



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

AIMÉE GIOVANNA JERÔNIMO DE BRITO

Desempenho fotocatalítico de composto $\text{Zn}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Cu}_y\text{O}$ na degradação do azul de metileno

Cabo de Santo Agostinho – PE

2025

AIMÉE GIOVANNA JERÔNIMO DE BRITO

Desempenho fotocatalítico de composto $Zn_{1-x-y}La_xCu_yO$ na degradação do azul de metileno

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

Cabo de Santo Agostinho – PE

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Sistema Integrado de Bibliotecas da UFRPE
Bibliotecário(a): Ana Catarina Macêdo – CRB-4 1781

B862d Brito, Aimée Giovanna Jerônimo de.
Desempenho fotocatalítico do composto $Zn_{1-x}LaxCuyO$ na degradação do azul de metileno /
Aimée Giovanna Jerônimo de Brito. – Cabo de Santo
Agostinho, 2025.
68 f.; il.

Orientador(a): Ramón Raudel Peña-Garcia.
Co-orientador(a): Francisca Pereira de Araujo.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal
Rural de Pernambuco, Unidade Acadêmica Cabo de
Santo Agostinho - UACSA, Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Física, Cabo de Santo
Agostinho, BR-PE, 2024.

Inclui referências.

1. Óxido de zinco. 2. Fotocatálise. 3. Azul de
metileno. 4. Toxicologia ambiental I. Peña-Garcia,
Ramón Raudel, orient. II. Araujo, Francisca Pereira
de, coorient. III. Título

CDD 621

AIMÉE GIOVANNA JERÔNIMO DE BRITO

Desempenho fotocatalítico de composto $Zn_{1-x-y}La_xCu_yO$ na degradação do azul de metileno

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:

Banca examinadora

Prof. Dr. Ramón Raudel Peña Garcia

Orientador

Prof. Dr. Santiago Medina Carrasco

Membro externo

Prof. Dr. Marcos Gomes Ghislandi

Membro interno

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

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, por me conceder saúde, sabedoria e força para trilhar este caminho. Sua presença constante me guiou em todos os momentos de desafio e conquista.

Às minhas raízes, meus pais, Sheila Brito e Silva e Giovanni Montini Jerônimo Santos, minha mais profunda gratidão. Vocês foram meu alicerce, meu porto seguro e minha fonte inesgotável de amor e apoio. Este trabalho é, em grande parte, fruto dos valores e da força que vocês sempre me transmitiram.

Ao meu orientador, o Prof. Dr. Ramón Raudel Peña Garcia, sou imensamente grata pela orientação precisa, paciência e dedicação ao longo deste percurso. Sua experiência e generosidade foram fundamentais para o amadurecimento deste trabalho.

À minha co-orientadora, Dra. Francisca Pereira de Araujo, registro minha gratidão por sua contribuição indispensável, incentivo constante e valiosas sugestões, que enriqueceram significativamente esta pesquisa.

Aos meus colegas do Laboratório de Sínteses de Nanoestruturas Aplicadas (LabSiNaP), agradeço pela colaboração, trocas enriquecedoras e companheirismo. Foi um privilégio dividir essa jornada com pessoas tão talentosas e dedicadas.

A todos os professores da Unidade Acadêmica de Cabo de santo Agostinho, UFRPE, de quem fui aluna, 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;

Por fim, agradeço a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para que esta dissertação fosse concluída.

RESUMO

Com o contínuo aumento das demandas de setores industriais, como o têxtil, o descarte irregular de poluentes tem contaminado progressivamente os recursos hídricos. Contaminantes como o Azul de Metileno (AM) apresentam grande dificuldade de remoção por métodos convencionais. Nesse contexto, a fotocatalise heterogênea, utilizando materiais semicondutores, surge como uma alternativa eficaz para solucionar o problema. Esta dissertação aborda o estudo da influência da inserção simultânea dos cátions La^{3+} e Cu^{2+} nas propriedades estruturais, ópticas e na capacidade de degradação do Azul de Metileno pelo composto $\text{Zn}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Cu}_y\text{O}$, com as proporções $(x; y) = (0,00; 0,00)$, $(0,03; 0,01)$ e $(0,03; 0,03)$, sintetizado via coprecipitação. A análise estrutural confirmou a presença da estrutura hexagonal de wurtzita para todas as amostras. Alterações nos parâmetros estruturais, no estiramento Zn–O e nos desvios dos modos vibracionais foram verificadas por difração de raios X, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e Raman, respectivamente. O método de coprecipitação resultou em diferentes morfologias: nanoesferas não homogêneas (ZnO), nanofolhas ($\text{Zn}_{0,96}\text{La}_{0,03}\text{Cu}_{0,01}\text{O}$) e nanoesferas uniformes ($\text{Zn}_{0,94}\text{La}_{0,03}\text{Cu}_{0,03}\text{O}$), conforme analisado por microscopia eletrônica de varredura. A substituição de Zn^{2+} por La^{3+} e Cu^{2+} na estrutura cristalina do ZnO alterou o band gap óptico e a energia de Urbach, além de modificar as proporções de defeitos associados a vacâncias de zinco (V_{Zn}) e oxigênio (V_{O}), inibindo a formação de vacâncias de oxigênio ionizado (V_{O}^+). Os compostos dopados ($\text{Zn}_{0,96}\text{La}_{0,03}\text{Cu}_{0,01}\text{O}$ e $\text{Zn}_{0,94}\text{La}_{0,03}\text{Cu}_{0,03}\text{O}$) apresentaram elevada eficiência fotocatalítica, com percentuais de degradação do Azul de Metileno de 99,3% e 99,5%, respectivamente. Em comparação, o ZnO não dopado, sintetizado sob condições semelhantes, demonstrou um percentual de degradação de apenas 77,3%. As amostras contendo La^{3+} e Cu^{2+} apresentaram uma eficiência fotocatalítica cerca de 1,28 vezes superior à do material não dopado. Testes com inibidores identificaram as espécies reativas responsáveis pela atividade fotocatalítica na amostra $\text{Zn}_{0,94}\text{La}_{0,03}\text{Cu}_{0,03}\text{O}$. Ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA), nitrato de prata (AgNO_3) e metanol (MeOH) foram utilizados para inibir as espécies reativas h^+ , e^- e OH^- , respectivamente. Os resultados mostraram que os radicais OH^- são os principais responsáveis pela degradação do Azul de Metileno. Por fim, o teste de reuso revelou que o material manteve uma eficácia considerável, removendo 96,9% do AM no segundo ciclo e 76,6% no terceiro ciclo.

Palavras-chave: Óxido de zinco; Coprecipitação; defeitos; Azul de metileno; fotocatalise; remediação ambiental.

ABSTRACT

With the continuous increase in demand from industrial sectors such as textiles, the improper disposal of pollutants has progressively contaminated water resources. Contaminants like Methylene Blue (MB) are particularly challenging to remove using conventional methods. In this context, heterogeneous photocatalysis using semiconductor materials emerges as an effective alternative to address the problem. This dissertation explores the influence of the simultaneous incorporation of La^{3+} and Cu^{2+} cations on the structural, optical, and pollutant degradation properties of Methylene Blue using the compound $\text{Zn}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Cu}_y\text{O}$, with proportions $(x; y) = (0.00; 0.00)$, $(0.03; 0.01)$, and $(0.03; 0.03)$, synthesized via coprecipitation. Structural analyses confirmed the presence of a hexagonal wurtzite structure in all samples. Changes in structural parameters, Zn–O stretching, and shifts in vibrational modes were verified through X-ray diffraction, Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy, and Raman spectroscopy, respectively. The coprecipitation method yielded different morphologies: non-homogeneous nanospheres (ZnO), nanosheets ($\text{Zn}_{0.96}\text{La}_{0.03}\text{Cu}_{0.01}\text{O}$), and uniform nanospheres ($\text{Zn}_{0.94}\text{La}_{0.03}\text{Cu}_{0.03}\text{O}$), as observed via scanning electron microscopy. The substitution of Zn^{2+} with La^{3+} and Cu^{2+} in the ZnO crystalline structure altered the optical band gap and Urbach energy, modified the proportions of defects associated with zinc vacancies (V_{Zn}) and oxygen vacancies (V_{O}), and inhibited the formation of ionized oxygen vacancies (V_{O}^{+}). The doped compounds ($\text{Zn}_{0.96}\text{La}_{0.03}\text{Cu}_{0.01}\text{O}$ and $\text{Zn}_{0.94}\text{La}_{0.03}\text{Cu}_{0.03}\text{O}$) exhibited high photocatalytic efficiency, achieving Methylene Blue degradation percentil of 99.3% and 99.5%, respectively. Undoped ZnO synthesized under similar conditions achieved only a 77.3% degradation percentil. Samples containing La^{3+} and Cu^{2+} demonstrated photocatalytic efficiency approximately 1.28 times higher than the undoped material. Inhibitor tests were conducted to identify the reactive species responsible for the photocatalytic activity in the $\text{Zn}_{0.94}\text{La}_{0.03}\text{Cu}_{0.03}\text{O}$ sample. Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), silver nitrate (AgNO_3), and methanol (MeOH) were used to inhibit the reactive species h^+ , e^- , and OH^- , respectively. The results revealed that OH^- radicals were primarily responsible for Methylene Blue degradation. Finally, the reuse test demonstrated that the material maintained considerable efficiency, removing 96.9% of MB in the second and 76.6% in the third cycles.

