às transições do campo ligante ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$. Por outro lado, a partir de ~ 375 nm, nota-se um aumento da intensidade de reflectância para todos os compostos. Isto pode estar relacionado ao aumento de interações dos fótons incidentes com as estruturas eletrônicas dos materiais sintetizados (AYDIN *et al.*, 2019).

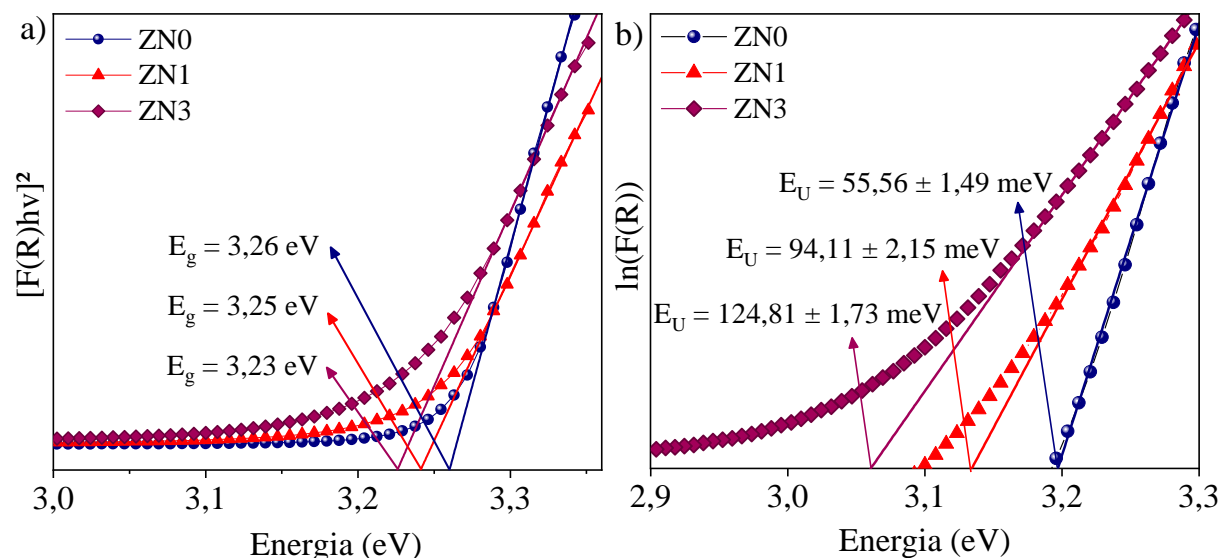
Figura 21 – Espectros de reflectância difusa do fotocatalisador $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ($x = 0,00; 0,01$ e $0,03$).



Fonte: autor, 2024.

Outro aspecto observado, é a diminuição da intensidade de reflectância com o aumento da dopagem com Ni^{2+} . Este efeito confirma a inserção do dopante na estrutura wurtzita do ZnO e pode ser atribuído à deformação da rede cristalina, bem como à formação de níveis intermediários de energia na banda semicondutora (NOROUZZADEH *et al.*, 2020). Este último fator é amplamente apoiado pela variação dos valores da energia do *band gap* (E_g) dos fotocatalisadores $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ dopados, em comparação ao não dopado. Para estimar os valores de E_g , foi empregado o modelo de Tauc (equação (5)) (DAKHEL *et al.*, 2017; RAMBADEY *et al.*, 2021). Com isso, os valores de E_g foram obtidos extrapolando a parte linear do gráfico do quadrado da energia absorvida, $[F(R)hv]^2$, em função da energia do fóton incidente (hv) (Figura 22a). Os valores de E_g para os compostos ZN0, ZN1 e ZN3 foram 3,26; 3,25 e 3,23 eV, respectivamente. Embora a redução em E_g seja pequena, ela pode ser atribuída a vários fatores. Uma possível explicação para estas reduções é a criação de estados desocupados no intervalo entre as bandas de valência e condução do semicondutor, que atuam como armadilhas eletrônicas, capturando elétrons excitados. Esses estados podem ser induzidos por interações de troca eletrônica que ocupam os orbitais *sp-d* dos íons Ni^{2+} (PEÑA-GARCIA, *et al.*, 2019; ABBASI; ZAHEDI; YOUSEFI, 2021). Além disso, durante a síntese, os defeitos de vacância de oxigênio e zinco aumentam, o que pode estar relacionado à diminuição de E_g devido às diferentes características dos cátions envolvidos no sistema (SAAÉDI; YOUSEFI, 2017).

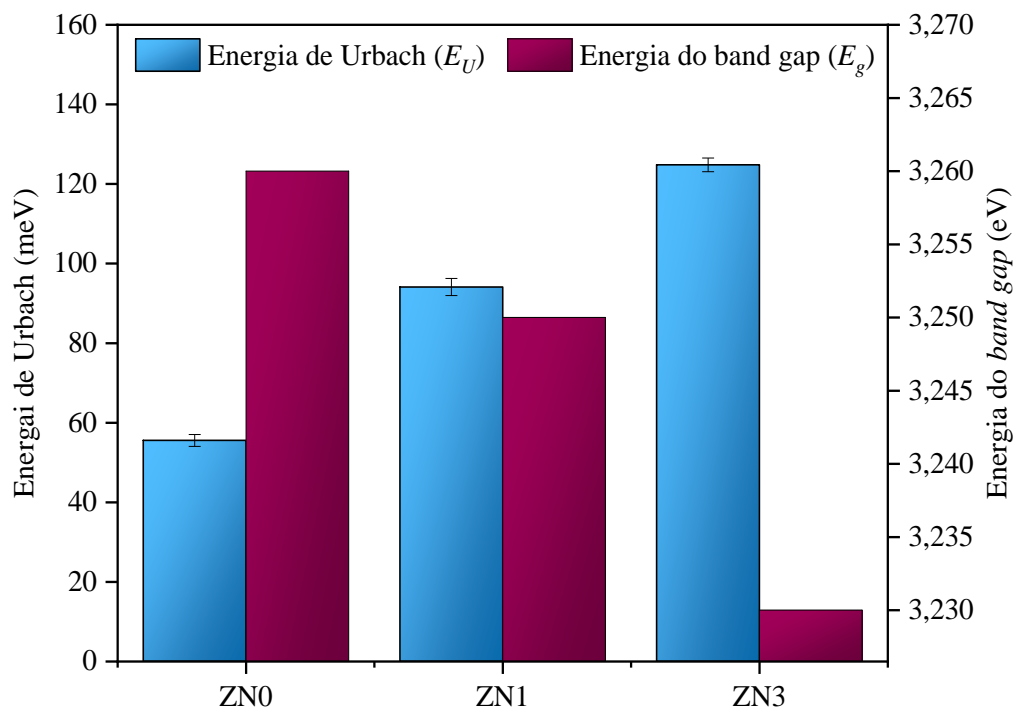
Figura 22 – Gráficos de Tauc para determinar: a) energia do *band gap* e b) energia de Urbach do fotocatalisador $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ($x = 0,00; 0,01$ e $0,03$).



Fonte: autor, 2024.

À medida que a dopagem aumenta, a energia do *band gap* diminui. No entanto, há um aumento considerável nos valores da energia de Urbach (E_U) (**Figura 23**). O valor de E_U é $55,56 \pm 1,49$ meV para ZN0, enquanto que para as amostras ZN1 e ZN3 os valores de E_U são $94,11 \pm 2,15$ meV e $124,81 \pm 1,73$ meV, respectivamente. Este aumento de E_U é inteiramente plausível, considerando que a energia de Urbach mede a desordem geral presente no material, causada pela inserção de impurezas dopantes na estrutura do material (KABIR *et al.*, 2022). A inclusão de cátions Ni^{2+} na estrutura cristalina do ZnO pode ocasionar um maior desequilíbrio de cargas nas amostras. Isto, por sua vez, pode promover um aumento em vacâncias de oxigênio (V_O) e zinco (V_{Zn}), o que representa um aumento na desordem na rede cristalina (CHATTOPADHYAY *et al.*, 2011). Dessa forma, essas desordens podem modificar o esquema de ligação entre os átomos e/ou íons do semicondutor e podem, conseqüentemente, gerar estados localizados na região de energia proibida, que também são conhecidos como estados de cauda de Urbach. Portanto, a energia de Urbach corresponde à largura desses estados de cauda (AYDIN *et al.*, 2019; KABIR *et al.*, 2022) e, neste trabalho, foi estipulada a partir da inclinação inversa da reta tangente às curvas $\ln(F(R))$ versus a energia $h\nu$, conforme exibido na **Figura 22b**

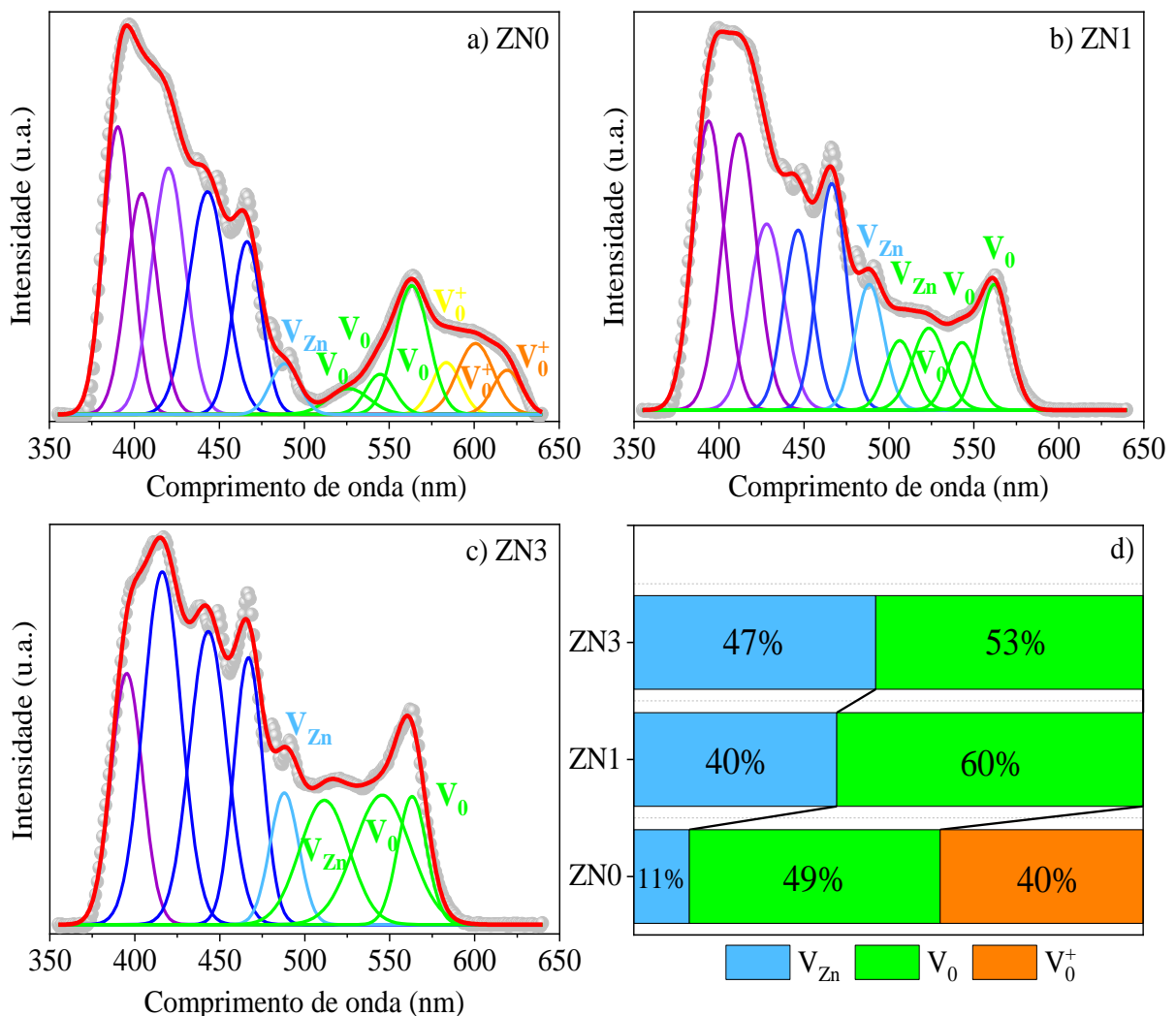
Figura 23 – Gráfico da relação entre os valores de E_g e E_U em função da dopagem, para o sistema $Zn_{1-x}Nd_xO$ ($x = 0,00; 0,01; 0,03$)



Fonte: autor, 2024.

Para examinar os defeitos na estrutura cristalina do sistema $Zn_{1-x}Ni_xO$, foram realizadas medições de fotoluminescência (FL) à temperatura ambiente. Os espectros de emissão obtidos são mostrados na **Figura 24(a-c)**. Esses defeitos foram distinguidos e quantificados por meio da desconvolução das curvas de FL através de uma função de distribuição gaussiana.

Figura 24 – Desconvolução dos espectros de FL para o sistema $Zn_{1-x}Ni_xO$: a) ZN0, b) ZN1, c) ZN3.



Fonte: autor, 2024.