Keywords: Zinc oxide; Coprecipitation; Defects; Methylene Blue; photocatalysis; environmental remediation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema ilustrativo do processo de síntese dos fotocatalisadores $Zn_{1-x-y}La_xCu_yO$ ($(x, y) = (0.00, 0.00), (0.03, 0.01), (0.03, 0.03)$) pelo método de coprecipitação.....	22
Figura 2. Padrões de DRX do fotocatalisador $Zn_{1-x-y}La_xCu_yO$ ($x; y = (0.00; 0.00), (0.03; 0.01), (0.03; 0.03)$) sintetizado por coprecipitação.....	29
Figura 3 – a) Célula unitária e representação da ligação Zn-O, b) Estrutura Cristalina do composto $Zn_{1-x-y}La_xCu_yO$	31
Figura 4 – Espectros Raman do fotocatalisador $Zn_{1-x-y}La_xCu_yO$, ($x; y = (0.00; 0.00), (0.03; 0.01), (0.03; 0.03)$).....	32
Figura 5- Espectros FTIR extraídos do fotocatalisador $Zn_{1-x-y}La_xCu_yO$, ($x; y = (0.00; 0.00), (0.03; 0.01), (0.03; 0.03)$).....	33
Figura 6- Imagens MEV (a-c) e espectros EDS (d-f) para o fotocatalisador $Zn_{1-x-y}La_xCu_yO$, ($x; y = (0.00; 0.00), (0.03; 0.01), (0.03; 0.03)$) sintetizados pelo método de coprecipitação.....	35
Figura 7- a) Espectros de reflectância difusa e b) Energia de <i>bandgap</i> para o fotocatalisador $Zn_{1-x-y}La_xCu_yO$, ($x; y = (0.00; 0.00), (0.03; 0.01), (0.03; 0.03)$).....	37
Figura 8- Relação entre os valores de E_g e E_U para o fotocatalisador $Zn_{1-x-y}La_xCu_yO$, ($x; y = (0.00; 0.00), (0.03; 0.01), (0.03; 0.03)$).....	39
Figura 9- Espectros FL deconvoluídos do composto $Zn_{1-x-y}La_xCu_yO$, a) ZLC00, b) ZLC31, c) ZLC33 e d) porcentagem de defeitos relativos.....	40
Figura 10 - a) Atividade fotocatalítica das amostras ZLC00, ZLC31, e ZLC33 e fotólise sob irradiação UV. a) C/C_0 em função do tempo de irradiação, e b) Taxa do percentual de degradação.....	42
Figura 11- a) Gráficos de $\ln(C/C_0)$ versus tempo de irradiação (t) em diferentes sistemas fotocatalíticos investigados para a remoção de AM sob irradiação UV, b) constante de velocidade k para as amostras ZLC00, ZLC31 e ZLC33.....	43
Figura 12- a) Razão C/C_0 dos testes de inibidores da degradação fotocatalítica do corante AM para a amostra ZLC33 e b) valores do percentual de degradação (%).....	44
Figura 13- Reutilização do fotocatalisador da amostra ZLC33 sob irradiação UV em três ciclos consecutivos.....	46
Figura 14 - Padrões de DRX das amostras ZLC31 e ZLC33 após teste fotocatalítico.....	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros estruturais do fotocatalisador $\text{Zn}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Cu}_y\text{O}$, $(x; y) = (0.00; 0.00), (0.03; 0.01), (0.03; 0.03)$ obtidos a partir de padrões de DRX.....	30
Tabela 2. Parâmetros texturais obtidos para o fotocatalisador $\text{Zn}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Cu}_y\text{O}$, $(x; y) = (0.00; 0.00), (0.03; 0.01), (0.03; 0.03)$	36
Tabela 3. Valores de energia do intervalo de bandas estimados a partir dos espectros de reflectância UV-vis e PL para o fotocatalisador.....	41

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	$F(R)$
Laranja de metila	LM
Metanol	MeOH
Método Barret-Joyner-Halenda	BJH
Método Brunauer-Emmett-Teller	BET
Microscopia Eletrônica de Varredura	MEV
Nanopartícula	NP
Nitrato de prata	AgNO_3
Nitreto de carbono	$\text{g-C}_3\text{N}_4$
Óxido de cobre	CuO
Óxido de vanádio	V_2O_5
Óxido de zinco	ZnO
Oxigênio intersticial	O_i
Processo Oxidativo Avançado	POA
Parte Por Milhão	ppm
Radical hidroxila	$\bullet\text{OH}$
Radical superóxido	$\bullet\text{O}_2^-$

Reflectância Difusa	RD
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 lantânio	x
Concentração de Cobre	y
Coeficiente 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
Lantânio	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
Tungstênio	W
Zinco	Zn

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 Objetivos	18
1.1.1 Objetivo Geral	18
1.1.2 Objetivos Específicos	18
2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.20	
2.1 Matérias primas e procedimentos experimentais para obtenção do composto $Zn_{1-x-y}La_xCu_yO$, $((x, y) = (0.00, 0.00), (0.03, 0.01), (0.03, 0.03))$.....	20
2.1.1 Matérias primas	20
2.1.2 Síntese do fotocatalisador $Zn_{1-x-y}La_xCu_yO$ $((x, y) = (0.00, 0.00), (0.03, 0.01), (0.03, 0.03))$ pelo método de coprecipitação	20
2.1.3 Metodologia para a realização dos testes fotocatalíticos para o composto $Zn_{1-x-y}La_xCu_yO$ $((x, y) = (0.00, 0.00), (0.03, 0.01), (0.03, 0.03))$	21
2.2 Técnicas de caracterização usadas para o estudo do composto $Zn_{1-x-y}La_xCu_yO$, $((x, y) = (0.00, 0.00), (0.03, 0.01), (0.03, 0.03))$.....	22
2.2.1 Difração de Raios-X	22
2.2.2 Espectroscopia Raman.....	22
2.2.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier	23
2.2.4 Espectroscopia por Reflectância Difusa	24
2.2.5 Fotoluminescência	24
2.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva	25
2.2.7 Método de Brunauer–Emmett–Teller para Análise Textural	26
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
3.1 Estudo do composto $Zn_{1-x-y}La_xCu_yO$, $((x, y) = (0.00, 0.00), (0.03, 0.01), (0.03, 0.03))$: investigação das propriedades estruturais, ópticas, morfológicas e fotocatalíticas.....	27
3.1.1 Análise estrutural do composto $Zn_{1-x-y}La_xCu_yO$, $((x, y) = (0.00, 0.00), (0.03, 0.01), (0.03, 0.03))$	27

3.1.2 Investigação Morfológica e Textural do fotocatalisador $\text{Zn}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Cu}_y\text{O}$, $(x; y) = (0.00; 0.00)$, $(0.03; 0.01)$, $(0.03; 0.03)$.	33
3.1.3 Estudo das propriedades ópticas do fotocatalisador $\text{Zn}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Cu}_y\text{O}$ $(x; y) = (0.00; 0.00)$, $(0.03; 0.01)$, $(0.03; 0.03)$.	35
3.2 Performance Fotocatalítica do Composto $\text{Zn}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Cu}_y\text{O}$ $(x; y) = (0.00; 0.00)$, $(0.03; 0.01)$, $(0.03; 0.03)$ para a descoloração do Azul de Metileno.	40
3.2.1 Possível mecanismo de degradação do Azul de Metileno	43
3.2.2 Reusabilidade e reciclabilidade	44
4 CONCLUSÕES	47
4.1 Perspectivas	48

1 INTRODUÇÃO

Devido ao crescimento da população mundial, a demanda por diversos setores industriais, entre eles, o setor têxtil, aumentou significativamente. Como consequência, a quantidade de corantes descartados sem tratamento adequado tem crescido, gerando impactos prejudiciais ao ecossistema [1,2]. Os corantes, mesmo que em pequenas quantidades (<1 ppm para alguns corantes) são considerados uma classe importante de contaminantes em águas residuais, pois eles podem ser visualmente identificados pelos olhos humanos na água [3].

As águas residuais contaminam o meio ambiente aquático e terrestre por longos períodos de tempo, causando riscos para a saúde dos organismos e afetando a fertilidade dos solos [4]. Um dos principais corantes utilizados na indústria têxtil, o Azul de Metileno, é um corante orgânico pertencente à classe dos fenotiazínicos, com a fórmula química $C_{16}H_{18}N_3SCl$, é utilizado para tingimento de papéis, em lã, seda e algodão [5,6]. O Azul de Metileno afeta diretamente a coloração das águas, o que prejudica o desenvolvendo da vida aquática, e, além disso, possui um comportamento cancerígeno, que contamina os animais aquáticos e consequentemente, seres humanos [7]. Devido a dificuldade de remoção destes tipos de poluentes por meios convencionais, pesquisadores vêm estudando meios alternativos, como os processos oxidativos avançados, POA's [8–10].

Os POA's possuem diversas abordagens para a remoção de poluentes, como oxidação eletroquímica [11], foto-fenton [12], ozonização [13] e fotocatalise [14]. A fotocatalise heterogênea, possui uma ampla aplicabilidade, além de possuir uma metodologia simples e baixo custo, vem ganhando cada vez mais espaço como alternativa sustentável para a remediação do meio ambiente [15,16]. O mecanismo de fotocatalise, utilizando a energia da luz, ocorre na presença de um semicondutor disperso em meio aquoso. A interação do semicondutor com o meio aquoso gera espécies ativas como o radical hidroxila ($OH^\cdot$) e o radical superóxido ($O_2^\cdot$). Estas espécies reativas são responsáveis pela mineralização dos poluentes, ou seja, convertendo-os em compostos menos tóxicos ou não tóxicos [17,18].

Vários semicondutores são estudados para fins fotocatalíticos, dentre eles, o Óxido de Zinco (ZnO), um semicondutor do tipo n e pertence aos grupos II-IV, possui um amplo bandgap (3,37 eV), boa estabilidade química, baixo custo e não é tóxico. O ZnO é capaz de exibir inúmeras morfologias que aumentam o seu desempenho fotocatalítico [19–21], como nanoflores [22], nanobastões [23], nanobelts [24], e nanoesferas [25]. No entanto, a sua performance se torna limitada devido à rápida recombinação de elétrons [26,27]. Para reduzir a rápida

recombinação do par e^-/h^+ (elétron/buraco), o mecanismo de dopagem e codopagem de semicondutores vêm sendo utilizados como alternativa por pesquisadores. Para dopar um sistema, uma impureza é inserida na estrutura do semicondutor puro [28].

A dopagem melhora as propriedades morfológicas, elétricas e ópticas que influenciam a absorção da luz, o potencial redox e a mobilidade dos portadores de carga. A dopagem do semicondutor com elementos de terras raras altera seus parâmetros estruturais, como tamanho do cristalito, defeitos superficiais e desempenho fotocatalítico [29]. Os íons lantanídeos, como os íons de La^{3+} , por possuírem orbitais f, são capazes de aprisionar o elétron para reduzir a recombinação de carga, aumentando a capacidade fotocatalítica do sistema [30]. A diferença entre os raios iônicos dos íons La^{3+} e Zn^{2+} (1,06 Å e 0,74 Å) dificulta a difusão e consequentemente o crescimento do cristal de ZnO, o que leva à redução do parâmetro de rede e do tamanho das partículas [31].

A dopagem e a codopagem utilizando metais de transição também são capazes de promover melhorias no semicondutor puro. Essa dopagem adiciona defeitos à estrutura do material, gerando novos níveis de energia dentro do bandgap. Isto reduz a recombinação de portadores de carga e melhora o desempenho fotocatalítico [32]. Devido à semelhança e compatibilidade dos raios iônicos entre Cu^{2+} e Zn^{2+} (0,73 Å e 0,74 Å), os íons Cu^{2+} podem melhorar o desempenho fotocatalítico [33]. A inserção de íons Cu^{2+} provoca alterações nas propriedades ópticas, tais como alterações nos modos vibracionais na zona de Brillouin.[34].