Em princípio, um fator comum nos espectros das três amostras é a ocorrência de uma banda ampla e intensa de emissão UV seguida por uma banda menos intensa de emissão visível. No entanto, a posição e a intensidade de seus picos acabam mudando à medida que a porcentagem de dopante aumenta. Isso pode ser visto, primeiramente, ao longo da banda UV, onde há uma mudança clara do pico de maior intensidade para comprimentos de onda maiores,

sendo centralizado em ~390 nm para a amostra ZN0, ~394 nm para a amostra ZN1 e ~416 nm para a amostra ZN3. Além disso, um aumento claro na emissão azul, relacionada aos picos localizados na faixa de 443–466 nm, também é visto com o aumento da dopagem. Todos esses dados sugerem um aumento nos estados de defeitos superficiais para as amostras dopadas, uma vez que os picos localizados nessa faixa, resultam da transição próxima à borda da banda (NBE) como consequência da recombinação excitônica de elétrons localizados em estados próximos à borda das bandas de condução e valência (ZENG *et al.*, 2010; SHABAN; SAYED, 2016).

Em toda a região visível, houve um aumento notável na emissão de fotoluminescência. Essa tendência é particularmente proeminente na faixa de 470 nm a 630 nm e é atribuída a defeitos intrínsecos, como vacâncias de zinco (V_{Zn}) e oxigênio de carga neutra (V_O) na estrutura hexagonal do ZnO. Esse aumento na emissão é causado pela transferência de cargas na faixa de energia proibida a partir de níveis de energia localizados mais distantes das bandas de condução e valência (PÚNIA *et al.*, 2021; MOTELICA *et al.*, 2022). De acordo com a literatura (SONG *et al.*, 2019; PATWARI *et al.*, 2016), os defeitos V_{Zn} são aceitadores de elétrons, enquanto V_O é do tipo doador. Dado o exposto, a quantificação percentual de defeitos emergentes em cada amostra é exibida na **Figura 24d**. A presença de defeitos de V_{Zn} aumenta visivelmente com a dopagem e é responsável por cerca de 11% do total de vacâncias encontradas na amostra ZN0. Nas amostras ZN1 e ZN3, a pesquisa mostra porcentagens de defeitos de V_{Zn} de 40% e 47%, respectivamente. Este aumento nos defeitos de V_{Zn} é refletido diretamente no pico de emissão ciano em ~488 nm, que é mais alto nos compostos dopados em comparação ao não dopado. Além disso, o aparecimento de picos de emissão verde nas amostras ZN1 e ZN3 centrados em ~506 nm e ~511 nm, respectivamente, também são atribuídos a defeitos de V_{Zn} (**Figura 24(a e c)**). O aumento na emissão de luz verde, particularmente na faixa de 520 nm a 565 nm, está ligado à presença de vacâncias de oxigênio neutro (V_O) nos compostos. Essas vacâncias são dominantes em todos os compostos, e suas variações percentuais são exibidas na **Figura 24d**.

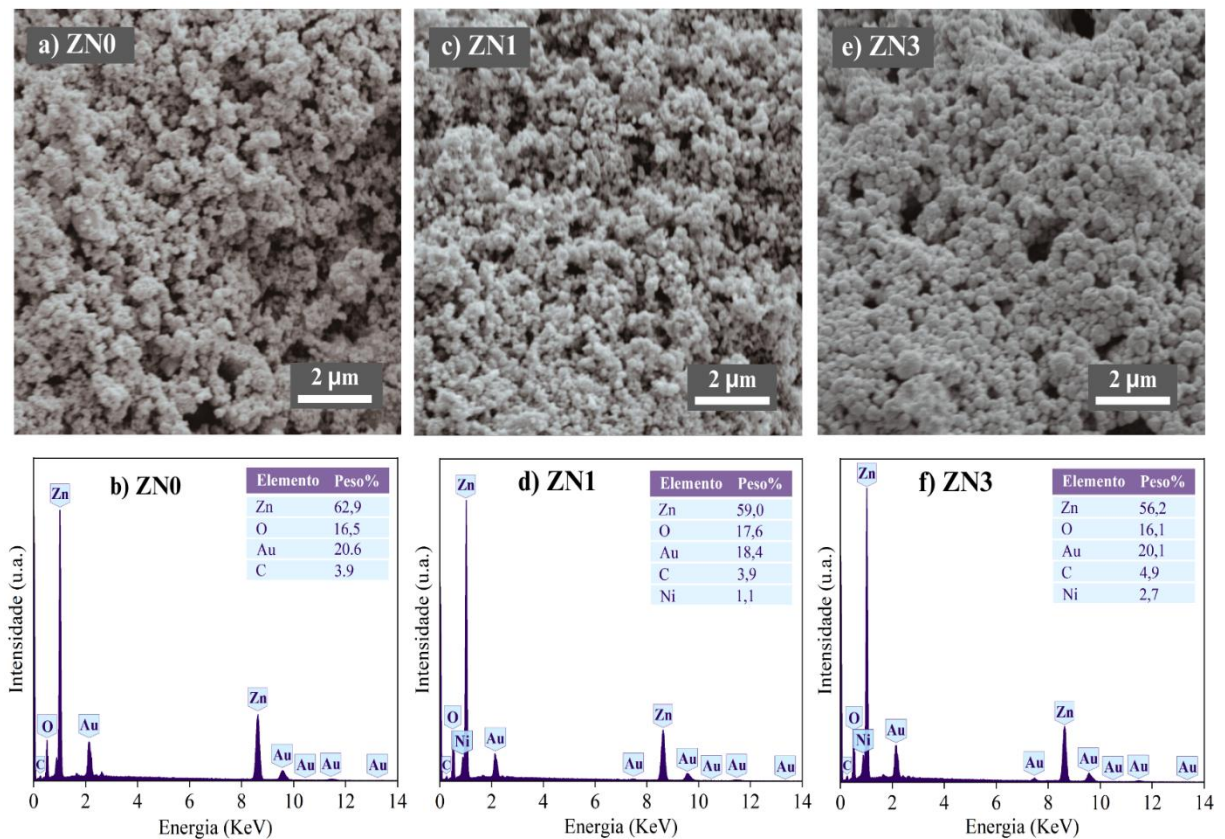
O espectro de fotoluminescência do ZN0 mostra a presença de vacâncias de oxigênio de carga única (V_O^+). Essas vacâncias constituem cerca de 40% do total dos defeitos na estrutura do composto e são responsáveis por produzir emissões amarelas em torno de ~583 nm e vermelho-alaranjadas em torno de ~600 nm e ~619 nm (**Figura 24a**). Em contraste, os compostos modificados com Ni^{2+} não possuem esse tipo de vacância. É possível que o crescimento das vacâncias de V_{Zn} e V_O nas amostras NZ1 e NZ3 extingue esse tipo de defeito. Uma explicação para o desaparecimento dos defeitos V_O^+ nos compostos dopados pode ser correlacionada às diferenças na eletronegatividade e raios iônicos dos íons Ni^{2+} , se comparados aos íons Zn^{2+} . Isso cria um desequilíbrio de carga na microestrutura hospedeira, o que altera o

esquema de ligação entre os átomos que formam a estrutura wurtzita. Como resultado, os defeitos que estavam presentes na estrutura não dopada podem ser atenuados devido ao surgimento de novos distúrbios. Isso pode levar à expansão de defeitos já existentes.

3.2.3 Análise morfológica do fotocatalisador $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($x = 0,00; 0,01$ e $0,03$)

As micrografias MEV do fotocatalisador $Zn_{1-x}Ni_xO$, sintetizado pelo método sol-gel, são mostradas ao longo da **Figura 25**. A morfologia das amostras ZN0, ZN1 e ZN3 indica a formação de aglomerados homogêneos formados por nanopartículas esféricas. Estruturas semelhantes foram apresentadas por Robles-Águila (*et al.*, 2018) para ZnO dopado com Al^{2+} e Ni^{2+} e por Rahmati (*et al.*, 2014) para ZnO dopado com Cu^{2+} .

Figura 25 – Imagens MEV e espectros EDS do fotocatalisador $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($x = 0,00; 0,01$ e $0,03$) sintetizado pelo método sol-gel.



Fonte: autor, 2024.

Acredita-se que fatores como rota de síntese, valor de pH e temperatura de calcinação tenham grande influência na morfologia final dos compostos (MORKOÇ; OZGUR, 2009;

FRANÇA *et al.*, 2023; FERNÁNDEZ *et al.*, 2023). Além disso, é importante destacar que o uso da goma de *caju* pode ter atuado como inibidor ou agente mediador do crescimento das partículas (ARAUJO; TRIGUEIRO; HONÓRIO, 2018). Entretanto, considerando que todas as amostras foram obtidas nessas mesmas condições de síntese, estima-se que a morfologia da superfície não tenha sofrido alterações significativas (COSTA-SILVA *et al.*, 2022). No entanto, é possível notar que a morfologia da amostra ZN3 (**Figura 25e**) apresenta partículas levemente maiores e com formato mais bem definido.

Junto com às imagens MEV, são exibidos os espectros EDS (**Figura 25(b, d, f)**), que permitem o mapeamento e a análise dos elementos que constituem cada amostra. Os espectros confirmam a formação da estrutura hexagonal wurtzita que é característica do ZnO, com base na presença de picos dominantes correspondentes ao zinco (Zn) e ao oxigênio (O). Além disso, a dopagem catiônica na rede cristalina é confirmada pela presença de picos associados ao níquel (Ni). As análises de DRX são ainda mais apoiadas por esses dados. Além disso, outros picos estão presentes nos espectros, relacionados aos elementos ouro (Au), que se origina do revestimento da amostra, e ao carbono (C), que é típico do suporte da amostra.

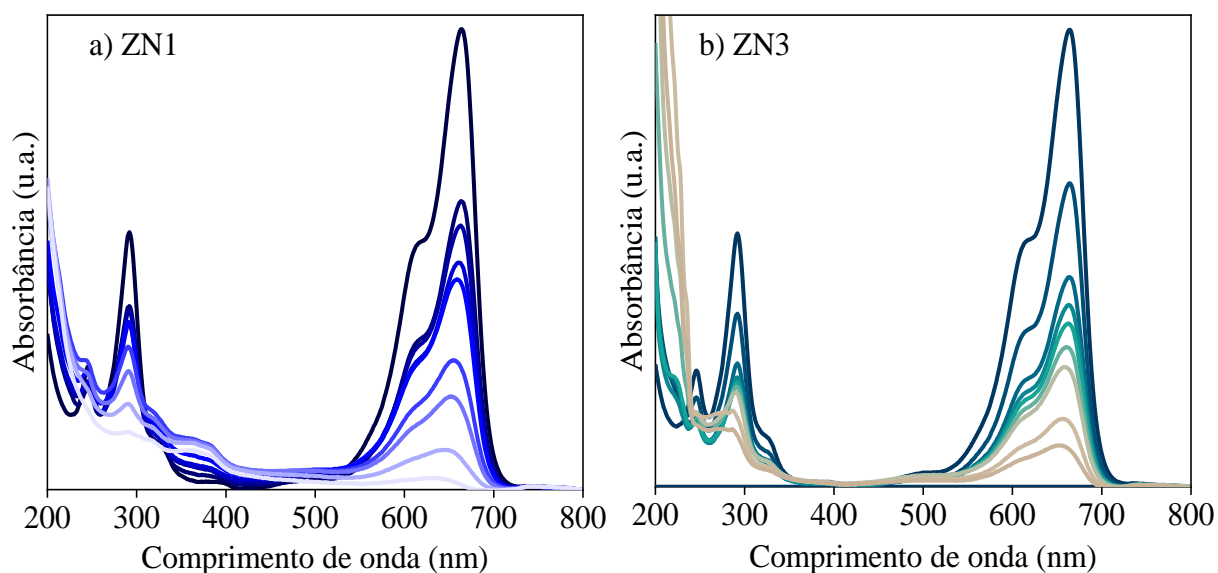
3.2.4 Testes fotocatalíticos do sistema $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($x = 0,01$ e $0,03$)

Para avaliar a eficiência fotocatalítica das amostras ZN1 e ZN3, o corante azul de metileno (AM) foi usado como poluente modelo. Foi observado que a exposição dos materiais à luz causou uma redução na intensidade da banda de 664 nm do corante AM durante os experimentos (**Figura 26**). Este efeito foi mais pronunciado para a amostra ZN1. Após 120 minutos de irradiação UV, a eficiência de fotodegradação (%) do corante foi calculada utilizando a equação (1). A taxa de degradação/descoloração do AM foi de 11,9% na fotólise. No entanto, a taxa de degradação/descoloração calculada na fotocatalise usando as amostras ZN1 e ZN3 foi de 98,4% e 87,8%, respectivamente. A razão C/C_0 (**Figura 27a**) relacionada aos testes fotocatalíticos mostrou que a curva diminui para próximo de zero no eixo y, indicando a eficácia do material na remoção do corante alvo, especialmente para a amostra ZN1. A cinética de fotodegradação do AM pelas amostras ZN1 e ZN3 foi plotada e os resultados são exibidos na **Figura 27b**.

A constante de taxa de degradação, k , foi determinada encontrando através da inclinação da reta de ajuste linear do gráfico $\ln(C/C_0)$ versus o tempo de irradiação (t). A reação demonstrou um perfil típico em pseudo-primeira ordem com valores de k de $2,95 \times 10^{-2}$ e $1,63 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ para as amostras ZN1 e ZN3, respectivamente. Esses resultados confirmam que

o material dopado com 1% de Ni^{2+} tem uma taxa de reação maior e, portanto, um maior potencial para remoção de corante em solução. A título de comparação, na **Tabela 5**, são mostrados os valores de k obtidos para fotocatalisador com melhor desempenho neste trabalho (ZN1) e para outros fotocatalisadores à base de ZnO discutidos na literatura para remoção do AM. A concentração otimizada do dopante Ni^{2+} pode ter desempenhado um papel importante na obtenção desses resultados fotocatalíticos. Os resultados da energia de Urbach e FL mostraram que a inserção de cátions Ni^{2+} promoveu o crescimento de defeitos estruturais, principalmente vacâncias de oxigênio, e a formação de novos níveis de energia que se tornam aprisionadores de elétrons, reduzindo a recombinação e favorecendo a atividade fotocatalítica.

Figura 26 – Variação espectral do AM nos testes de fotocatalíticos usando a) amostras ZN1 e b) ZN3.

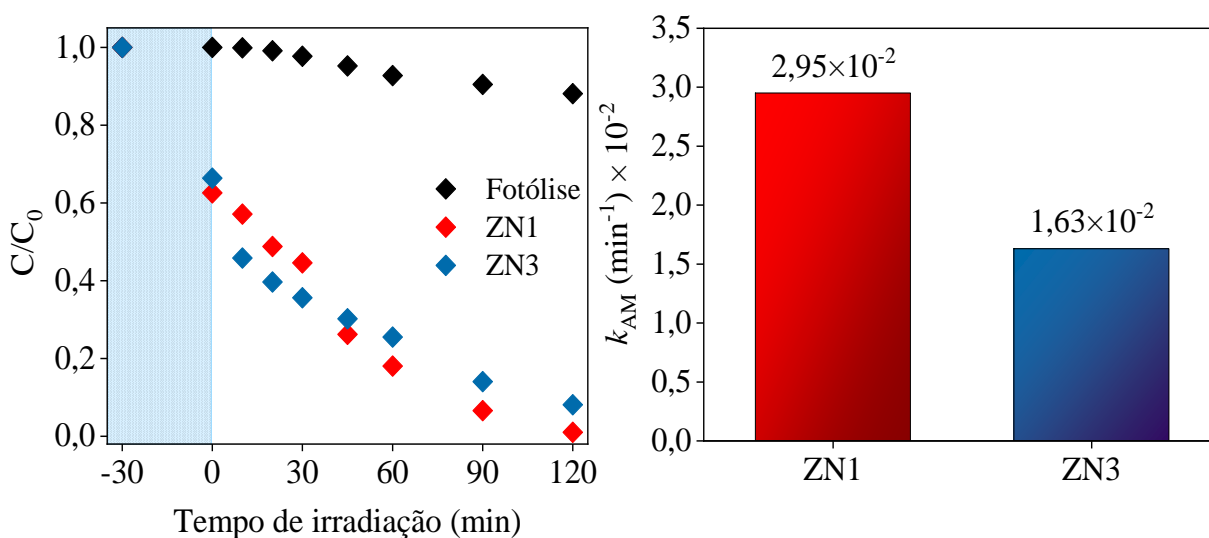


Fonte: autor, 2024.

Os cátions dopantes na rede de ZnO podem causar a formação de níveis de impurezas. Uma consequência disso é que os portadores de carga foto-gerados permanecem disponíveis por mais tempo para melhorar a fotocatalise realizada (AHMAD *et al.*, 2022; SAFEEN *et al.*, 2023). A partir dos resultados da fotocatalise, observou-se que há uma concentração otimizada de dopante Ni^{2+} para se obter um composto com excelente atividade fotocatalítica. Esses resultados são consistentes com outros estudos relatados anteriormente na literatura (MOUSAVI; MAHJOUR; ABAZARI, 2017; RAJ *et al.*, 2020). Por exemplo, o ZnO dopado com Pr^{3+} , sintetizado por sol-gel, foi investigado por Ahmad (*et al.*, 2020) para fotodegradação do corante laranja de metila (LM) sob radiação de luz visível. Neste estudo, o material obteve

uma excelente resposta em luz visível para degradação de quase 90% do corante após 90 minutos de irradiação. Modi (*et al.*, 2023) desenvolveram W-ZnO e Sb-ZnO através do método de precipitação direta e os aplicaram à fotodegradação do azul de metileno (AM) sob irradiação de luz UV e solar. Os autores observaram uma descoloração de até 91% da solução corante durante 120 minutos de exposição solar. Em estudos relatados por Bouarroudj (*et al.*, 2023) Ce^{3+} e Ag^{2+} co-dopados-ZnO obtidos pelo método hidrotérmico, foram usados para degradação do metronidazol (MTZ) e paracetamol (PCA) sob radiação de luz solar. Os autores observaram que ZnO co-dopado atingiu até 97% e 99% de degradação do MTZ e PCA, respectivamente, em 180 minutos de reação.

Figura 27 – Gráficos da: a) razão C/C_0 e b) cinética de degradação do AM para o sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ($x = 0,01$ e $0,03$).



Fonte: autor, 2024.

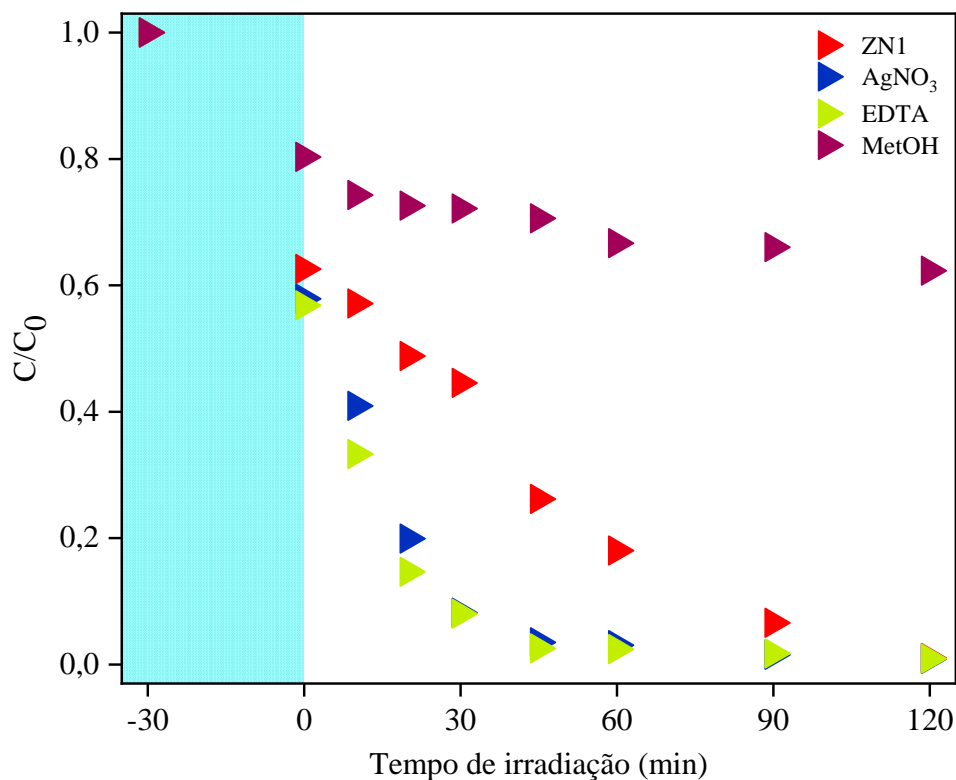
Para estudar os mecanismos envolvidos na fotodegradação do corante AM pela amostra NZ1, usamos EDTA, AgNO_3 e MetOH como inibidores de elétrons, buracos e radicais hidroxila, respectivamente (**Figura 28**). Comparando os resultados obtidos para cada agente inibidor, observamos que a remoção do AM se tornou mais difícil quando MetOH foi usado como inibidor. Este resultado sugere que os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) desempenham um papel vital na degradação do AM mediada pelo fotocatalisador ZN1. Por outro lado, na presença de EDTA e AgNO_3 , a degradação do corante permaneceu inalterada. A taxa de degradação foi de 22,4% usando MetOH e ~98,4% usando EDTA ou AgNO_3 .

Tabela 5 – Comparação entre a constante k obtida para os testes fotocatalíticos usando a amostra ZN1 e alguns fotocatalisadores discutidos em outros textos, usando o poluente AM.

| Fotocatalisador | Concentração inicial do AM | Dosagem do catalisador | Fonte de Luz | k (min^{-1}) | Referências |
|-----------------|--|-------------------------------------|--------------|---------------------------|----------------------------------|
| NPs ZN1 | $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ | $0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ | UV (160 W) | $2,95 \times 10^{-2}$ | Presente trabalho |
| NPs ZnO | $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ | 50 mM | UV (10 W) | $1,63 \times 10^{-2}$ | (CHANG <i>et al.</i> , 2022) |
| Nd:ZnO(0,1%) | $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ | Vis (400 W) | $4,44 \times 10^{-3}$ | (PASCARIU <i>et al.</i> , 2023) |
| NPs ZnO | $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | $0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ | Luz solar | $4,78 \times 10^{-2}$ | (DHATWALIA <i>et al.</i> , 2023) |

Fonte: autor, 2024.

Figura 28 – Evolução da fotocatalise do AM pela amostra NZ1 nos testes com inibidores.



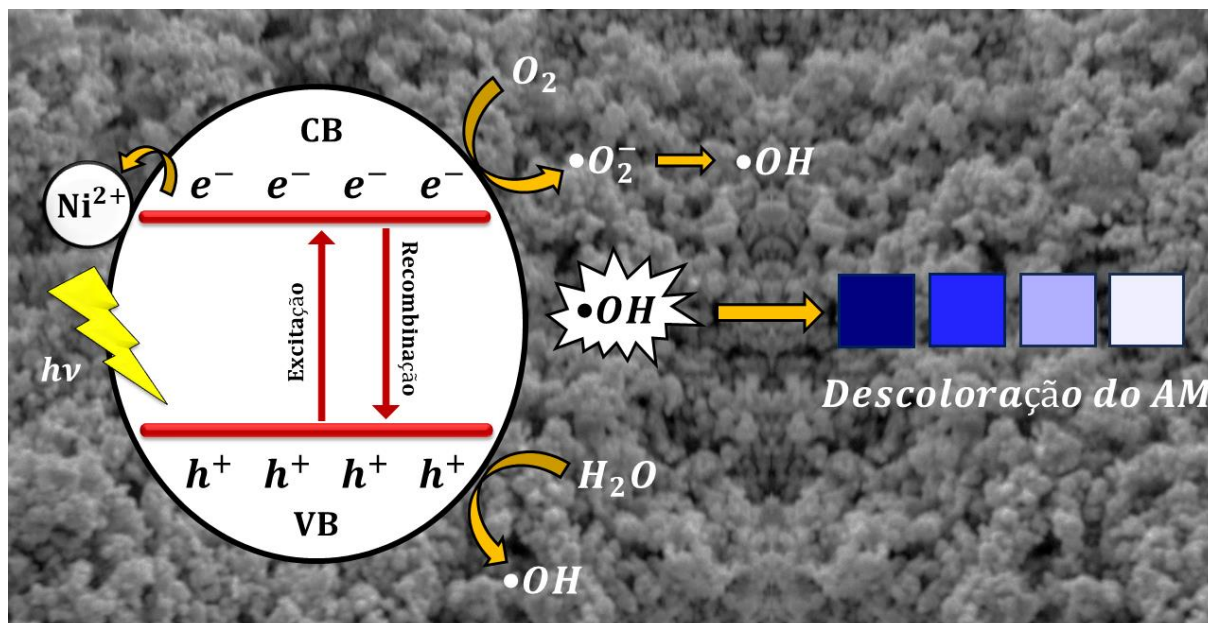
Fonte: autor, 2024.

Com base em estudos publicados anteriormente, propomos um mecanismo para a degradação do AM na presença do ZN1 (equações (19)-(24)). O possível mecanismo de ação do semiconductor também é representado esquematicamente na **Figura 29**. Conforme esclarecido na literatura, a fotoativação de um semiconductor com radiação adequada promove o salto do elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), formando assim pares elétron/buraco (KHANIZADEH *et al.*, 2020). Uma vez que esses portadores de carga são gerados, eles podem se recombinar ou migrar para a superfície do fotocatalisador, onde ocorrem reações redox, que causarão a degradação do poluente alvo. Por exemplo, buracos na banda de valência reagem com moléculas de água adsorvidas, enquanto elétrons presentes na banda de condução reagem com oxigênio molecular adsorvido na superfície do material. Diferentes espécies oxidantes, como radicais superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$) e hidroxila ($\bullet\text{OH}$), têm alta reatividade e baixa seletividade. Como resultado, essas espécies causam a quebra de ligações em compostos orgânicos e a subsequente degradação de poluentes.



A atividade fotocatalítica de um semiconductor é diretamente influenciada pela concentração de cargas em sua superfície, bem como defeitos de superfície, que podem afetar a frequência de recombinação de carga (PEÑA-GARCIA *et al.*, 2019; ROCHA *et al.*, 2022; FRANÇA *et al.*, 2023). A introdução dos cátions dopantes pode criar defeitos estruturais que atuam como intermediários para níveis de energia de elétrons e aceitadores de elétrons. Isso, por sua vez, atrasa o processo de recombinação de pares elétron/buraco. Os resultados da análise estrutural e óptica demonstram a formação desses defeitos, que são cruciais para o desempenho fotocatalítico do semiconductor.