Outro fator importante para melhorar as propriedades do ZnO é o método de síntese. O ZnO pode ser sintetizado por vários métodos, como sol-gel [35], hydrothermal [36] combustão [37], eletrodeposição [38] e coprecipitação [39]. A síntese por coprecipitação é muito utilizada na produção de nanopartículas e permite controlar vários parâmetros como o ambiente, o pH, a temperatura de síntese, etc.[40]. Através da coprecipitação, obtêm-se características como maior cristalinidade, menor tamanho das partículas, maior diâmetro médio dos poros e maior área de superfície específica [41]. Esta síntese além de ser de baixo custo, não requer altas temperaturas ou pressões, como também produz uma maior quantidade de nanopartículas [42].

Liyanaarachchi et al. [43] utilizaram $Cu-TiO_2/g-C_3N_4$ para a descoloração do Azul de metileno obtendo 60% com a amostra $Cu-TiO_2/50-C_3N_4$ em 250 minutos de irradiação. Membranas de vidro revestidas com TiO_2 produzidas por Tan et al. [44] atingiram um percentual de 98% para a amostra 1C em 8 horas de teste. Malik et al. [45] sintetizaram C_3N_4/ZnO W/ $Co_{0.010}$ através do método de coprecipitação atingindo 90% de remoção de Azul de metileno em 90 minutos. ZnO dopado com Er, preparado através da síntese verde por Silva et al [46], atingiu 99.7% de descoloração para o azul de metileno. Soares et al [47] utilizando

ZnO dopado com La obteve 91% em pH = 9, para a remoção de Azul de metileno. Sohaimi et al. [48] usando o compósito $V_2O_5/g-C_3N_4$ removeu 76.1% do fármaco Ciprofloxacina da água.

A partir dos argumentos apresentados, a presente dissertação, têm como objetivos:

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Estudar o desempenho fotocatalítico do composto $Zn_{1-x-y}La_xCu_yO$ com $[(x; y) = (0,00; 0,00), (0,03; 0,01), (0,03; 0,03),]$ para a degradação do azul de metileno. O método de coprecipitação foi escolhido devido à sua simplicidade, baixo custo e ao rigoroso controle dos parâmetros de síntese. Além disso, as concentrações dos dopantes foram cuidadosamente selecionadas para minimizar alterações indesejadas na estrutura cristalina e evitar a segregação excessiva de fases secundárias.

1.1.2 Objetivos Específicos

- I. Sintetizar pelo método de coprecipitação o composto $Zn_{1-x-y}La_xCu_yO$ com $[(x; y) = (0,00; 0,00), (0,03; 0,01), (0,03; 0,03)]$.
- II. Estudar a influência da adição simultânea dos cátions La^{3+} e Cu^{2+} sobre as propriedades estruturais, óticas, texturais, e morfológicas do composto $Zn_{1-x-y}La_xCu_yO$, usando as técnicas de caracterização: Difração de Raios-X, Adsorção/Dessorção de Nitrogênio, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), Espectroscopia no Ultravioleta visível (UV-Vis) por Reflectância Difusa, Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Raman e Fotoluminescência (FL).
- III. Determinar a eficiência fotocatalítica do composto $Zn_{1-x-y}La_xCu_yO$ em soluções de poluentes orgânicos.
- IV. Investigar os mecanismos predominantes na degradação do poluente por meio de testes com inibidores.

- V. Realizar ciclos de reutilização para avaliar a eficiência dos fotocatalisadores, bem como analisar sua estabilidade

A presente dissertação está estruturada em IV capítulos. No capítulo I, apresenta-se esta Introdução, com uma abordagem sobre os riscos que o descarte indiscriminado de resíduos farmacêuticos e de corantes em sistemas de água pode causar à saúde humana. Ainda descreve o emprego da fotocatalise heterogênea e o desenvolvimento de compostos à base de ZnO, como uma estratégia promissora para a eliminação desses contaminantes em águas residuais. No capítulo II, 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 III contém os resultados obtidos através do processamento dos dados alcançados pelas medidas de caracterização para os diferentes sistemas envolvendo o ZnO. Finalmente, no capítulo IV, 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 do composto $Zn_{1-x-y}La_xCu_yO$, $((x, y) = (0.00, 0.00), (0.03, 0.01), (0.03, 0.03))$

2.1.1 Matérias primas

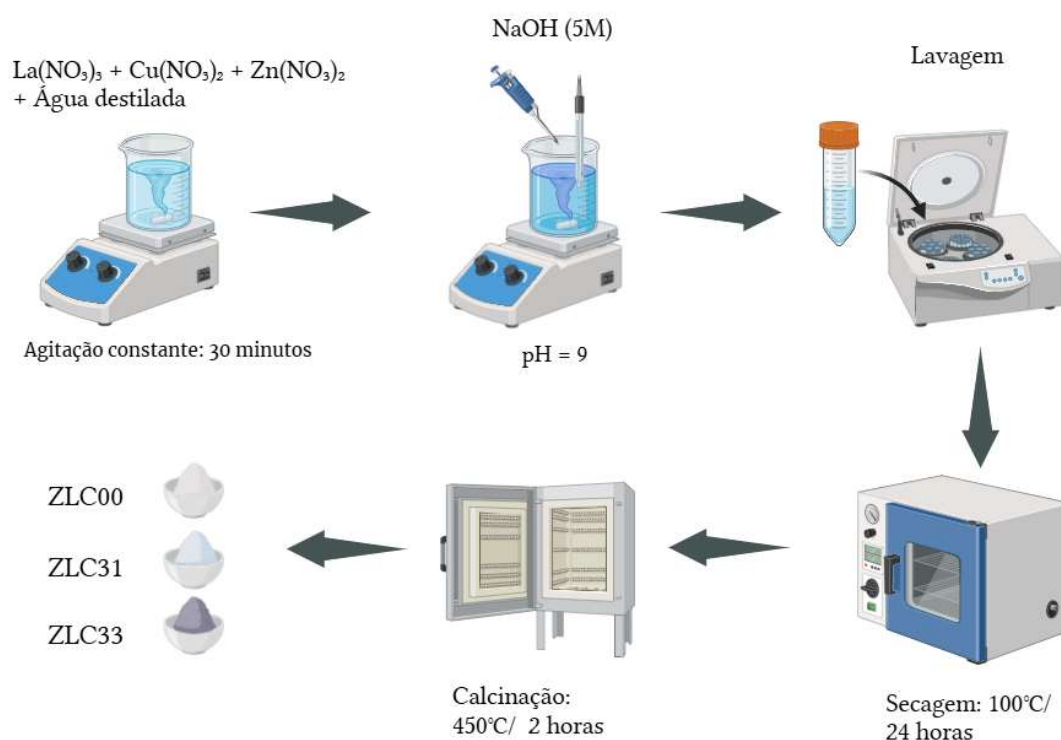
Reagentes de alta pureza, como nitrato de zinco $Zn(NO_3)_2 \cdot 6(H_2O)$ (pureza de 96%), nitrato de cobre $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (pureza de 98%) e nitrato de lantânio $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (pureza de 99,999%), todos obtidos da Sigma-Aldrich Brasil, foram usados para obter os compostos. Além disso, água destilada, hidróxido de sódio (NaOH) e etanol foram utilizados como solventes, controle de pH e para lavagem, respectivamente. Para os testes fotocatalíticos, foram empregados 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 Síntese do fotocatalisador $Zn_{1-x-y}La_xCu_yO$ $((x, y) = (0.00, 0.00), (0.03, 0.01), (0.03, 0.03))$ pelo método de coprecipitação

Para a síntese do composto $Zn_{1-x-y}La_xCu_yO$, $(x; y) = (0,00; 0,00), (0,03; 0,01), (0,03; 0,03)$ pelo método de coprecipitação, as matérias-primas foram pesadas e diluídas em 50 mL de água destilada, sob agitação constante por 1 hora. Em seguida, o pH foi ajustado para 9, usando uma solução de NaOH (5 M). A solução, contendo as matérias primas permaneceu sob agitação constante por 1 hora até a formação do precipitado. Após o tempo de reação, o precipitado foi separado por centrifugação e lavado com água destilada (cinco vezes) e etanol (três vezes) para eliminar impurezas, e posteriormente seco a 100 °C por 6 horas. Finalmente, os sólidos foram calcinados a 450 °C por 2 horas (com taxa de aquecimento e resfriamento de 1 °C/min) para obtenção do composto final. As amostras codopadas foram preparadas de maneira análoga, adicionando à solução precursora uma quantidade de nitrato de lantânio correspondente a uma proporção atômica de $[Zn]/[La] = 0,03$ (3%) e nitrato de cobre com duas proporções diferentes de $[Zn]/[Cu] = 0,01$ (1%) e $[Zn]/[Cu] = 0,03$ (3%). A **Figura 1** apresenta um esquema ilustrando o passo a passo seguido para a síntese dos compostos estudados. As amostras obtidas foram nomeadas de acordo com a porcentagem de dopante: ZLC00 (para a

amostra de ZnO não dopada), ZLC31 (para o composto contendo 3% de La e 1% de Cu) e ZLC33 (para o composto codopado com 3% de La e 3% de Cu).

Figura 1. Esquema ilustrativo do processo de síntese dos fotocatalisadores $\text{Zn}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Cu}_y\text{O}$ ((x, y) = (0.00, 0.00), (0.03, 0.01), (0.03, 0.03)) pelo método de coprecipitação.



Fonte: autora, 2024

2.1.3 Metodologia para a realização dos testes fotocatalíticos para o composto $\text{Zn}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Cu}_y\text{O}$ ((x, y) = (0.00, 0.00), (0.03, 0.01), (0.03, 0.03))

Para avaliar a atividade fotocatalítica dos compostos sintetizados, foram utilizados 5 mg L^{-1} de cada material (ZLC00, ZLC31 e ZLC33) e uma solução de corante azul de metileno (10 mg L^{-1}) como poluente alvo. No estudo, foi utilizado um reator de borossilicato, conectado a um banho termostático e uma lâmpada UV comercial de 160 W (pico de emissão entre 350–450 nm). A intensidade (700 lx) foi medida com um luxímetro. Inicialmente, o sistema

permaneceu no escuro por 30 minutos sob agitação constante, para alcançar o equilíbrio de adsorção/dessorção. Após esse tempo, amostras foram irradiadas por 120 minutos, removendo alíquotas de 1 mL da solução em intervalos selecionados (10, 20, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos). Para avaliar a degradação do azul de metileno (AM), foi considerada a banda a 664 nm. Os espectros foram medidos em um espectrômetro UV-VIS, Shimadzu, UV-2700. A taxa de degradação do corante foi calculada pela equação: $\text{Degradação \%} = [(C_0 - C)/C_0] \times 100$, onde C_0 e C são a concentração inicial e a concentração final do corante, respectivamente.