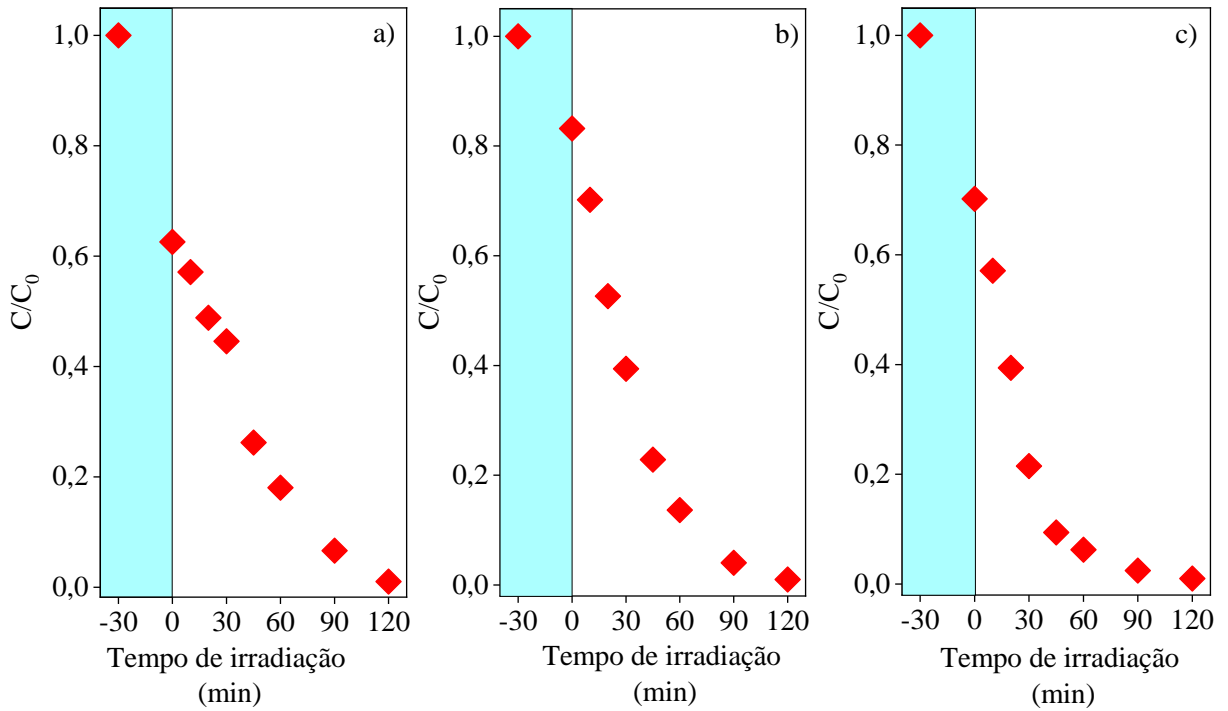
Figura 29 – Mecanismo proposto de degradação/descoloração do corante AM pela amostra ZN1 sob luz UV.



Fonte: autor, 2024.

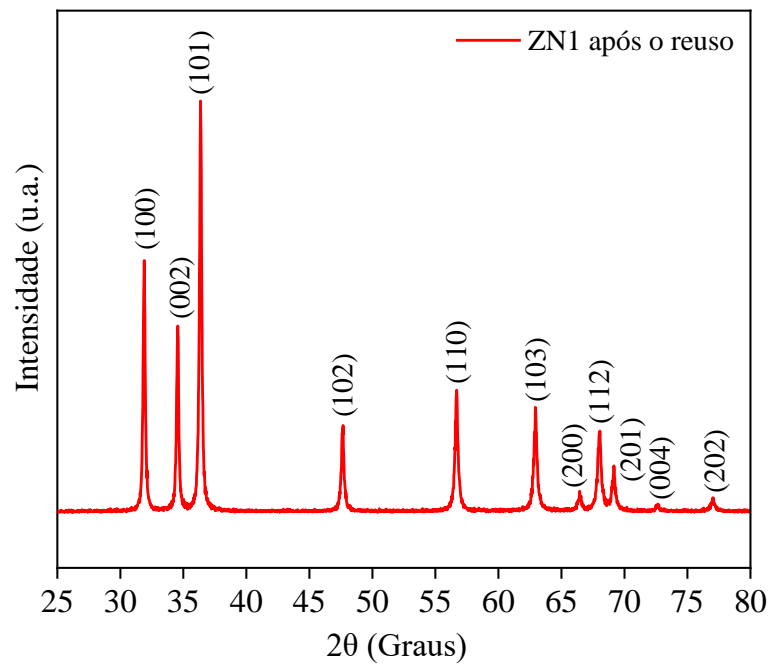
Por outro lado, a estabilidade dos fotocatalisadores pode ser avaliada pela realização de testes de reutilização. Neste estudo, a recuperação e a reutilização do material foram avaliadas pela repetição dos experimentos fotocatalíticos três vezes, e os resultados foram plotados nos gráficos da **Figura 30**, que mostram a variação da concentração versus tempo de irradiação. Após três ciclos, observou-se que o material ZnO dopado com 1% de íons Ni^{2+} (ZN1) foi capaz de manter sua capacidade de remover o corante AM, com uma taxa de degradação de aproximadamente 98,2% após a segunda e terceira reutilização. Isso indica que o material ZN1 tem alta estabilidade e pode ser reutilizado várias vezes, reduzindo os custos de produção do fotocatalisador. Essas descobertas são significativas para a produção de fotocatalisadores econômicos. Finalmente, a reciclabilidade do material está ligada à sua estabilidade estrutural. Para verificar se ocorreram mudanças estruturais no material ZN1 após o terceiro ciclo de reutilização, o pó coletado foi analisado usando a técnica de DRX (**Figura 31**). Os resultados indicam que os principais picos da estrutura cristalina do material permanecem inalterados. Os picos de difração que correspondem à reflexão dos planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) e (202) são indexados à estrutura hexagonal wurtzita de ZnO, de acordo com os dados do JCPDS (Card No. 36-1451). Os testes de estabilidade sugerem que a recuperação do fotocatalisador e seu uso subsequente não afetam a rede estrutural da amostra (VINICIUS *et al.*, 2019; FREITAS *et al.*, 2022; ROCHA *et al.*, 2023).

Figura 30 – Teste de reutilização para o fotocatalisador ZN1: a) primeiro, b) segundo e c) terceiro ciclo.



Fonte: autor, 2024.

Figura 31 – Difratoograma de DRX da amostra ZN1 após o terceiro ciclo de reutilização.



Fonte: autor, 2024.

4 CONCLUSÕES

1. Em resumo, neste trabalho, a síntese dos compostos $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$ (pH = 5, 7, 9, 11 e 13) e $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($x = 0,00; 0,01$ e $0,03$), pelo método sol-gel e na presença da goma de *caju*, foi realizada com êxito. Além disso, destaca-se o uso bem sucedido da goma de *caju* no processo de síntese das NPs, mostrando-se uma alternativa bastante viável e inovadora para a síntese de óxidos metálicos, principalmente devido ao seu baixo custo e reduzido impacto ambiental;
2. No estudo envolvendo o composto $Zn_{0,98}Nd_{0,02}O$, as análises por DRX e FTIR confirmaram a formação de estrutura hexagonal wurtzita como a fase principal, bem com a formação de uma fase secundária correspondente ao Nd_2O_3 na amostra NdZ5. Por outro lado, parâmetros estruturais como o tamanho do cristalito mudaram com o aumento do pH, efeito que foi atribuído à proporção de íons H^+ e OH^- disponíveis nos sós precursores. A presença crescente de íons OH^- , também foi capaz de influenciar a morfologia final dos materiais, afetando o formato e o tamanho das partículas. Além disso, o valor do pH contribuiu para o surgimento de tensões e deformações na rede cristalina, provocando o crescimento de defeitos estruturais, como visto no estudo de PL. Esses defeitos podem ter corroborado para inibir a recombinação exitônica dos portadores de carga fotogerados, contribuindo para atividade a fotocatalítica dos compostos sintetizados. Finalmente, os experimentos fotocatalíticos revelaram que o material sintetizado em pH 7 (NdZ7) alcançou o maior percentual de degradação para o fármaco CIP (97,5%), enquanto a melhor taxa de remoção do IBU (74,1%) ocorreu usando material sintetizado em pH 13 (NdZ13). A degradação de ambos os fármacos ocorre, devido a mecanismos envolvendo os radicais $\bullet OH$, conforme mostrado pelos testes com inibidores. Além disso, a realização de testes de reuso, indicaram que as amostras NdZ7 e NdZ13 mantêm a capacidade de remover os poluentes mesmo após três ciclos de reuso, sugerindo que os fotocatalisadores possuem boa estabilidade estrutural;
3. Para o sistema $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($x = 0,00; 0,01$ e $0,03$), as análises por DRX e Raman confirmaram a estrutura típica de hexagonal wurtzita e nenhuma fase secundária. Distorções foram observadas na rede cristalina, que estão associadas à diferença entre os raios iônicos dos cátions Ni^{2+} e Zn^{2+} e que são refletidas nas mudanças do tamanho do cristalito (62 – 82 nm). Essas distorções aumentaram a densidade de defeitos de vacância na estrutura dos compostos, conforme visto nos estudos de FL. O estudo das propriedades ópticas, revelou que o *gap de energia* dos materiais diminui enquanto a energia de

Urbach aumenta, à medida em que aumenta a concentração de Ni^{2+} . As análises MEV revelaram que os sistemas são formados por aglomerados de partículas esféricas. Nos testes fotocatalíticos, a amostra ZN1 apresentou o melhor desempenho na remoção do corante AM (98,4%), indicando que a concentração ideal de dopante pode influenciar o desempenho fotocatalítico. A remoção do corante AM foi atribuída aos radicais $\bullet\text{OH}$ com base nos testes de inibidores. Este composto também se manteve estável durante os testes de reuso livre, mantendo uma eficiência fotocatalítica de 98,2%.

4.1 Perspectivas

Os objetivos deste estudo incluíram a síntese e caracterização dos compostos $\text{Zn}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{O}$ (pH = 5, 7, 9, 11 e 13) e $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ($x = 0,00, 0,01$ e $0,03$), bem como a análise do desempenho fotocatalítico dos mesmos na degradação de diferentes contaminantes. Dentro das condições estabelecidas, podemos afirmar que a proposta inicial e a execução desta pesquisa foram cumpridas, satisfatoriamente. No entanto, visando ampliar as investigações em ambos os sistemas, propomos as seguintes perspectivas:

1. Sintetizar os sistemas $\text{Zn}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{O}$ e $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ com novas concentrações de cátions de dopantes e investigar seus efeitos nas propriedades estruturais, ópticas, morfológicas e fotocatalíticas;
2. Implementar o uso de novas técnicas de caracterização que possibilitem investigar, com mais detalhes, a influência dos dopantes e dos parâmetros de síntese nas propriedades dos compostos sintetizados;
3. Estudar o efeito da temperatura de calcinação sobre as propriedades estruturais, ópticas e morfológicas, assim como sobre a atividade fotocatalítica dos compostos $\text{Zn}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{O}$ e $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$;
4. Avaliar a atividade fotocatalítica dos compostos $\text{Zn}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{O}$ e $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ na degradação de outros contaminantes modelos;
5. Incluir nos estudos fotocatalíticos, a investigação sobre os efeitos do pH do meio reagente na degradação dos poluentes;

REFERÊNCIAS

ROSENFELD, P. E.; FENG, L. G. H. Risks of hazardous wastes. 1. ed. Amsterdam: Elsevier, 2011. 453 p.

HEJNA, M.; KAPUSCINSKA, D.; AKSMANN, A. Pharmaceuticals in the aquatic environment: a review on eco-toxicology and the remediation potential of algae. *International Journal Environmental Research and Public Health*, v. 19, n. 13, jun. 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijerph19137717>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1660-4601/19/13/7717>. Acesso em: 17 dez. 2023.

ORTÚZAR, M. *et al.* Pharmaceutical pollution in aquatic environments: a concise review of environmental impacts and bioremediation systems. *Front. Microbiol*, v. 13, apr. 2022. DOI: 10.3389/fmicb.2022.869332. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/35558129/>. Acesso em: 17 dez. 2023.

RZYMSKI, P.; DREWEK, A.; KLIMASZYK, P. Pharmaceutical pollution of aquatic environment: an emerging and enormous challenge. *Limnol Rev.*, v. 17, n. 2, p. 97-107, dec. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1515/limre-2017-0010>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2300-7575/17/2/97>. Acesso em: 17 dez. 2023.

ZHOU, Q. *et al.* Efficient degradation of tetracycline by a novel nanoconfinement structure Cu₂O/Cu@MXene composite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 448, apr. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.130995>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389423002777>. Acesso em: 20 dez. 2023.

MAHMOOD, A. R.; AL-HAIDERI, H. H.; HASSAN, F. M. Detection of antibiotics in drinking water treatment plants in baghdad city. *Advances in Public Health*, v. 2, jan. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1155/2019/7851354>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1155/2019/7851354>. Acesso em: 20 dez. 2023.

LAMARCA, R. S. *et al.* Simple, fast and environmentally friendly method to determine ciprofloxacin in wastewater samples based on an impedimetric immunosensor. *The Royal Society of Chemistry*, v. 10, n. 4, p. 1838-1847, jan. 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C9RA09083E>. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/ra/c9ra09083e>. Acesso em: 15 jan. 2024.

HOSSAIN, L.; SARKER, S. K.; KHAN, M. S. Evaluation of present and future wastewater impacts of textile dyeing industries in bangladesh. *Environmental Development*, v. 26, p. 23-33, jun. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envdev.2018.03.005>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211464517301926>. Acesso em: 10 jan. 2024.

OSAJIMA, J. A. *et al.* Improved remediation of contaminated water using zno systems via chemical treatment: applications, implications and toxicological mitigation. *Sustainable Water Resources Management*, v. 9, n. 42, jan. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40899-023-00818-1>. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211464517301926>. Acesso em: 10 fev. 2024.

ROCHA, R. L. P. *et al.* Light-activated hydroxyapatite photocatalysts: new environmentally-friendly materials to mitigate pollutants. *Minerals*, v. 12, n. 5, apr. 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/min12050525>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2075-163X/12/5/525>. Acesso em: 15 fev. 2024.

ONG, S. A. *et al.* Biodegradation of redox dye methylene blue by up-flow anaerobic sludge blanket reactor. *J. Hazard. Mater.*, v. 124, n. 3, p. 88-94, sep. 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.03.054>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389405002219>. Acesso em: 16 fev. 2024.

RAMSAY, R. R.; DUNFORD, C.; GILLMAN, P. K. Methylene blue, and serotonin toxicity: inhibition of monoamine oxidase a (MAO-A) confirms a theoretical prediction. *British Journal of Pharmacology*, v. 152, n. 6, p. 946-951, nov. 2007. DOI: <https://doi.org/10.1038/sj.bjp.0707430>. Disponível em: <https://bpspubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1038/sj.bjp.0707430>. Acesso em: 16 fev. 2024.

SÁ, A. S. *et al.* A brief photocatalytic study of zno containing cerium towards ibuprofen degradation. *Materials*, v. 14, n. 19, oct. 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma14195891>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/14/19/5891>. Acesso em: 20 fev. 2024.

FRANÇA, R. *et al.* Photoresponsive activity of the Zn_{0.94}Er_{0.02}Cr_{0.04}O compound with hemisphere-like structure obtained by co-precipitation. *Materials*, v. 16, n. 4, feb. 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma16041446>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/16/4/1446>. Acesso em: 23 fev. 2024.

GIRI, A. S.; GOLDBERGER, A. K. Ciprofloxacin degradation in photo-Fenton and photo-catalytic processes: Degradation mechanisms and iron chelation. *Journal of Environmental Sciences*, v. 80, p. 82-92, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.09.016>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1001074218306594>. Acesso em: 03 mar. 2024.

SUN, S. *et al.* Enhanced degradation of carbamazepine in FeOCl based Photo-Fenton reaction. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, n. 1, feb. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104501>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343720308502>. Acesso em: 03 mar. 2024.

QUYNH, H. G. *et al.* Rapid removal of methylene blue by a heterogeneous photo-Fenton process using economical and simple synthesized magnetite-zeolite composite. *Environmental Technology & Innovation*, v. 31, aug. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103155>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352186423001517>. Acesso em: 04 mar. 2024.

ALEKSIC, S. *et al.* Ozonation of amoxicillin and ciprofloxacin in model hospital wastewater to increase biotreatability. *Antibiotics*, v. 10, n. 11, nov. 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/antibiotics10111407>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2079-6382/10/11/1407>. Acesso em: 05 mar. 2024.

QUERO-PASTOR, M. J. *et al.* Ozonation of ibuprofen: A degradation and toxicity study. *Science of The Total Environment*, v. 466, p. 957-964, jan 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.067>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969713008486>. Acesso em: 06 mar. 2024.

SHANG, J. *et al.* Kinetics of catalytic ozonation of methylene blue in wastewater with Fe/Ce co-doped in attapulgite. *Desalination and Water Treatment*, v. 317, jan. 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100023>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1944398624000237>. Acesso em: 07 mar. 2024.

BANO, K. *et al.* Fabrication of CuO/ZnO heterojunction photocatalyst for efficient photocatalytic degradation of tetracycline and ciprofloxacin under direct sun light. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, v. 20, dec. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2023.100863>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2215153223000879>. Acesso em: 14 mar. 2024.

SILVA, E. C. *et al.* Synthesis of ZnO Nanoparticles by the Sol-Gel Protein Route: A Viable and Efficient Method for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue and Ibuprofen. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 31, n. 8, p. 1648-1653, aug. 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20200050>. Disponível em: <https://jbc.sbc.org.br/pdf/2020-0067AR>. Acesso em: 14 mar. 2024.

SHANMUGAM, P. *et al.* Visible-light induced photocatalytic removal of methylene blue dye by copper oxide decorated zinc oxide nanorods. *Materials Science for Energy Technologies*, v. 6, p. 359-367, jun. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mset.2023.03.001>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2589299123000113>. Acesso em: 15 mai. 2024.

TRAN, H. D. *et al.* Kinetics of photocatalytic degradation of organic compounds: a mini-review and new approach. *RSC Advances*, v. 13, n. 25, p. 16915-16925, jun. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1039/D3RA01970E>. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2023/ra/d3ra01970e>. Acesso em: 17 abr. 2024.

JERÔNIMO, A. G.; BARBOSA, R.; NEVES, L. Simultaneous La³⁺ and Cu²⁺ cations insertion in the ZnO crystal structure and its effect on the structural, optical, and photocatalytic properties. *Journal of Materials Science*, v. 59, p. 1280-1297, jan.2024. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-023-09308-3>. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2023/ra/d3ra01970e>. Acesso em: 18 abr. 2024.

ROCHA, M. *et al.* Synthesis of Fe-Pr co-doped ZnO nanoparticles: Structural, optical and antibacterial properties. *Ceramics International*, v. 49, n. 2, p. 2282-2295, jan. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.09.196>. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884222033752>. Acesso em: 03 mai. 2024.

ULYANKINA, A. *et al.* Photocatalytic degradation of ciprofloxacin in water at nano-ZnO prepared by pulse alternating current electrochemical synthesis. *J. Water Process Eng.*, v. 40, apr. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101809>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214714420306863>. Acesso em: 05 jun. 2024.

MAKROPOULOU, T. *et al.* Photocatalytic facile ZnO nanostructures for the elimination of the antibiotic sulfamethoxazole in water. *Journal of Water Process Engineering*, v. 36, aug. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101299>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2214714420301781>. Acesso em: 17 mar. 2024.

ZHANG, J. *et al.* Preparation and photocatalytic activity of Nd doped ZnO nanoparticles. *Materials Technology*, v. 29, n. 5, p. 262-268, jan. 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1179/1753555713Y.0000000122>. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/1753555713Y.0000000122>. Acesso em: 09 mar. 2024.

ZHENG, J.; LI, C. Synthesis and photocatalysis of Zn_{0.97}-xCu_{0.03}Ce_xO powders. *Crystal Research and Technology*, v. 52, p. 6-11, nov. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1002/crat.201700096>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/crat.201700096>. Acesso em: 06 abr. 2024.

NADEEM, M. S. *et al.* Facile synthesis of sunlight driven photocatalysts Zn_{0.9}Ho_{0.05}M_{0.05}O (M = Pr, Sm, Er) for the removal of synthetic dyes from wastewater. *Surface Interfaces*, v. 34, nov. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102376>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S246802302200637X>. Acesso em: 06 abr. 2024.

FATIMA, S. *et al.* Boosted natural sunlight driven photodegradation of organic dyes using RGO anchored Pr/Cu Dual-Doped ZnO nanocomposite: characterization and mechanistic insight. *Optical Materials*, v. 136, feb. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.113397>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346722014367>. Acesso em: 06 abr. 2024.

PEÑA-GARCIA, R. *et al.* Influence of Ni and Sr on the structural, morphological and optical properties of ZnO synthesized by sol gel. *Optical Materials*, v. 98, dec. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109427>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346719306470>. Acesso em: 20 abr. 2024.

PEÑA-GARCIA, R. *et al.* The Role of Y on the structural, magnetic and optical properties of Fe-doped zno nanoparticles synthesized by sol-gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 498, mar. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166085>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885319320177>. Acesso em: 21 abr. 2024.

ROCHA, M. *et al.* Synthesis of Fe–Pr Co-doped ZnO nanoparticles: structural, optical and antibacterial properties. *Ceramics International*, v. 49, n. 2, p. 2282-2295, jan. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.09.196>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884222033752>. Acesso em: 05 mar. 2024.

ZYOD, S. H. *et al.* Facile synthesis of Ni-doped ZnO nanostructures via laser-assisted chemical bath synthesis with high and durable photocatalytic activity. *Crystals*, v. 13, n. 7, jul. 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/cryst13071087>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4352/13/7/1087>. Acesso em: 05 mar. 2024.

SAMANTA, A.; GOSWAMI M. N.; MAHAPATRA, P. K. Influence of Nd³⁺ doping in ZnO nanoparticles to enhance the optical and photocatalytic activity. *Materials Research Express*, v. 6, mar. 2019. DOI: 10.1088/2053-1591/ab0c25. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1591/ab0c25>. Acesso em: 19 mai. 2024.

POONGODI, G.; KUMAR, R. M.; JAYAVEL, R. Structural, optical and visible light photocatalytic properties of nanocrystalline Nd-doped ZnO thin films prepared by spin coating method. *Ceramics International*, v. 41, n. 3, p. 4169-4175, apr. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.12.098>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884214020197>. Acesso em: 19 jun. 2024.

SOARES, A. S. *et al.* The role of pH on the vibrational, optical and electronic properties of the Zn_{1-x}Fe_xO compound synthesized via sol-gel method. *Solid State Sciences*, v. 128, jun. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2022.106880>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1293255822000759>. Acesso em: 17 mar. 2024.

DAS, S. *et al.* Sunlight assisted photocatalytic degradation of ciprofloxacin in water using Fe doped ZnO nanoparticles for potential public health applications. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v. 15, n. 11, nov. 2018. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijerph15112440>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1660-4601/15/11/2440>. Acesso em: 14 mar. 2024.

DUO, S. *et al.* One-step hydrothermal synthesis of ZnO microflowers and their composition-/hollow nanorod-dependent wettability and photocatalytic property. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 120, p. 20-33, set. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.04.019>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369717320541>. Acesso em: 10 mar. 2024.

QU, Y. *et al.* Controllable synthesis of ZnO nanoflowers with structure-dependent photocatalytic activity. *Catalysis Today*, v. 355, p. 397-407, sep. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.07.056>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586119304171>. Acesso em: 10 fev. 2024.

CHEMINGUI, H. *et al.* Characteristics of Er-doped zinc oxide layer: application in synthetic dye solution color removal. *Desalination and Water Treatment*, v. 209, p. 402-413, jan. 2021. DOI: <https://doi.org/10.5004/dwt.2021.26644>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1944398624084637>. Acesso em: 08 fev. 2024.

ARAUJO, F. P.; TRIGUEIRO, P.; HONÓRIO, L. M. C. Eco-friendly synthesis and photocatalytic application of flowers-like ZnO structures using Arabic and Karaya Gums. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 165, p. 2813-2822, dec. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.10.132>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813020347632>. Acesso em: 09 fev. 2024.

PADIL, V. V. T. *et al.* Tree gum-based renewable materials: Sustainable applications in nanotechnology, biomedical and environmental. *Biotechnology Advances*, v. 36, p. 1984-2016, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2018.08.008>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0734975018301460>. Acesso em: 09 abr. 2024.

LINS, A. *et al.* Facile synthesis of Ni-doped ZnO nanoparticles using cashew gum: investigation of the structural, optical, and photocatalytic properties. *Molecules*, v. 28, n. 23, nov. 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules28237772>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1420-3049/28/23/7772>. Acesso em: 18 dec. 2023.

SILVA, M. *et al.* Eco-friendly synthesis of Zn_{0.97}La_{0.03}O compound with natural polysaccharide and its application in methylene blue and eosin dyes discoloration. *Materials Letters*, v. 363, may. 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2024.136256>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X2400394X>. Acesso em: 18 dec. 2023.

NAGARAJA, K.; HWAN T. O. Green synthesis of Multifunctional Zinc oxide Nanoparticles from *Cordia myxa* gum; and their Catalytic Reduction of Nitrophenol, Anticancer and Antimicrobial Activity. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 253, n. 3, dec. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.126788>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813023036851>. Acesso em: 17 jun. 2024.

CASTRO-LOPES, S. *et al.* Influence of pH on the structural and magnetic properties of Fe-doped ZnO nanoparticles synthesized by sol gel method. *Solid State Sciences*, v. 109, nov. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106438>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1293255820313108>. Acesso em: 07 abr. 2024.

SOARES, A. S. *et al.* Effect of pH on the growth and ibuprofen photocatalytic response of Zn_{1-x}CoxO compound synthesized by the co-precipitation method. *Journal of Materials Research*, v. 38, n. 9, p. 2439-2452, mar. 2023. DOI: [10.1557/s43578-023-00980-4](https://doi.org/10.1557/s43578-023-00980-4). Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1557/s43578-023-00980-4>. Acesso em: 07 abr. 2024.

SAKATA, K. *et al.* pH dependent ZnO nanostructures synthesized by hydrothermal approach and surface sensitivity of their photoelectrochemical behavior. *SN Appl. Sci.*, v. 2, n. 203, jan. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s42452-020-1975-1>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s42452-020-1975-1>. Acesso em: 13 abr. 2024.

GHERBI, B. *et al.* Effect of pH value on the bandgap energy and particles size for biosynthesis of ZnO nanoparticles: efficiency for photocatalytic adsorption of Methyl Orange. *Sustainability*, v. 14, n. 18, aug. 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/su141811300>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2071-1050/14/18/11300>. Acesso em: 15 abr. 2024.

RAJA, P. B. *et al.* Characterization of nanomaterial used in nanobioremediation. In *Micro and Nano Technologies, Nano-Bioremediation: Fundamentals and Applications*, p. 57-83, 2022, DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823962-9.00037-4>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128239629000374>. Acesso em: 20 abr. 2024.

EPP J. *et al.* X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization. *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, p. 81-124, 2016. DOI: [10.1016/b978-0-08-100040-3.00004-3](https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100040-3.00004-3). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780081000403000043>. Acesso em: 01 mai. 2024.

RAJESWARI, A. *et al.* Characterization studies of polymer-based composites related to functionalized filler-matrix interface. *Interfaces in Particle and Fibre Reinforced Composites*, p. 219-250, sep. 2020. DOI: [10.1016/b978-0-08-102665-6.00009-1](https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102665-6.00009-1). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780081026656000091>. Acesso em: 03 jun. 2024.