2.2 Técnicas de caracterização usadas para o estudo do composto $\text{Zn}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Cu}_y\text{O}$, ((x, y) = (0.00, 0.00), (0.03, 0.01), (0.03, 0.03))

2.2.1 Difração de Raios-X

A técnica de difração de raios X ocorre por meio da interação desses raios com a estrutura cristalina de um material. Quando o feixe de raios X incide sobre um material cristalino, os átomos dispersam essa radiação, resultando na difração, de acordo com a Lei de Bragg[49]. A dispersão dos raios X pelos átomos gera um padrão de difração que contém informações sobre a disposição atômica no cristal[50]. A posição dos picos de difração é utilizada para determinar a forma e o tamanho da célula unitária, enquanto a intensidade dos picos de difração fornece informações sobre a posição dos átomos dentro da célula e o número atômico[51].

No presente trabalho, a caracterização estrutural das amostras foi realizada através de um difratômetro de raios X, modelo D8 Advance da marca Bruker, com radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e um filtro de níquel instalado. As amostras em pó foram medidas com ângulo de varredura na faixa $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, variando a uma taxa de $1^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ (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 técnica não destrutiva utilizada para o estudo de vibrações moleculares, rotações e outras excitações de baixa energia em sistemas químicos. Baseada no efeito Raman, descoberto pelo físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman em 1928 [52]. Quando é incidido sobre uma amostra a luz de um laser, a maior parte da luz é dispersada elasticamente, sem que haja mudança de energia, este fenômeno é conhecido como dispersão Rayleigh [53]. Por outro lado, uma pequena parte da luz acaba sendo dispersada com uma mudança de frequência causada pelas interações com as vibrações moleculares. Se a interação ocorre de maneira com que o fóton de luz ganhe energia vibracional da molécula, então a frequência da luz dispersa será superior à da luz incidente, o que se designa por dispersão Raman anti-Stokes. Se a interação ocorrer com que a molécula ganhe energia a partir do fóton, então a frequência da luz dispersa será inferior à da luz incidente, este processo é conhecido como dispersão Raman de Stokes. Com isto, os espectros Raman são medidos através destas diferenças de energia entre a luz incidente e a luz dispersa pela amostra.[54]

As medidas de espectroscopia Raman foram obtidas em um espectrômetro Raman, modelo Santerra da Brunker, 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 é baseada na absorção da radiação infravermelha por moléculas, o que ocasiona transições entre diferentes estados vibracionais. Cada molécula possui características relacionadas às suas ligações químicas, e essas vibrações podem ser excitadas pela absorção de radiação infravermelha (IR) em faixas de frequência específicas. A frequência da radiação absorvida está diretamente relacionada aos tipos de ligações e aos átomos envolvidos[55].

O resultado da análise contém informações sobre todas as frequências de infravermelho, e, em seguida, é processado matematicamente pela transformada de Fourier. Este processo converte o resultado em um espectro infravermelho tradicional, no qual a intensidade da absorção é plotada em função do número de onda (em cm^{-1}), que está relacionado às frequências das vibrações moleculares. O espectro contém picos que representam as frequências de absorção associadas às vibrações das ligações químicas na molécula. Os picos são

característicos de grupos funcionais específicos, como C-H, O-H, C=O, N-H, entre outros, permitindo a identificação de compostos químicos[56,57] .

Os espectros FTIR do composto $Z_{1-x-y}La_xCu_yO$ foram obtidos em um 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 de Reflectância Difusa (ERD) é uma técnica de caracterização não destrutiva, utilizada para estudar materiais sólidos e em pó, possibilitando a análise de suas propriedades ópticas, como absorção e reflexão. Esta técnica pode ser empregada em áreas como catálise, química de materiais, ciência de superfícies e geologia para investigar as transições eletrônicas e bandas de energia de materiais semicondutores, isolantes e metais.[58] Quando a amostra é exposta à radiação eletromagnética na região ultravioleta-visível (UV-Vis), a luz atinge sua superfície, sendo parte dela absorvida e a outra parte é refletida. Esta reflectância pode ser do tipo especular, onde a luz é refletida em Ângulos regulares, ou pode ser do tipo difusa, onde a luz será refletida em múltiplas direções devido à interação com uma superfície rugosa ou partículas dispersas[59]. A técnica de ERD mede a luz refletida de maneira difusa, onde as informações coletadas sobre a absorção da amostra possibilitam a caracterização de suas propriedades ópticas e eletrônicas, como a determinação de transições eletrônicas e a estrutura de bandas de materiais, como também gap de energia (*band gap*), que é a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução [60].

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 técnica de caracterização não destrutiva, usada para investigar as propriedades eletrônicas e ópticas de materiais, especialmente semicondutores. É amplamente utilizada em pesquisa e desenvolvimento de

materiais fotovoltaicos, LEDs, nanomateriais e em estudos de física de estado sólido. A técnica é não destrutiva e fornece informações sobre a estrutura de bandas, defeitos, impurezas e eficiência de emissão luminosa dos materiais[61]. A fotoluminescência ocorre quando um material absorve luz de alta energia, emitindo, como resposta, uma luz de menor energia. Primeiro, um feixe de luz é utilizado para excitar elétrons na amostra. Os fótons de alta energia transferem energia para elétrons, promovendo-os da banda de valência para a banda de condução, causando uma lacuna na banda de valência. Após esta excitação, os elétrons na banda de condução perdem parte de sua energia de forma não radiativa, relaxando para níveis de energia mais baixos dentro da banda de condução, mas ainda acima do nível fundamental. Logo após, os elétrons relaxados recombina-se com os buracos na banda de valência, e essa recombinação libera energia na forma de um fóton, que é coletado e analisado. Esse fóton emitido tem uma energia menor do que a luz excitante, correspondendo à diferença de energia entre os estados eletrônicos excitado e fundamental. Através de picos no espectro FL, é possível identificar e quantificar defeitos estruturais, impurezas ou imperfeições no material [62].

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) e a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), são caracterizações complementares que são aplicadas para o estudo da morfológico e químico de materiais [63,64]. A microscopia eletrônica de varredura (MEV), a partir de um feixe de elétrons focalizado que varre a superfície da amostra, gera a formação de uma imagem. Quando ocorre a interação dos elétrons do feixe com a amostra, criam-se sinais diferentes, como os elétrons secundários, elétrons retroespalhados e raios-X característicos [65]. A partir da coleta destes sinais, formam-se as imagens e a obtenção de informações sobre a amostra. Acoplado à maioria dos microscópios eletrônico modernos, está um detector de Energia Dispersiva (EDS). A Espectroscopia de energia dispersiva é utilizada para determinar a composição elementar de materiais, utiliza-se os raios-X característicos emitidos pela amostra quando bombardeada por elétrons [66]. Esta técnica pode ser empregada para determinação de composição de ligas, contaminantes e inclusões em materiais. A combinação das imagens de MEV com os mapas elementares de EDS possibilita a correlação entre a morfologia do material e a sua composição química [67].

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 de Brunauer–Emmett–Teller para Análise Textural

Através da técnica de adsorção/dessorção de nitrogênio, o nitrogênio gasoso (77 K) é adsorvido na superfície do material poroso. Aumenta-se continuamente a pressão do gás e em seguida, é medido o volume de nitrogênio adsorvido no material [68]. A interação do gás com a superfície do material ocorre através de forças de Van Der Waals, que dependendo da pressão e da superfície disponível, é física, entre adsorvido em uma ou mais camadas [69]. Durante a dessorção, diminui-se a pressão do gás continuamente, causando a liberação do nitrogênio adsorvido da superfície do material. O volume de gás liberado é medido, permitindo a construção de uma curva de dessorção. As isotermas de adsorção e dessorção (graficamente representadas) podem apresentar histerese, indicando a presença de poros de tamanhos e formas variadas [70].

Neste trabalho, um instrumento Quanta Chrome Autosorb-iQ foi utilizado para obter as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 . 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 Estudo do composto $\text{Zn}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Cu}_y\text{O}$, $((x, y) = (0.00, 0.00), (0.03, 0.01), (0.03, 0.03))$: investigação das propriedades estruturais, ópticas, morfológicas e fotocatalíticas

3.1.1 Análise estrutural do composto $\text{Zn}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Cu}_y\text{O}$, $((x, y) = (0.00, 0.00), (0.03, 0.01), (0.03, 0.03))$

A **Figura 2** mostra os padrões de difração de raios X à temperatura ambiente para o composto $\text{Zn}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Cu}_y\text{O}$, $(x; y) = (0,00; 0,00), (0,03; 0,01), (0,03; 0,03)$, sintetizado pelo método de coprecipitação. Para a amostra ZLC00 (linha cinza da **Figura 1**), picos de difração correspondentes aos planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) e (202), que pertencem à fase hexagonal wurtzita do ZnO (Código de Referência: 01-079-0206), são observados. Todos os picos de difração característicos do ZnO foram mantidos após a dopagem com 3% de cátions La^{3+} e 1% de cátions Cu^{2+} (amostra ZLC31, linha azul da **Figura 2**), e nenhuma fase segregada foi detectada. No entanto, para a amostra contendo 3% de La^{3+} e 3% de Cu^{2+} (amostra ZLC33, linha azul escuro da **Figura 2**), foi detectada uma fase segregada de CuO (Código de Referência: 00-041-0254). Este resultado pode estar associado ao fato de que a inserção simultânea de cátions dopantes na estrutura do ZnO excede o limite de solubilidade permitido na rede cristalina. Ou seja, como os cátions La^{3+} (1,032 Å) têm um raio iônico maior do que os cátions Cu^{2+} (0,73 Å), eles substituem parcialmente os cátions de Zn, enquanto alguns cátions de Cu^{2+} não reagem em solução e formam uma fase adicional. De acordo com Henaish et al. [71], as nanoestruturas podem ter suas propriedades ópticas aprimoradas pela presença de fases secundárias. Além disso, a substituição dos íons Zn^{2+} por íons La^{3+} na estrutura hexagonal contribui para a formação de defeitos de vacância de zinco (V_{Zn}) [72–75].

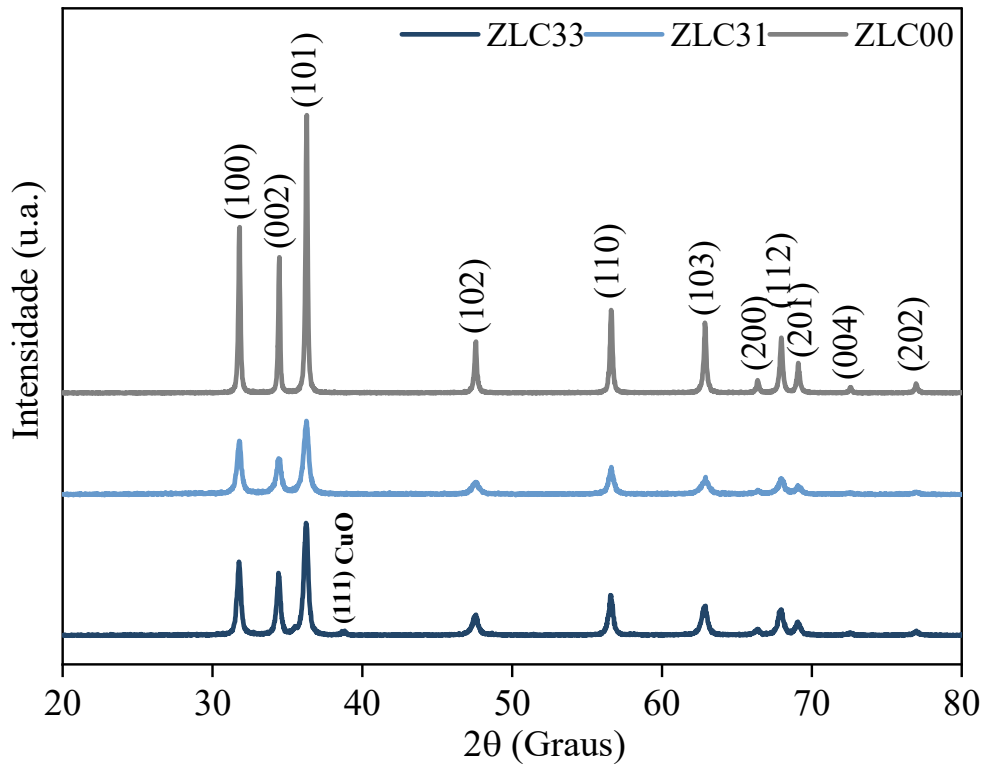
A equação (2), que relaciona o espaçamento entre os planos cristalográficos (d_{hkl}) aos índices de Miller (hkl) e às constantes de rede (a e c) na estrutura hexagonal wurtzita do ZnO, os valores de a e c foram estimados a partir dos planos (100) e (002), respectivamente (Zelekew et al., 2021).

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

A partir dos cálculos, foi observada um leve aumento na constante de rede; os valores foram: $a = 3,2471 \text{ \AA}$, $c = 5,2026 \text{ \AA}$ para a amostra ZLC00, $a = 3,2486 \text{ \AA}$, $c = 5,2060 \text{ \AA}$ para a amostra ZLC31 e $a = 3,2498 \text{ \AA}$, $c = 5,2079 \text{ \AA}$ para a amostra ZLC33. Através da equação (3) é possível determinar o volume da célula unitária:

$$v = 0.866a^2c \quad (3)$$

Figura 2. Padrões de DRX do fotocatalisador $\text{Zn}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Cu}_y\text{O}$, $(x; y) = (0.00; 0.00)$, $(0.03; 0.01)$, $(0.03; 0.03)$ sintetizado por coprecipitação.



Fonte: autora, 2024.

Da mesma forma, foi observado um aumento no volume da célula unitária (V) e no comprimento da ligação Zn–O (L). Os valores de V calculados foram $47,5042$, $47,5780$ e $47,6312 \text{ \AA}^3$. Os valores de L foram determinados pela equação (4).

$$L = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \left(\frac{1}{2} - u\right)^2 c^2} \quad (4)$$

Para as amostras ZLC00, ZLC31 e ZLC33, resultaram em $1,9762$, $1,9772$ e $1,9779 \text{ \AA}$ respectivamente. O aumento nesses parâmetros estruturais está fortemente relacionado à

inserção dos dopantes na estrutura hexagonal do ZnO e à sua facilidade em gerar desordem atômica nos sítios localizados [76–78]. Especificamente, os cátions La^{3+} , devido ao seu maior raio iônico em comparação aos cátions Zn^{2+} , são responsáveis pela expansão da rede cristalina. Além disso, como eles têm um estado de oxidação diferente dos íons de Zn, pode ocorrer uma saturação dos sítios de substituição, forçando alguns íons Zn^{2+} e Cu^{2+} a ocuparem sítios intersticiais ou formarem fases indesejadas [79,80]. A **Tabela 1** resume os parâmetros estruturais calculados para o composto $\text{Zn}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Cu}_y\text{O}$, $(x; y) = (0,00; 0,00)$, $(0,03; 0,01)$, $(0,03; 0,03)$.

Tabela 1. Parâmetros estruturais do fotocatalisador $\text{Zn}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Cu}_y\text{O}$ $(x; y) = (0,00; 0,00)$, $(0,03; 0,01)$, $(0,03; 0,03)$ obtidos a partir de padrões de DRX.

Parâmetros	ZLC00	ZLC31	ZLC33
a (Å)	3,2471	3,2486	3,2498
c (Å)	5,2026	5,2060	5,2079
v (Å ³)	47,5042	47,5780	47,6312
L (Å)	1,9762	1,9772	1,9779
D (nm)	67	20	27
ε (%)	$8,6\text{E}10^{-4}$	$6,0\text{E}10^{-4}$	$9,0\text{E}10^{-4}$

Fonte:autora,2024.

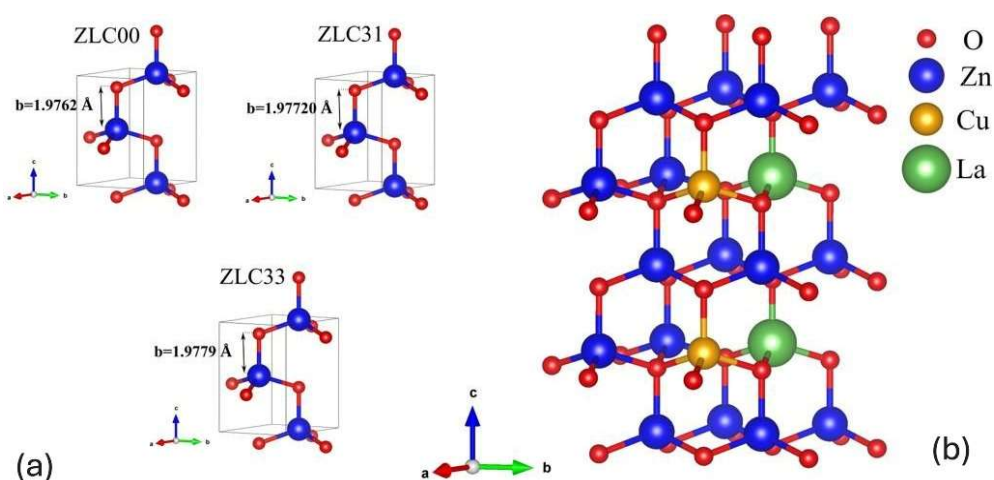
A **Figura 3a** mostra a variação da célula unitária e do comprimento da ligação Zn–O para os compostos estudados, enquanto a **Figura 3b** mostra a estrutura cristalina do ZnO após a inserção ideal dos cátions La^{3+} e Cu^{2+} em posições substitucionais. Por outro lado, a equação de Williamson-Hal (5), foi utilizada para determinar o tamanho médio do cristalito (D) e a deformação da rede (ε).

$$\beta \cos \theta = \varepsilon \sin \theta + K\lambda/D \quad (5)$$

Em geral, a inserção de cátions La^{3+} e Cu^{2+} causa uma diminuição no tamanho do cristalito e variações na deformação da rede. Os valores de D são 67, 20 e 27 nm para as amostras ZLC00, ZLC31 e ZLC33, respectivamente. Essa diminuição em D pode ser

consequência de tensões na rede devido à diferença entre os raios iônicos dos cátions dopantes e dos cátions da rede hospedeira [81,82]. Essas tensões contribuem para a inibição dos mecanismos de nucleação e crescimento, responsáveis pelo aumento do tamanho dos cristalitos. Note que, para concentrações mais altas de cátions de Cu^{2+} (3%), o tamanho do cristalito tende a aumentar, indicando uma rivalidade entre os cátions dopantes na rede local.

Figura 3 – a) Representação da célula unitária, e b, representação da ligação Zn-O, b) Estrutura Cristalina do composto $\text{Zn}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Cu}_y\text{O}$.



Fonte: autora, 2024.

Esses fatores também influenciam significativamente as oscilações observadas na densidade de deslocamentos, que é um parâmetro correlacionado com alguns defeitos topológicos e cujo movimento é bloqueado pelas deslocamentos presentes nas amostras[83]. Resultados semelhantes foram relatados para o ZnO dopado com Ce e Ni [80]. Por fim, a deformação da rede em função da concentração dos dopantes está associada à diferença entre os raios iônicos dos cátions inseridos na estrutura e os íons de Zn pertencentes à estrutura hexagonal [79,84].

As medições de Raman (**Figura 4**) e FTIR (**Figura 5**) foram usadas para investigar o impacto dos íons dopantes na rede cristalina do ZnO, antes e depois da dopagem. Para todas as amostras, os espectros Raman indicam o surgimento de sete modos vibracionais, característicos da estrutura de wurtzita do ZnO.