NISHATH, P. M.; KRISHNAVENI, A. Emission analysis and optimization of antioxidant influence on biofuel stability. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 30, p. 7138–7161, aug. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-022-22667-9>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-022-22667-9>. Acesso em: 03 jun. 2024.

SALETNIK, A.; SALETNIK, B.; PUCHALSKI, C. Overview of popular techniques of raman spectroscopy and their potential in the study of plant tissues. *Molecules*, v. 26, n. 6, mar. 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules26061537>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1420-3049/26/6/1537>. Acesso em: 23 jun. 2024.

RAMAN, B.; RAMESHWAR, P.; PRAKASH, I. Synthesis, characterization and antimicrobial study of vanga bhasma prepared with special reference to rasatarangini. *International Journal of Ayurveda and Pharma Research*, v. 9, n. 4, p. 1-16, apr. 2021. DOI: doi.org/10.47070/ijapr.v9i4.1863. Disponível em: <https://ijapr.in/index.php/ijapr/article/view/1863>. Acesso em: 28 jan. 2024.

MATTSSON, K. *et al.* Nanoplastics in aquatic environments-Sources, sampling techniques, and identification methods. *Microplastic Contamination in Aquatic Environments*, v. 2, p. 381-397, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-15332-7.00003-X>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978044315332700003X>. Acesso em: 28 jan. 2024.

YUAN, P. Thermal-treatment-induced deformations and modifications of halloysite.

Developments in Clay Science, v. 7, p. 137-166, jul. 2016. DOI:

<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100293-3.00007-8>. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081002933000078>. Acesso em: 19 jan. 2024.

ZHOU, Y. *et al.* A broad-band orange- yellow-emitting Lu_{1/2}Mg₂Al_{1/2}Si₂O₁₂: Ce³⁺

phosphor for application in warm white light- emitting diodes. RSC Advances, v. 7, n. 74, p. 46713-46720, oct. 2017. DOI: doi.org/10.1039/c7ra08760h. Disponível em:

<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/ra/c7ra08760h>. Acesso em: 19 jan. 2024.

NAIK, K. K. *et al.* Synthesis and characterization of perovskite-based QDs, 1D, 2D, and hierarchical nanomaterials. Perovskite Metal Oxides, v. 7, p.175-199, 2023. DOI:

<https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99529-0.00003-5>. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323995290000035>. Acesso em: 25 jan. 2024.

WANG, F.; XIAO-KE L.; GAO, F. fundamentals of solar cells and light-emitting diodes.

Advanced Nanomaterials for Solar Cells and Light Emitting Diodes, v. 1, p. 1-35, mar. 2019.

DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813647-8.00001-1>. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128136478000011>. Acesso em: 25 jan. 2024.

GUTIERREZ, R. M. P.; MENDEZ, J. V. M.; VAZQUEZ, I. A. A novel approach to the oral delivery of bionanostructures for systemic disease. Nanostructures for Oral Medicine, v. 1, p.

27-59, feb. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-47720-8.00002-X>. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978032347720800002X>. Acesso em: 30 jan. 2024.

AMIDON, G. E.; MEYER, P. J.; MUDIE, D. M. Particle, Powder, and Compact

Characterization. Developing Solid Oral Dosage Forms, v. 10, n. 2, p. 271-293, jan. 2017.

DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802447-8.00010-8>. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128024478000108>. Acesso em: 28 jan. 2024.

ADEYEYE, A. O.; SHIMON, G. Growth and Characterization of Magnetic Thin Film and Nanostructures. Handbook of Surface Science, v. 5, p. 1-41, 2015. DOI:

<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62634-9.00001-1>. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444626349000011>. Acesso em: 28 jan. 2024.

XIAO, K. *et al.* Advanced characterization of membrane surface fouling. 60 Years of the

Loeb-Sourirajan Membrane, v. 18, p. 499-532, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-89977-2.00022-1>. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323899772000221>. Acesso em: 23 nov. 2023.

JARONIEC, M.; KRUK, M.; SAYARI, A. Adsorption methods for characterization of surface and structural properties of mesoporous molecular sieves. Studies in Surface Science and

Catalysis, v. 117, p. 325-332, 1998. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(98\)81008-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(98)81008-2).

Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167299198810082>. Acesso em: 28 nov. 2023.

BAIG, M. M. *et al.* The complementary advanced characterization and electrochemical techniques for electrode materials for supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, v. 44, dec. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103370>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2352152X21010616?via%3Dihub>. Acesso em: 30 out. 2023.

ZELEKEW, O. A. *et al.* Eichhornia crassipes plant extract templated green synthesis of Cr₂O₃/ZnO composite catalyst for the degradation of organic dye. Available at SSRN, v. 7, n. 7, jul. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e07652>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2352152X21010616?via%3Dihub>. Acesso em: 30 out. 2023.

ZHOU, Y.; LU, S. X.; XU, W. G. Photocatalytic activity of Nd-doped ZnO for the degradation of C.I. Reactive Blue 4 in aqueous suspension. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, v. 28, n. 2, p. 69-84, nov. 2009, DOI: <https://doi.org/10.1002/ep.10318>. Disponível em: <https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ep.10318>. Acesso em: 30 out. 2023.

VERMA, A.; KUMAR, S.; SINGHAL, G. Synthesis of hexagonal phase neodymium oxide nanoparticles by precipitation method. *Materials Today: Proceedings*, v. 26, p. 706-708, nov. 2020, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.408>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785320300559>. Acesso em: 30 out. 2023.

SATPAL, S. B.; ATHAWALE, A. A. Synthesis of ZnO and Nd doped ZnO polyscales for removal of rhodamine 6G dye under UV light irradiation. *Materials Research Express*, v. 5, n. 8, jul. 2018. DOI: 10.1088/2053-1591/aad26c. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1591/aad26c>. Acesso em: 25 out. 2023.

JALALI, N. *et al.* Photocatalytic activity and pH-induced morphological changes of ZnO/CuO nanocomposites prepared by chemical bath precipitation. *Energy Advances*, v. 2, n. 5, 2023. DOI: 10.1088/2053-1591/aad26c. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2023/ya/d3ya00160a!divCitation>. Acesso em: 25 out. 2023.

ABBASI, F.; ZAHEDI, F.; YOUSEFI, M. H. fabricating and investigating high photoresponse uv photodetector based on Ni-doped zno nanostructures. *Optics Communications*, v. 482, mar. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2020.126565>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0030401820309834>. Acesso em: 20 out. 2023.

UNGULA, J.; DEJENE, B. F.; SWART, H. C. Effect of pH on the structural, optical and morphological properties of Ga-doped ZnO nanoparticles by reflux precipitation method. *Physica B: Condensed Matter*, v. 535, p. 251-257, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.07.052>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0921452617304490?via%3Dihub>. Acesso em: 30 nov. 2023.

SOARES, A. S. *et al.* Nanotubes/nanorods-like structures of La-doped ZnO for degradation of Methylene Blue and Ciprofloxacin. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 447, jan. 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.115235>.

Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0921452617304490?via%3Dihub>.

Acesso em: 30 nov. 2023.

SHARMA, A. *et al.* A study of structural parameters and photoluminescence of Tb doped ZnO nanoparticles. *Materials Today: Proceedings*, v. 26, p. 58-63, 2020, DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.05.377>. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785319313306>. Acesso em: 30 nov. 2023.

SAHAI, A.; GOSWAMI, N. Structural and vibrational properties of ZnO nanoparticles synthesized by chemical precipitation method, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, v. 58, p. 130-137, apr. 2014, DOI:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.physe.2013.12.009>. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785319313306>. Acesso em: 15 dez. 2023.

WANG, X.; WU, Z.; WEBB, J. Ferroelectric and dielectric properties of Li-doped ZnO thin films prepared by pulsed laser deposition. *Applied Physics A*, v. 77, p. 561-565, aug. 2003. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00339-002-1497-2>. Disponível em:

<https://link.springer.com/article/10.1007/s00339-002-1497-2>. Acesso em: 16 dez. 2023.

ZAK, A. K. *et al.* X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods. *Solid State Sciences*, v. 13, n. 1, p. 251-256, 2011.

<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.11.024>. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1293255810004607>. Acesso em: 02 dez. 2023.

RINI, A. S. *et al.* Effect of pH on the morphology and microstructure of ZnO synthesized using ananas comosus peel extract. *Journal of Physics: Conference Series*, v. 2019, oct. 2021. DOI: [10.1088/1742-6596/2019/1/012100](https://doi.org/10.1088/1742-6596/2019/1/012100). Disponível em:

<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/2019/1/012100/meta>. Acesso em: 03 dez. 2023.

KARUNA, P. *et al.* Influence of pH on hydrothermally derived ZnO nanostructures, *Optik*, v. 156, p. 758-771, mar. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.10.046>. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0030402617312536>. Acesso em: 03 dez. 2023.

HUSSEN, M. K.; DEJENE, F. B.; TSEGA, M. Effect of pH on material properties of ZnAl₂O₄:Cr³⁺ nano particles prepared by sol–gel method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 30, p. 10191–10201, apr. 2019. DOI:

<https://doi.org/10.1007/s10854-019-01355-4>. Disponível em:

<https://link.springer.com/article/10.1007/s10854-019-01355-4>. Acesso em: 03 dez. 2023.

RIBUT, S. H. *et al.* Influence of pH variations on zinc oxide nanoparticles and their antibacterial activity. *Materials Research Express*, v. 6, n. 2, nov. 2019. DOI: [10.1088/2053-](https://doi.org/10.1088/2053-)

1591/aaecbc. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1591/aaecbc>. Acesso em: 05 dez. 2023.

ALIAS, S. S.; ISMAIL, A. B.; MOHAMAD, A. A.; Effect of pH on ZnO nanoparticle properties synthesized by sol-gel centrifugation. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 499, n. 2, p. 231-237, jun. 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.174>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092583881000695X>. Acesso em: 05 dez. 2023.

AZIZ A. R. A; KARIM S. F.; ROSLI, N. A. The Effect of pH on zinc oxide nanoparticles characteristics synthesized from banana peel extract. *Key Engineering Materials*, v. 797, p. 271-279, mar. 2019. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.797.271>. Disponível em: <https://www.scientific.net/KEM.797.271>. Acesso em: 05 dez. 2023.

ASHRAF, R. *et al.* Effect of pH on properties of ZnO nanoparticles. *Materials Today: Proceedings*, v. 2, n. 10, p. 5754-5759, mar. 2015, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.11.123>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785315010822>. Acesso em: 01 dez. 2023.

MOHAMED, R. M. *et al.* Photocatalytic performance mesoporous Nd₂O₃ modified ZnO nanoparticles with enhanced degradation of tetracycline. *Catalysis Today*, v. 380, p. 259-267, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.11.002>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586120307562>. Acesso em: 07 jan. 2024.

MOUSSA, N.; EBRAHIM, F. M.; ADLY K. XRD, structural, optical, electrical and magnetic properties of ZnO nanoparticles incorporated with Cr as a promising material for different applications. *Research Square*, v. 1, jul. 2022. DOI: <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-1586038/v1>. Disponível em: <https://www.researchsquare.com/article/rs-1586038/v1>. Acesso em: 10 jan. 2024.

KARTHIKA, K.; RAVICHANDRAN, K. Tuning the microstructural and magnetic properties of ZnO nanopowders through the simultaneous doping of Mn and Ni for biomedical applications, *Journal of Materials Science & Technology*, v. 31, n. 11, p. 1111-1117, nov. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2015.09.001>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1005030215001474>. Acesso em: 10 jan. 2024.

PEÑA-GARCIA, R. *et al.* Morphological, magnetic and EPR studies of ZnO nanostructures doped and co-doped with Ni and Sr. *Ceramics International*, v. 47, n. 20, p. 28714-28722, oct. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.07.030>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884221020575>. Acesso em: 05 mar. 2024.

COSTA-SILVA, M. *et al.* Photocatalytic, structural and optical properties of Ce-Ni co-doped ZnO nanodisks-like self-assembled structures. *Materials Chemistry and Physics*, v. 292, dec. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126814>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058422011208>. Acesso em: 06 mar. 2024.

DARROUDI, M. *et al.* Green chemistry approach for the synthesis of ZnO nanopowders and their cytotoxic effects. *Ceramics International*, v. 40, n. 3, p. 4827-4831, dec. 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.09.032>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058422011208>. Acesso em: 06 mar. 2024.

PEÑA-GARCIA, R. *et al.* Unusual thermal dependence of saturation magnetization in zinc oxide nanoparticles doped with transition metals obtained by sol gel method. *Ceramics International*, v. 45, n. 1, p. 918-929, jan. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.267>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884218327500>. Acesso em: 10 fev. 2024.

SHARMA, D.; JHA, R. Transition metal (Co, Mn) co-doped ZnO nanoparticles: Effect on structural and optical Properties. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 698, p. 532-538, mar. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.227>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838816341482>. Acesso em: 19 mai. 2024.

ALAM, U. *et al.* Comparative photocatalytic activity of sol-gel derived rare earth metal (La, Nd, Sm and Dy)-doped ZnO photocatalysts for degradation of dyes. *RSC Advances*, v. 8, n. 31, p. 17582-17594, may. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1039/C8RA01638K>. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/ra/c8ra01638k>. Acesso em: 25 apr. 2024.

REHANI, D. *et al.* Optimized Fe-doped ZnO nanoparticles for magneto-opto device applications. *Materials Today: Proceedings*, v. 32, n. 3, p. 417-421, 2020, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.090>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785320308336>. Acesso em: 25 apr. 2024.