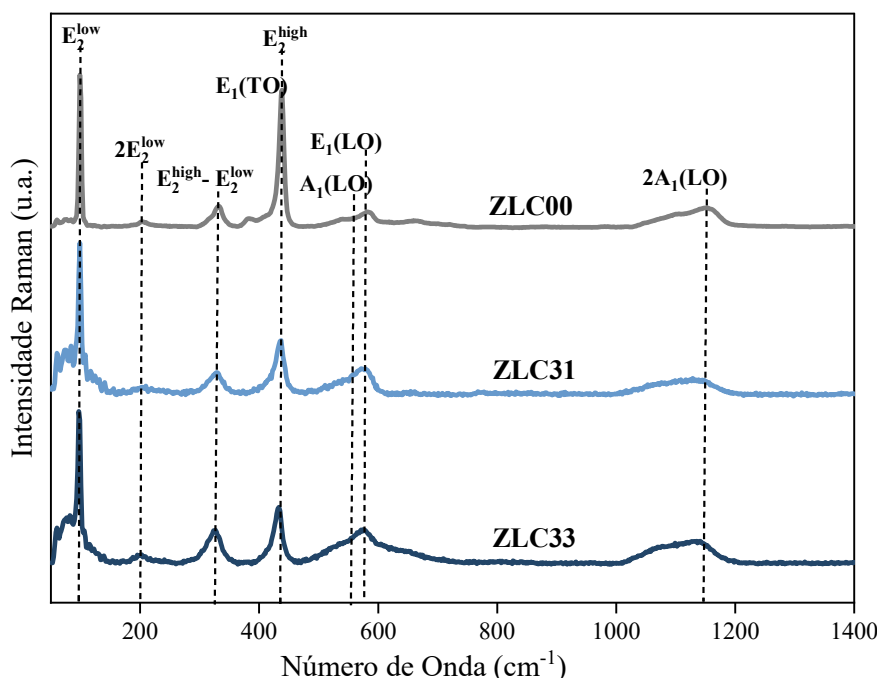
Especificamente, para a amostra ZLC00, os modos surgem em frequências próximas a 99, 204, 332, 382, 439, 538, 583 e 1152 cm^{-1} e estão relacionados aos modos fonônicos ativos E_2^{baixo} , $2E_2^{\text{baixo}}$, $E_2^{\text{alto}}-E_2^{\text{baixo}}$, $E_1(\text{TO})$, $E_2^{\text{(alto)}}$, $A_1(\text{LO})$, $E_1(\text{LO})$ e $2A_1(\text{LO})$,

respectivamente[80] . Observou-se que o pico em 332 cm^{-1} (amostra ZLC00), característico de processos vibracionais de segunda ordem [85], desloca-se para um número de onda menor após a inclusão dos cátions La^{3+} e Cu^{2+} na estrutura cristalina do ZnO, sendo 329 e 326 cm^{-1} para as amostras ZLC31 e ZLC33, respectivamente.

Além disso, o modo $E_1(\text{TO})$ aparece apenas para a amostra ZLC00. Em contraste, o modo E_2^{alto} , que indica a cristalinidade da amostra, exibe um pequeno deslocamento para números de onda mais baixos, sendo 439 , 435 e 433 para as amostras ZLC00, ZLC31 e ZLC33, respectivamente. A partir dos resultados, é razoável atribuir as pequenas variações nos modos vibracionais às distorções locais da rede, induzidas pela substituição parcial do Zn^{2+} pelos íons La^{3+} e Cu^{2+} na estrutura hexagonal do ZnO.

Neste caso, devido à diferença entre os raios iônicos dos cátions dopantes em relação aos íons de Zn, os efeitos simultâneos do ângulo de distorção e do maior comprimento da ligação Zn–O podem induzir uma distorção de simetria na rede cristalina, causando um deslocamento ou ausência de alguns modos vibracionais[83–86].

Figura 4 – Espectros Raman do fotocatalisador $\text{Zn}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Cu}_y\text{O}$ ($x; y$) = (0.00; 0.00), (0.03; 0.01), (0.03; 0.03).



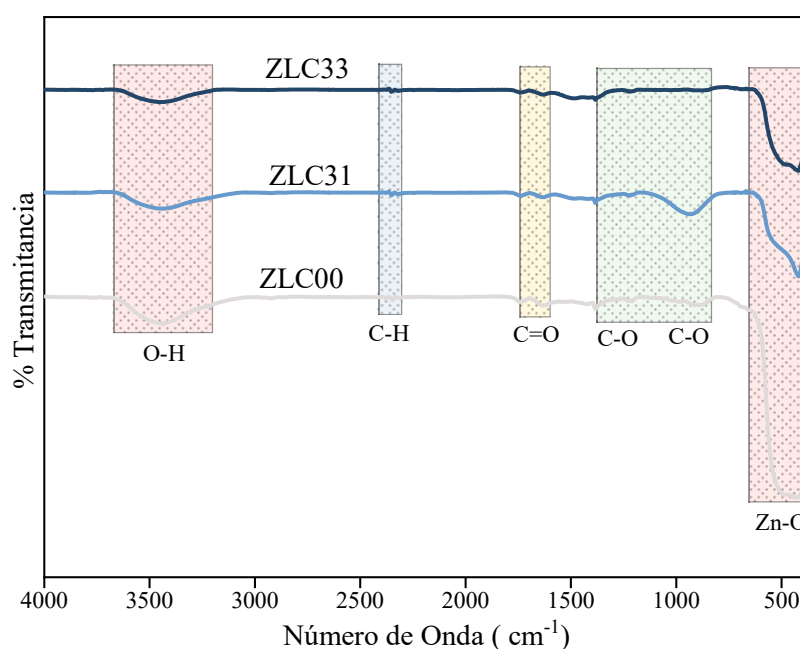
Fonte: autora,2024.

Nos espectros Raman da **Figura 4**, é possível observar três picos que surgem em 538 , 1152 e 583 cm^{-1} (para a amostra ZLC00), que pertencem aos modos de vibração óptica

longitudinal $A_1(\text{LO})$ e $2A_1(\text{LO})$ e $E_1(\text{LO})$, respectivamente. De acordo com a literatura, os modos $A_1(\text{LO})$ e $E_1(\text{LO})$ estão ligados a vacâncias de oxigênio, vacâncias de zinco e defeitos de zinco intersticiais, resultantes da síntese ou adição de dopantes [83,84,87]. Além disso, o modo $E_1(\text{LO})$ desloca-se para números de onda menores (577 e 575 cm^{-1} para as amostras ZLC31 e ZLC33, respectivamente), o que valida a substituição parcial de Zn^{2+} por cátions La^{3+} e Cu^{2+} na estrutura do ZnO e a desordem atômica.

Por outro lado, medições de FTIR também foram realizadas para o composto $\text{Zn}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Cu}_y\text{O}$, com o objetivo de certificar a adição do dopante na estrutura do ZnO e explorar os grupos funcionais exibidos na **Figura 5**.

Figura 5. Espectros FTIR extraídos do fotocatalisador $\text{Zn}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Cu}_y\text{O}$ ($x; y$) = (0.00; 0.00), (0.03; 0.01), (0.03; 0.03).



Fonte: autora, 2024.

A inspeção geral dos espectros não sugeriu diferenças significativas após a adição do dopante, apresentando perfis similares, exceto para a região de $750\text{--}370\text{ cm}^{-1}$. A banda larga que surge entre 3682 e 3026 cm^{-1} corresponde ao modo de estiramento O–H, devido à presença de grupos hidroxila. A região entre 2396 e 2215 cm^{-1} é atribuída à vibração de estiramento C–H [80,88]. Além disso, as vibrações de estiramento simétricas e assimétricas dos grupos funcionais C=O e C–O podem ser identificadas nas regiões entre $1780\text{--}1560\text{ cm}^{-1}$ e $1388\text{--}1050$

cm^{-1} , respectivamente [89]. As frequências mais importantes estão entre 750 e 370 cm^{-1} , que correspondem aos modos de estiramento e ao modo de vibração de estiramento Zn–O.

Os modos de estiramento confirmam a estrutura de wurtzita do ZnO e os modos de vibração de estiramento sugerem a coordenação tetraédrica dos íons na rede do ZnO [90]. Para essa região, é possível notar uma mudança de perfil nas amostras codopadas (ZLC31 e ZLC33), em comparação com a amostra não dopada (ZLC00). Essa variação de perfil para as bandas de absorção de estiramento confirma a substituição parcial dos íons Zn^{2+} pelos íons La^{3+} e Cu^{2+} na estrutura hexagonal, bem como o aumento no comprimento da ligação Zn–O, calculado a partir dos padrões de difração de raios X (XRD).

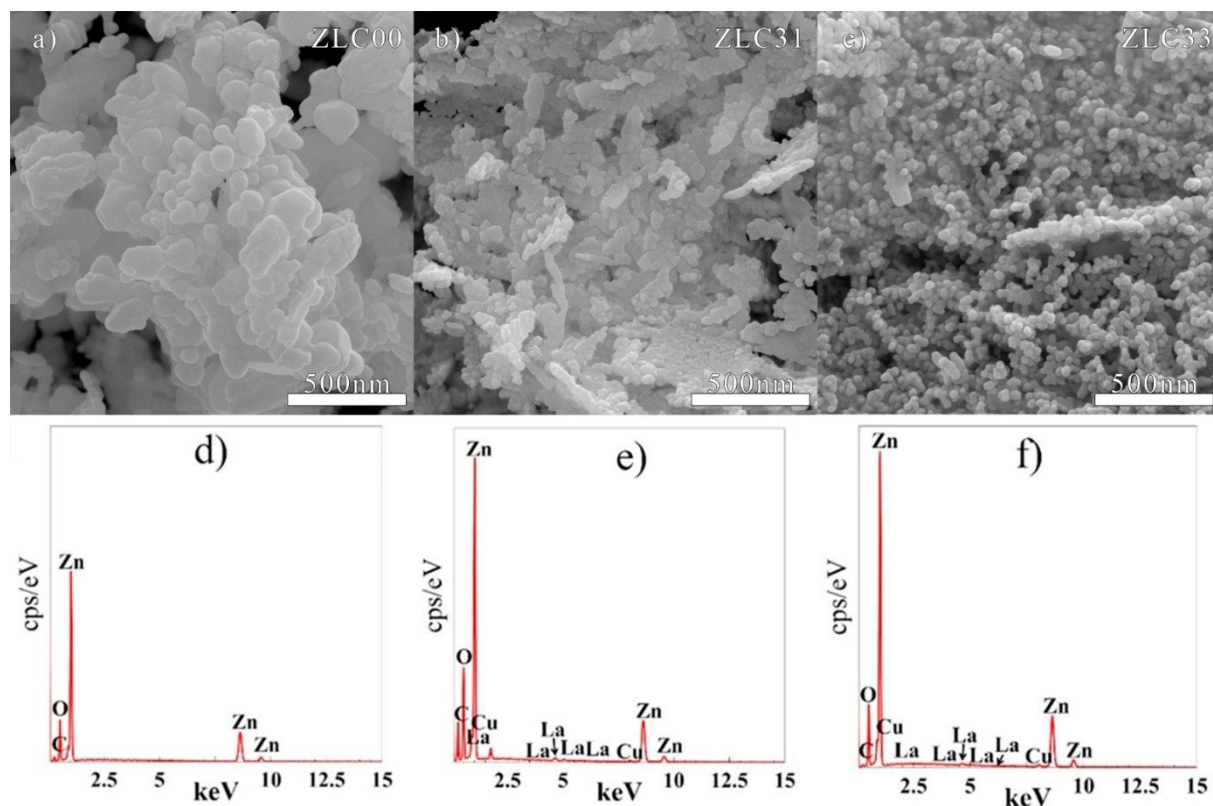
3.1.2 Investigação Morfológica e Textural do fotocatalisador $\text{Zn}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Cu}_y\text{O}$, $(x; y) = (0.00; 0.00), (0.03; 0.01), (0.03; 0.03)$.