KALU, O. *et al.* Enhanced optical properties of Cd Mg-co-doped ZnO nanoparticles induced by low crystal structure distortion. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 146, nov. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109611>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369720302109>. Acesso em: 02 apr. 2024.

LIU, Y. *et al.* Near-infrared luminescence of Nd³⁺ and Tm³⁺ ions doped ZnO nanocrystals. *Opt Express*, v. 17, n. 12, p. 9748-9753, Jun 2009. DOI: 10.1364/oe.17.009748. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/19506624/>. Acesso em: 02 apr. 2024.

PEVERGA, R. *et al.* Dispensability of the conventional Tauc's plot for accurate bandgap determination from UV-vis optical diffuse reflectance data. *Results in Optics*, v. 9, dec. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rio.2022.100273>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666950122000633>. Acesso em: 02 apr. 2024.

RAZA, W. *et al.* Facile fabrication of highly efficient modified ZnO photocatalyst with enhanced photocatalytic, antibacterial and anticancer activity. *RSC Advances*, v. 6, n. 86, p.

78335-78350, aug. 2016. DOI: 10.1039/c6ra06774c. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/ra/c6ra06774c>. Acesso em: 03 apr. 2024.

LIU, Y. *et al.* Optical Spectroscopy of Sm³⁺ and Dy³⁺ doped ZnO nanocrystals. *Spectroscopy Letters: An International Journal for Rapid Communication*, v. 43, n. 5, p. 343-349, jul. 2010. DOI: 10.1080/00387010.2010.486717. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00387010.2010.486717>. Acesso em: 28 fev. 2024.

LANDI, S. *et al.* Use and misuse of the Kubelka-Munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements. *Solid State Communications*, v. 341, jan. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2021.114573>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109821003574>. Acesso em: 28 fev. 2024.

MAKULA, P.; PACIA, M.; MACYK, W. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV–Vis spectra. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 9, n. 23, p. 6814–6817, dec. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b02892>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcllett.8b02892>. Acesso em: 06 dez. 2023.

ABDULLAHI, S. *et al.* Simple method for the determination of band gap of a nanopowdered sample using kubelka munk theory. *Journal of the Nigerian Association of Mathematical Physics*, v. 35, p. 241–246, may. 2016. DOI: 10.1039/c6ra06773d. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/305810656>. Acesso em: 01 dez. 2023.

RAMBADEY, O. V. *et al.* Exploring the interrelation between urbach energy and dielectric constant in Hf-substituted BaTiO₃, *ACS Omega*, v. 6, n. 47, p. 32231–32238, nov. 2021. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05057>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.1c05057>. Acesso em: 08 nov. 2023.

VIJAYAPRASATH, G. *et al.* Structural, optical and antibacterial activity studies of neodymium doped ZnO nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 26, p. 7564–7576, jun. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3393-5>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10854-015-3393-5#citeas>. Acesso em: 28 nov. 2023.

JANOTTI A.; WALLE, C. G. V. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor, *Reports on Progress*, v. 72, oct. 2009. DOI: 10.1088/0034-4885/72/12/126501. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0034-4885/72/12/126501>. Acesso em: 28 nov. 2023.

SUWANBOONA, S. *et al.* Optical and photocatalytic Properties of La-doped ZnO nanoparticles prepared via precipitation and mechanical milling method. *Ceramics International*, v. 39, n. 3, p. 2811–2819, apr. 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.09.050>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884212009005>. Acesso em: 20 nov. 2023.

ARCHANA, K. J.; PREETHA, A. C.; BALASUBRAMANIAN, K. Influence of Urbach energy in enhanced photocatalytic activity of Cu doped ZnO nanoparticles. *Optical Materials*,

v. 127, may. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112245>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346722002798>. Acesso em: 05 jan. 2024.

NEHA SHARMA, K. *et al.* Optical band-gap and associated Urbach energy tails in defected AlN thin films grown by ion beam sputter deposition: Effect of assisted ion energy. *Advanced Materials Proceedings*, v. 2, n. 5, p. 342-346, jan. 2017. DOI: [10.5185/amp.2017/511](https://doi.org/10.5185/amp.2017/511). Disponível em: <https://www.sciencegate.app/document/10.5185/amp.2017/511>. Acesso em: 05 jan. 2024.

NOROUZZADEH, P. *et al.* Investigation of structural, morphological and optical characteristics of Mn substituted Al-doped ZnO NPs: A Urbach energy and Kramers-Kronig study. *Optik*, v. 204, n. 16, feb. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164227>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0030402620300619>. Acesso em: 05 jan. 2024.

RAMBADEY, O. V. *et al.* Exploring the Interrelation between Urbach energy and dielectric constant in Hf-substituted BaTiO₃, *ACS Omega*, v. 6, p. 32231-32238, nov. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05057>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.1c05057>. Acesso em: 10 jan. 2024.

CHOUDHURY, B.; CHOUDHURY, A. Oxygen defect. dependent variation of band gap, Urbach energy and luminescence property of anatase, anatase-rutile mixed phase and of rutile phases of TiO₂ nanoparticles, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, v. 56, p. 364-371, feb. 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physe.2013.10.01>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386947713003421>. Acesso em: 29 dez. 2023.

GALDÁMEZ-MARTINEZ, A. *et al.* Photoluminescence of ZnO nanowires: a review. *Nanomaterials*, v. 10, n. 5, apr. 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano10050857>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2079-4991/10/5/857>. Acesso em: 29 dez. 2023.

HIMANI BHOI, H. *et al.* Study of structural, optical and photoluminescence properties of Zn_{0.93}Mg_{0.07}O nanoparticles. *AIP Conference Proceedings*, v. 2256, n. 1, nov. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0016970>. Disponível em: <https://pubs.aip.org/acp/CrossRef-CitedBy/815626>. Acesso em: 13 jan. 2024.

PUNIA, K. *et al.* Oxygen vacancies mediated cooperative magnetism in ZnO nanocrystals: A d₀ ferromagnetic case study. *Vacuum*, v. 184, feb. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109921>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0042207X20307806>. Acesso em: 13 jan. 2024.

PUNIA, K. *et al.* A comprehensive study on the impact of Gd substitution on structural, optical and magnetic properties of ZnO nanocrystals, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 868, jul. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159142>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838821005491>. Acesso em: 10 jan. 2024.

OVHAL, M. M. *et al.* Photoluminescence quenching and enhanced spin relaxation in Fe doped ZnO nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, v. 195, p. 58-66, jul. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.03.049>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058417302638>. Acesso em: 15 jan. 2024.

KABIR, F. *et al.* Structural, optical and magnetic behavior of (Pr, Fe) co-doped ZnO based dilute magnetic semiconducting nanocrystals. *Ceramics International*, v. 48, n. 14, p. 19606-19617, jul. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.03.096>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884222008823>. Acesso em: 15 jan. 2024.

PUNIA, K. *et al.* A comparative study on the influence of monovalent, divalent and trivalent doping on the structural, optical and photoluminescence properties of Zn_{0.96}Tl_{0.04}O (T: Li⁺, Ca²⁺ and Gd³⁺) nanoparticles. *Ceramics International*, v. 45, n. 10, p. 13472-13483, jul. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.048>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs?via%3Dihub>. Acesso em: 19 jan. 2024.

KOAO, L. F.; DEJENE, F. B.; SWART, H. C. Effect of pH on the properties of ZnO nanostructures prepared by chemical bath deposition method, SA Institute of Physics, 2015. ISBN: 978-0-620-70714-5. Disponível em: https://events.saip.org.za/event/53/attachments/1388/1878/SAIP2015_43.pdf. Acesso em: 29 fev. 2024.

IKONO, R. *et al.* Effect of PH variation on particle size and purity of nano zinc oxide synthesized by sol-gel method. *International Journal of Engineering & Technology*, v. 12, p. 5-9, jan. 2012. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/288043935>. Acesso em: 29 fev. 2024.

ABDULRAHMAN, A. F. *et al.* Effect of different pH values on growth solutions for the ZnO nanostructures, *Chinese Journal of Physics*, v. 71, p. 175-189, jun. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2021.02.013>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0577907321000435>. Acesso em: 29 fev. 2024.

RAYERFRANCIS, A. *et al.* Effect of pH on the morphology of ZnO nanostructures and its influence on structural and optical properties, *Physica B: Condensed Matter*, v. 457, p. 96-102, jan. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2014.09.044>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0921452614007844?via%3Dihub>. Acesso em: 29 fev. 2024.

WAHAB, R. *et al.* The role of pH variation on the growth of zinc oxide nanostructures, *Applied Surface Science*, v. 255, n. 9, p. 4891-4896, fev. 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.12.037>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169433222014416?via%3Dihub>. Acesso em: 29 fev. 2024.

HE, X. *et al.* Effects of structure and surface properties on the performance of ZnO towards photocatalytic degradation of methylene blue. *Applied Surface Science*, v. 599, oct. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153898>. Disponível em

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169433222014416?via%3Dihub>. Acesso em: 29 fev. 2024.

SUKRITI, N. *et al.* Rapid visible light-driven photocatalytic degradation using Ce-doped ZnO nanocatalysts, *Vacuum*, v. 178, aut. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109364>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0042207X20302013>. Acesso em: 29 fev. 2024.

SOTO-ROBLES, C. A. *et al.* Study on the effect of the concentration of Hibiscus sabdariffa extract on the green synthesis of ZnO nanoparticles, *Results in Physics*, v. 15, dec. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102807>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S221137971932738X?via%3Dihub>. Acesso em: 01 fev. 2024.

RASKAR, N.; DAKE, D.; KHAWAL, H. Development of oxygen vacancies and surface defects in Mn-doped ZnO nanoflowers for enhancing visible light photocatalytic activity. *SN Applied Sciences*, v. 2, n. 1403, jul. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s42452-020-3053-0>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s42452-020-3053-0>. Acesso em: 05 fev. 2024.

WANG, J. *et al.* Oxygen vacancy induced band-gap narrowing and enhanced visible light photocatalytic activity of ZnO. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 4, n. 8, 4024-4030, aug. 2012. DOI: [10.1021/am300835p](https://doi.org/10.1021/am300835p). Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/am300835p>. Acesso em: 05 fev. 2024.

KHALID, A. *et al.* Effect of Cu doping on ZnO nanoparticles as a photocatalyst for the removal of organic wastewater. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, v. 30, n. 1, jun. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1155/2022/9459886>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1155/2022/9459886>. Acesso em: 09 fev. 2024.

LAL, M.; SHARMA, P.; RAM, C. Optical, structural properties and photocatalytic potential of Nd-ZnO nanoparticles synthesized by hydrothermal method, *Results in Optics*, v. 10, fev. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rio.2023.100371>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666950123000238?via%3Dihub>. Acesso em: 09 fev. 2024.

PASCARIU, P. *et al.* Nd-doped ZnO nanostructures with enhanced photocatalytic performance for environmental protection. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 24, n. 7, mar. 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijms24076436>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1422-0067/24/7/6436>. Acesso em: 09 fev. 2024.

VERMA, N.; BHATIA, S.; BEDI, R. K. Role of pH on electrical, optical and photocatalytic properties of ZnO based nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 28, p. 9788-9797, mar. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6732-x>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10854-017-6732-x>. Acesso em: 09 fev. 2024.

SHAWKY, A.; ALSHAIKH, H. Cobalt ferrite-modified sol-gel synthesized ZnO nanoplatelets for fast and bearable visible light remediation of ciprofloxacin in water, *Environmental Research*, v. 205, apr. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112462>. Disponível em:

em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0013935121017631?via%3Dihub>. Acesso em: 10 jan. 2024.

NGUYEN, T. H. A. *et al.* Green synthesis of Nb-doped ZnO nanocomposite for photocatalytic degradation of tetracycline antibiotic under visible light, *Materials Letters*, v. 308, n. 131129, fev. 2022. ISSN: 0167-577X, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.131129>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167577X21018279via%3Dihub>. Acesso em: 10 jan. 2024.

KANEVA, N. *et al.* Photocatalytic degradation of the pharmaceuticals Paracetamol and Chloramphenicol by Ln-modified ZnO photocatalysts, *Bulgarian Chemical Communications*, v. 51, n. 3, p. 406-413, jan. 2019. DOI: 10.34049/bcc.51.3.5110. Disponível em: http://www.bcc.bas.bg/BCC_Volumes/Volume_51_Number_3_2019/BCC-51-3-2019-406-413-Bojinova-5110.pdf. Acesso em: 10 jan. 2024.

BATTERJEE, M. G. *et al.* Green hydrothermal synthesis of zinc oxide nanoparticles for UV-light-induced photocatalytic degradation of ciprofloxacin antibiotic in an aqueous environment. *Catalysts*, v. 12, n. 11, nov. 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/catal12111347>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4344/12/11/1347>. Acesso em: 02 mar. 2024.

SHAHMORADI, B. S. *et al.* Optimization of solar degradation efficiency of bio-composting leachate using Nd: ZnO nanoparticles, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 356, p. 201-211, apr. 2018, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.01.002>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1010603017311358?via%3Dihub>. Acesso em: 02 mar. 2024.

HASAN, I. M. A.; TAWFIK, A. R.; ASSAF, F. H. GC/MS screening of buckthorn phytochemicals and their use to synthesize ZnO nanoparticles for photocatalytic degradation of malachite green dye in water, *Water Science & Technology*, v. 85, n. 2, p. 664-684, dec. 2021. DOI: <https://doi.org/10.2166/wst.2021.638>. Disponível em: <https://iwaponline.com/wst/article/85/2/664/86151/GC-MS-screening-of-buckthorn-phytochemicals-and>. Acesso em: 18 fev. 2024.