A morfologia dos compostos de ZnO pode ser afetada de forma eficaz pelo método de síntese e pelos parâmetros de síntese, como pH, temperatura e precursores utilizados [91–95]. Para os compostos investigados, a análise morfológica e semiquantitativa dos elementos que compõem a estrutura foi realizada usando MEV (microscopia eletrônica de varredura) e EDS (espectroscopia de dispersão de energia), respectivamente, na **Figura 6**.

Na amostra ZLC00 **Figura 6a**, é observada uma morfologia esférica não homogênea, típica de compostos de ZnO obtidos pelo método convencional de coprecipitação. Após a dopagem com 3% de cátions de La^{3+} e 1% de cátions de Cu^{2+} , **Figura 6b**, observa-se uma redução no tamanho das partículas e uma morfologia diferente, com nanopartículas agrupadas e semelhantes a corais. Além disso, na amostra ZLC33, **Figura 6c**, é possível notar nanopartículas esféricas mais organizadas, com aparência e tamanhos homogêneos.

A partir das imagens, duas informações importantes podem ser avaliadas. Primeiramente, há uma diminuição no tamanho médio das partículas após a inserção dos cátions dopantes, o que concorda com as variações no tamanho médio dos cristalitos, calculadas a partir dos padrões de difração de raios X (DRX). Os resultados indicam que, quando os íons La^{3+} e Cu^{2+} são inseridos na estrutura cristalina do ZnO, inibindo o crescimento dos cristalitos e dos grãos. Isso pode ser devido ao estresse causado pelas diferentes características, como estado de valência, eletronegatividade e raios iônicos, entre os cátions dopantes e o Zn, que predomina na rede do ZnO. Em segundo lugar, os resultados confirmam o papel significativo dos dopantes na modificação da morfologia e da organização do ZnO.

Figura 6. Imagens MEV (a-c) e espectros EDS (d-f) para o fotocatalisador $\text{Zn}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Cu}_y\text{O}$ ($x; y$) = (0.00; 0.00), (0.03; 0.01), (0.03; 0.03) sintetizados pelo método de coprecipitação.



Fonte: autora,2024.

Como as nanoestruturas de ZnO são polarizadas devido às diferenças relativas na eletronegatividade entre os cátions de Zn, O, La e Cu, e como o tetraedro de ZnO apresenta um momento de dipolo elétrico, espera-se que novas interações dipolo-dipolo surjam na estrutura cristalina, o que facilitará a organização das partículas em diversas formas [96,97].

Por outro lado, para todas as amostras, os espectros de EDS mostram picos referentes aos elementos Zn e O, confirmando a formação da estrutura cristalina de ZnO (**Figura 6d-f**). Para as amostras codopadas, também foram identificados picos referentes a La e Cu, o que prova a inserção desses cátions na estrutura hexagonal.

A influência da substituição parcial dos cátions Zn^{2+} por La^{3+} e Cu^{2+} na área de superfície, no volume dos poros e no volume e diâmetro dos poros foi investigada a partir de isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto e utilizando Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Barrett-Joyner Halenda (BJH). A **Tabela 2** resume as características texturais do composto $\text{Zn}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Cu}_y\text{O}$.

Tabela 2. Parâmetros texturais obtidos para o fotocatalisador $\text{Zn}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Cu}_y\text{O}$ ($x; y$) = (0.00; 0.00), (0.03; 0.01), (0.03; 0.03).

Amostra	Área de superfície específica (m^2/g)	Volume de Poro ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$) ^c	Diâmetro médio de Poro (nm) ^c
ZLC00	23,5	0,033	2,898
ZLC31	58,7	0,087	2,771
ZLC33	34,6	0,048	2,769

Fonte: autora,2024.

Os resultados indicam um aumento da área superficial, do volume dos poros e uma diminuição do diâmetro dos poros, para as amostras ZLC31 e ZLC33, quando comparadas com a amostra ZLC00. Os resultados são significativos, uma vez que certificam o impacto do dopante nas propriedades texturais dos sistemas à base de ZnO. Para além disso, os resultados concordam com a análise de DRX, onde uma diminuição do tamanho médio das partículas e dos cristalitos, após a dopagem com La^{3+} e Cu^{2+} . Espera-se que estas alterações possam influenciar a atividade fotocatalítica dos materiais estudados.

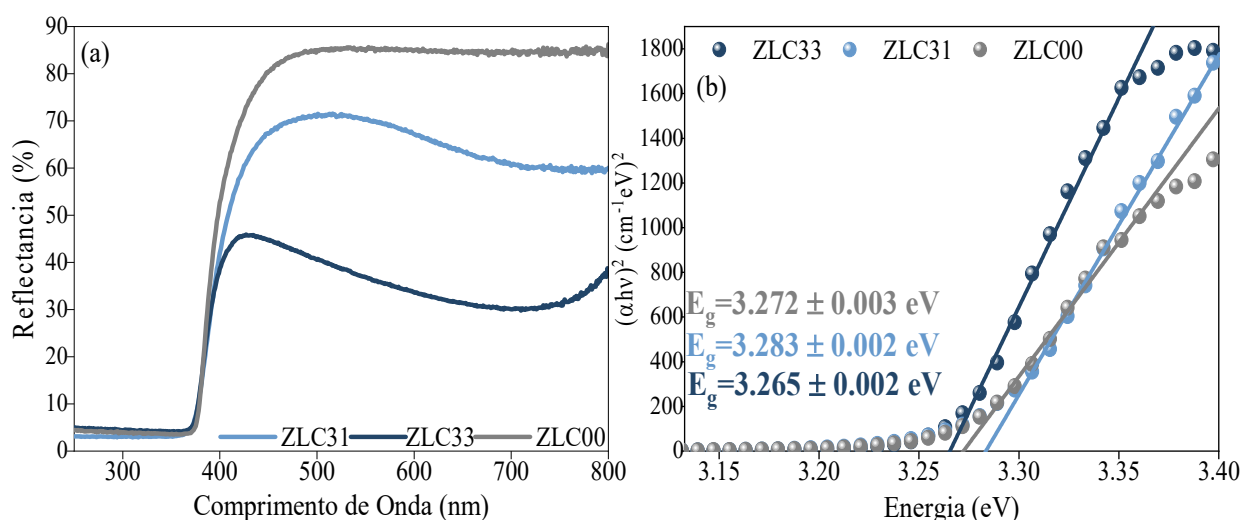
3.1.3 Estudo das propriedades ópticas do fotocatalisador $\text{Zn}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Cu}_y\text{O}$ ($x; y$) = (0.00; 0.00), (0.03; 0.01), (0.03; 0.03).

Os espectros de reflectância difusa dos pós sintetizados são apresentados na **Figura 7^a**. Pode observar-se que a amostra de ZnO puro (ZLC00) tem a reflectância mais elevada na região do visível, enquanto que a reflectância diminui com a inserção de La^{3+} e Cu^{2+} na rede de ZnO, com a amostra ZLC33 a apresentar o valor mais baixo. A relação de Tauc é utilizada para determinar o intervalo de banda ótica da transição direta [97,98].

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

Onde K é uma constante, E_g é o *band gap* ótico do material. O gráfico de Tauc é utilizado para calcular o *band gap* das nanopartículas de ZnO puras e codopadas, pode-se observar na **Figura 7b**.

Figura 7. a) Espectros de reflectância difusa e b) Energia de *band gap* para o fotocatalisador $Zn_{1-x-y}La_xCu_yO$, $(x; y) = (0.00; 0.00), (0.03; 0.01), (0.03; 0.03)$.



Fonte: autora,2024.

Como já foi referido, a inserção de La^{3+} e Cu^{2+} aumenta o intervalo de energia porque são produzidos portadores de carga adicionais[99]. De acordo com os resultados de DRX na **Tabela 1**, verifica-se uma diminuição notável do tamanho do cristalito com a codopagem, medida que o tamanho das partículas diminui, os níveis de energia são discretos e, eventualmente, a energia de gap aumenta. Este efeito é causado pela degenerescência da energia de transição nas nanopartículas relativamente à banda de condução do campo parcial. O desvio azul de E_g pode então ser explicado em termos de confinamento quântico, distorção da rede do hospedeiro e geração de defeitos[76,100].

Os valores estimados de E_g para as amostras ZLC00, ZLC31 e ZLC33 são 3,265, 3,283 e 3,272 eV, respectivamente. Além disso, após a dopagem, os valores de bandgap aumentam porque a substituição dos cátions Zn^{2+} por La^{3+} na estrutura cristalina do ZnO introduz um elétron extra na banda de condução, aumentando a concentração de portadores de carga [101]. Consequentemente, o *band gap* dos nanopós será aumentado devido ao efeito de preenchimento

da banda e ao efeito Burstein-Moss[102]. Este fenômeno está associado à fusão do nível de Fermi de condução com o aumento da concentração de portadores [103].