CHELU, M. *et al.* Green synthesis of bioinspired chitosan-ZnO-based polysaccharide gums hydrogels with propolis extract as novel functional natural biomaterials, *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 211, p. 410-424, jun. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.05.070>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141813022010418?via%3Dihub>. Acesso em: 18 fev. 2024.

ANBUSELVAN, D. *et al.* Room temperature ferromagnetic behavior of nickel-doped zinc oxide dilute magnetic semiconductor for spintronics applications. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, v. 129, may. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physe.2021.114665>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1386947721000485?via%3Dihub>. Acesso em: 19 fev. 2024.

SHABAN, M.; SAYED, A. M. Effects of lanthanum and sodium on the structural, optical and hydrophilic properties of sol-gel derived ZnO films: a comparative study. *Materials Science*

in *Semiconductor Processing*, v. 41, p. 323-334, jan. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.09.002>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1369800115301803?via%3Dihub>. Acesso em: 19 fev. 2024.

FIFERE, N. *et al.* new insights into structural and magnetic properties of Ce-doped ZnO nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 757, p. 60-69, aug. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.031>. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/02772248.2021.1923714>. Acesso em: 21 fev. 2024.

DOGAROGLU, Z. G. *et al.* Evaluation of stress factor on wheat (*triticum aestivum*): the effect of ZnO and Ni-doped ZnO nanoparticles. *Toxicological & Environmental Chemistry*, v. 103, n. 4, p. 382-398, may. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1080/02772248.2021.1923714>. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/02772248.2021.1923714>. Acesso em: 21 fev. 2024.

AL-ARIKI, S. *et al.* Synthesis and comparative study on the structural and optical properties of ZnO doped with Ni and Ag nanopowders fabricated by sol gel technique. *Scientific Reports*, v. 11, n. 11948, p. 1-11, jun. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-021-91439-1>. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41598-021-91439-1>. Acesso em: 25 fev. 2024.

ALI, M. Y. *et al.* Effect of Ni doping on structure, morphology and opto-transport properties of spray pyrolysed ZnO nanofiber. *Heliyon*, v. 6, n. 3, mar. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03588>. Disponível em: <https://www.cell.com/action/showPdf?pii=S2405-8440%2820%2930433-3>. Acesso em: 20 fev. 2024.

THOMAS, P. B. S. *et al.* Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: x-ray peak profile analysis. *Journal of Theoretical and Applied Physics*, v. 8, p. 123-134, jul. 2014. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40094-014-0141-9>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s40094-014-0141-9>. Acesso em: 08 jan. 2024.

SANKAR, M. *et al.* Structural, optical and photocatalytic degradation of organic dyes by sol gel prepared Ni-doped CdS nanoparticles. *Surf. Interfaces*, v. 21, dec. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100775>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2468023020307677?via%3Dihub>. Acesso em: 08 jan. 2024.

ZHANG, Y. *et al.* Lattice strain induced remarkable enhancement in piezoelectric performance of ZnO-based flexible nanogenerators. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 8, n. 2, p. 1381–1387, dec. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.5b10345>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.5b10345>. Acesso em: 08 jan. 2024.

TRINDADE, L. G. *et al.* influence of ionic liquid on the photoelectrochemical properties of ZnO particles. *Ceramics International*, v. 44, n. 9, p. 10393-10401, jun. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.053>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0272884218306047?via%3Dihub>. Acesso em: 10 jan. 2024.

RASKAR, N. D. *et al.* one step synthesis of vertically grown Mn-doped ZnO nanorods for photocatalytic application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 30, p. 10886-10899, may. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01433-7>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10854-019-01433-7>. Acesso em: 10 jan. 2024.

ŠCEPANOVIC, M. *et al.* Raman study of structural disorder in ZnO nanopowders. *Journal Raman Spectroscopy*, v. 41, p. 914–921, nov. 2009. DOI: <https://doi.org/10.1002/jrs.2546>. Disponível em: <https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jrs.2546>. Acesso em: 10 jan. 2024.

SONG, Y. *et al.* Raman spectra and microstructure of zinc oxide irradiated with swift heavy ion. *Crystals*, v. 9, n. 8, jul. 2019. DOI: <https://doi.org/10.3390/cryst9080395>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4352/9/8/395>. Acesso em: 19 fev. 2024.

BELTRAN, J.; BARRERO, C.; PUNNOOSE, A. relationship between ferromagnetism and formation of complex carbon bonds in carbon doped ZnO powders. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 21, n. 17, p. 8808-8819, mar. 2019 DOI: <https://doi.org/10.1039/C9CP01277J>. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/cp/c9cp01277j>. Acesso em: 19 fev. 2024.

ALI, H. T. *et al.* optimizing the structural, morphological and thermoelectric properties of zinc oxide by the modulation of cobalt doping concentration. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 871, aug. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159564>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838821009737?via%3Dihub>. Acesso em: 19 fev. 2024.

SINGH, S.; RAMA, N.; RAO, M. S. R. Influence of D-d transition bands on electrical resistivity in Ni-doped polycrystalline ZnO. *Applied Physics Letters*, v. 88, n. 22, may. 2006. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2208563>. Disponível em: <https://pubs.aip.org/aip/apl/article-abstract/88/22/222111/328003/Influence-of-d-d-transition-bands-on-electrical?redirectedFrom=fulltext>. Acesso em: 15 fev. 2024.

AYDIN, H. *et al.* The investigation of variations in optical properties depending on sintering temperature of ni:zno nano powders. *Middle East J. Sci.*, v. 5, p. 23-32, jun. 2019. DOI: <https://doi.org/10.23884/mejs.2019.5.1.03>. Disponível em: <https://dergipark.org.tr/tr/pub/mejs/issue/46362/569733>. Acesso em: 09 jan. 2024.

NOROUZZADEH, P. *et al.* Investigation of structural, morphological and optical characteristics of Mn substituted Al-doped ZnO NPs: A Urbach energy and Kramers-Kronig study. *Optik*, v. 204, fev. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164227>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/S0030402620300619?via%3Dihub>. Acesso em: 10 jan. 2024.

RAMBADEY, O. V. *et al.* Exploring the interrelation between urbach energy and dielectric constant in Hf-substituted BaTiO₃. *ACS Omega*, v. 6, p. 32231–32238, nov. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05057>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.1c05057>. Acesso em: 10 jan. 2024.

DAKHEL, A. A. hydrogenation tuned the created ferromagnetic properties of Ni-doped nano-ZnO. *Appl. Phys.*, v. 123, n. 214, mar. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00339-017-0867-8>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00339-017-0867-8>. Acesso em: 10 jan. 2024.

SAAÉDI, A.; YOUSEFI, R. Improvement of gas-sensing performance of ZnO nanorods by group-i elements doping. *J. Appl. Phys.*, v. 122, n. 22, dec. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5009249>. Disponível em: <https://pubs.aip.org/aip/jap/article-abstract/122/22/224505/155372/Improvement-of-gas-sensing-performance-of-ZnO?redirectedFrom=fulltext>. Acesso em: 14 mar. 2024.

KABIR, F. *et al.* Structural, optical and magnetic behavior of (Pr, Fe) Co-doped ZnO based dilute magnetic semiconducting nanocrystals. *Ceram. Int.*, v. 48, n. 14, p. 19606-19617, jul. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.03.096>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0272884222008823?via%3Dihub>. Acesso em: 10 fev. 2024.

CHATTOPADHYAY, S. *et al.* Bandyopadhyay, s. defects induced ferromagnetism in Mn-doped ZnO. *J. Magn. Mater.*, v. 323, n. 3, p. 363–368, fev. 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.09.042>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304885310006852?via%3Dihub>. Acesso em: 10 fev. 2024.

ZENG, H. *et al.* Blue luminescence of ZnO nanoparticles based on non-equilibrium processes: defect origins and emission controls. *Adv. Funct. Mater.*, v. 20, p. 561–572, fev. 2010. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.200901884>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adfm.200901884>. Acesso em: 10 jan. 2024.

MOTELICA, L. *et al.* Influence of the alcohols on the ZnO synthesis and its properties: the photocatalytic and antimicrobial activities. *Pharmaceutics*, v. 14, n. 12, dec. 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14122842>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1999-4923/14/12/2842>. Acesso em: 10 fev. 2024.

PATWARI, G.; KALITA, P. K.; SINGHA, R. Structural and optoelectronic properties of glucose capped Al and Cu doped ZnO nanostructures. *Mater. Sci. Pol.*, v. 34, n. 1, p. 69-78, apr. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1515/msp-2016-0030>. Disponível em: <https://sciendo.com/article/10.1515/msp-2016-0030>. Acesso em: 17 mar. 2024.

ROBLES-ÁGUILA, M. J. *et al.* ZnO Doped with Al³⁺ and Ni²⁺ by a sol-gel method coupled with ultrasound irradiation. *Crystals*, v. 8, n. 11, oct. 2018 DOI: <https://doi.org/10.3390/cryst8110406>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4352/8/11/406>. Acesso em: 24 fev. 2024.

RAHMATI, A. *et al.* Cu-doped ZnO nanoparticles synthesized by simple co-precipitation route. *Eur. Phys. J. Plus.*, v. 129, n 250, nov. 2014. DOI: <https://doi.org/10.1140/epjp/i2014-14250-8>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1140/epjp/i2014-14250-8#citeas>. Acesso em: 08 fev. 2024.

FERNÁNDEZ, A. *et al.* Synthesis of coral-like structures of Pr–Yb Co-doped YIG: structural, optical, magnetic and antimicrobial properties. *J. Rare Earths*, v. 42, n. 3, p. 543-554, mar.

2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jre.2023.03.006>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1002072123000765?via%3Dihub>. Acesso em: 26 fev. 2024.

CHANG, Y. C. *et al.* Density-controlled growth of ZnO nanowalls for high-performance photocatalysts. *Materials*, v. 15, n. 24, dec. 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma15249008>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/15/24/9008>. Acesso em: 25 fev. 2024.

DHATWALIA, J. *et al.* *Rubus ellipticus* Sm. fruit extract mediated zinc oxide nanoparticles: a green approach for dye degradation and biomedical applications. *Materials*, v. 15, n. 10, may. 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma15103470>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/15/10/3470>. Acesso em: 10 mai. 2024.

AHMAD, I. *et al.* ZnO and Ni-doped ZnO photocatalysts: synthesis, characterization and improved visible light driven photocatalytic degradation of methylene blue. *Inorganica Chim. Acta.*, v. 543, dec. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ica.2022.121167>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0020169322003796?via%3Dihub>. Acesso em: 14 abr. 2024.

SAFEEN, K. *et al.* Tuning the optical properties of ZnO by Co and Gd doping for water pollutant elimination. *Water*, v. 8, n. 8, apr. 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/w15081470>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4441/15/8/1470>. Acesso em: 14 abr. 2024.

MOUSAVI, S. M.; MAHJOUR, A. R.; ABAZARI, R. Facile green fabrication of nanostructural Ni-doped ZnO hollow sphere as an advanced photocatalytic material for dye degradation. *J. Mol. Liq.*, v. 242, p. 512–519, sep. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.07.050>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167732217315258?via%3Dihub>. Acesso em: 14 mar. 2024.

RAJ, I. L. P. *et al.* Significance of Ni doping on structure-morphology-photoluminescence, optical and photocatalytic activity of CBD grown ZnO nanowires for opto-photocatalyst applications. *Inorg. Chem. Commun.*, v. 119, sep. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.108082>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1387700320306729?via%3Dihub>. Acesso em: 15 mar. 2024.

AHMAD, I. *et al.* Facile synthesis of Pr-doped ZnO photocatalyst using sol-gel method and its visible light photocatalytic activity. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, v. 31, p. 1084-1093, jan. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02620-2>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10854-019-02620-2>. Acesso em: 15 mar. 2024.

MODI, S. *et al.* Photocatalytic degradation of methylene blue dye from wastewater by using doped zinc oxide nanoparticles. *Water*, v. 15, n. 12, jun. 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/w15122275>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4441/15/12/2275>. Acesso em: 20 mar. 2024.

BOUARROUDJ, T. *et al.* Enhanced photocatalytic activity of Ce and Ag Co-doped ZnO nanorods of paracetamol and metronidazole antibiotics Co-degradation in wastewater promoted by solar light. *Russ. J. Phys. Chem.*, v. 97, p. 1074-1087, may. 2023. DOI:

<https://doi.org/10.1134/S0036024423050278>. Disponível em:
<https://link.springer.com/article/10.1134/S0036024423050278#citeas>. Acesso em: 20 mar. 2024.

KHANIZADEH, B. *et al.* Mg and La Co-doped ZnO nanoparticles prepared by sol-gel method: synthesis, characterization and photocatalytic activity. *Period. Polytech. Chem. Eng.* v. 64, n. 1, p. 61-74, 2020. DOI: <https://doi.org/10.3311/PPch.12959>. Disponível em: <https://pp.bme.hu/ch/article/view/12959>. Acesso em: 20 mar. 2024.

FREITAS, W. A. *et al.* Facile synthesis of ZnO-Clay minerals composites using an ultrasonic approach for photocatalytic performance. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, v. 429, jun/aug. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.113934>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1010603022001630?via%3Dihub>. Acesso em: 15 abr. 2024.

VINICIUS, M. *et al.* Development of composite scaffolds based on cerium doped-hydroxyapatite and natural gums. *Materials*, v. 12, n. 15, p. 2389-2410, jul. 2019. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma12152389>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/12/15/2389>. Acesso em: 15 abr. 2024.