A energia de Urbach (E_U) pode ser utilizada para avaliar o impacto dos defeitos da rede na estrutura de banda. A Energia de Urbach, também conhecida como cauda de Urbach, está relacionada com os estados de energia que se formam na energia proibida devido a defeitos localizados no material. Estes defeitos fazem com que o valor do intervalo de energia diminua. A energia de Urbach (E_U) pode ser determinada a partir de uma equação que correlaciona as caudas de banda dos estados localizados com perturbações microestruturais da rede e defeitos cristalinos (Equação 7) [104–106] :

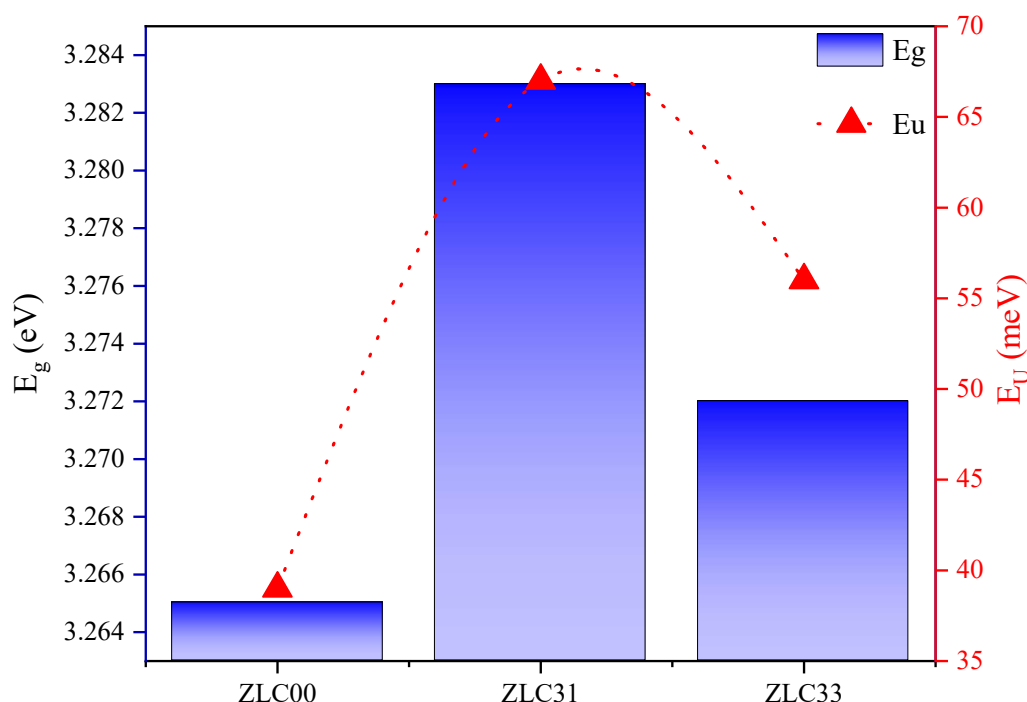
$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (7)$$

A **Figura 8** apresenta os valores da energia de Urbach (linha) e a Energia de *band gap* (barra) onde a energia de Urbach é calculada a partir do declive inverso da parte linear do gráfico $\ln(F(R))$ versus $h\nu$ logo abaixo do intervalo de banda. A substituição dos íons La^{3+} e Cu^{2+} no ZnO sugere um aumento da desordem estrutural e a influência dos defeitos nos estados de *band gap* localizados [107] . Além disso, a tensão e a deformação em nano partículas de ZnO codopadas conduzem a um tamanho de cristalito menor e aumento da desordem estrutural, perturbando a densidade de estados [108]. A partir dos resultados, a correlação entre os valores de E_U e os parâmetros DRX (tamanho dos cristalitos) é excelente (ver Tabela 1)

Para além das vacâncias de zinco, que podem ter origem da inserção do dopante ou pelas condições e parâmetros de síntese, outros defeitos, como , ou vacâncias de oxigênio (V_0). Também podem surgir vacâncias de oxigênio simplesmente ionizados (V_0^+) e duplamente ionizados (V_0^{++}) , que, quando inseridos dopantes como o La^{3+} podem surgir na estrutura cristalina do ZnO devido a introdução de elétrons extras no sistema, o que favorece a ionização destas vacâncias [109].

Para avaliar os defeitos na estrutura hexagonal do ZnO, foi efetuada a deconvolução dos espectros de fotoluminescência para todas as amostras, antes e após a inserção dos cátions La^{3+} e Cu^{2+} na **Figura. 9a-c**. Os espectros de FL mostram duas regiões representativas: o pico UV característico da emissão de banda próxima (NBE), e a emissão na região do visível, característica de transições eletrônicas múltiplas e defeitos intrínsecos [110,111] .

Figura 8. Relação entre os valores de E_g e E_U para o fotocatalisador $Zn_{1-x-y}La_xCu_yO$ ($x; y$) = (0.00; 0.00), (0.03; 0.01), (0.03; 0.03).



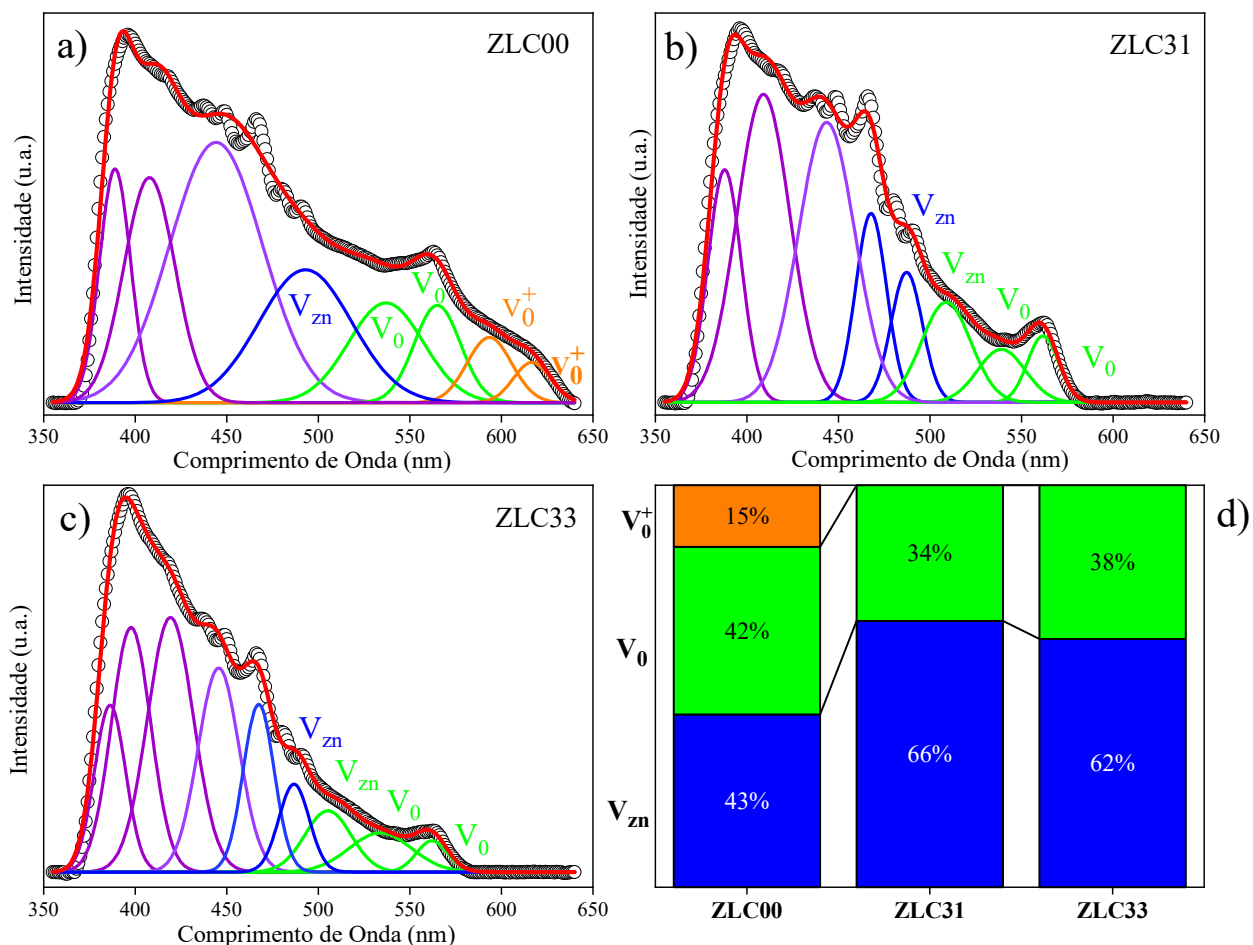
Fonte: autora, 2024.

Os picos de NBE para as amostras ZLC00, ZLC31 e ZLC33 foram observados em 389,0 nm, 387,8 nm, e 386,2 nm, respectivamente. Estes picos correspondem a valores de intervalo de banda de 3,188 eV, 3,198 eV e 3,211 eV, respectivamente, como mostra a **Tabela 3**. É de salientar que os valores do intervalo de banda obtidos a partir da FL são mais baixos do que os obtidos a partir de medições UV-Vis e seguem a tendência de deslocação para o azul observada no estudo de UV-Vis. Este comportamento é atribuído à inclusão do dopante na rede de ZnO. Além disso, os picos de emissão destacados na região visível correspondem a defeitos intrínsecos e superficiais, que se alteram com a presença de cátions dopantes [112]. A partir da deconvolução dos espectros FL (ajuste Gaussiano), na gama de medição, os defeitos predominantes foram quantificados. Para todas as amostras, há uma predominância de defeitos associados a vacâncias de zinco (V_{zn}), que se encontram na região entre 470 e 520 nm [98,112,113].

Nota-se que as amostras ZCL31 (66%) e ZCL33 (62%) têm uma maior porcentagem de V_{zn} do que a amostra ZCL00 (43%). Este resultado está fortemente relacionado com a substituição parcial dos cátions Zn^{2+} por La^{3+} e Cu^{2+} na estrutura do ZnO. Uma vez que os cátions La^{3+} têm um estado de oxidação diferente do dos cátions Zn^{2+} , espera-se que surjam

mais vagas de zinco na estrutura para que ocorra a compensação de cargas. Por outro lado, a região entre 520 e 570 nm (emissão verde) está associada à densidade de oxigênio neutro e à densidade de defeitos [114,115].

Figura 9 - Espectros PL deconvoluídos do composto $\text{Zn}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Cu}_y\text{O}$, a) ZLC00, b) ZLC31, c) ZLC33 e d) porcentagem de defeitos relativos.



Fonte: autora,2024.

A emissão verde corresponde também à transição do elétron fotogerado para para novos níveis de energia ou estados de defeito localizados entre a banda de condução e a banda de valência [116–119]. Como observado, para a amostra ZLC31 houve uma redução dos defeitos V_0 , se comparada com as amostras ZLC00 e ZLC33. Este fenômeno ocorre provavelmente porque os cátions La^{3+} reduzem estes defeitos. Como o raio iônico e o estado de oxidação dos íons de La^{3+} são superiores aos dos íons de Zn^{2+} , serão gerados mais defeitos V_{zn} e menos defeitos V_0 para este composto.

Para a amostra ZLC33, os defeitos V_0 apresentam um valor intermédio entre as amostras ZLC00 e ZLC31, ou seja, porque os cátions Cu^{2+} têm características mais próximas dos cátions Zn^{2+} (raio iônico e estado de oxidação). Finalmente, para a amostra ZLC00, foi identificado um defeito associado a vacâncias de oxigênio simplesmente ionizadas (15%). Este defeito intrínseco não foi observado para as amostras ZLC31 e ZLC33, o que pode estar associado à inclusão de La^{3+} e Cu^{2+} na rede de ZnO , uma vez que as amostras são sintetizadas em condições semelhantes. Nesse caso, os cátions dopantes atuam como atenuadores desses defeitos, provavelmente por ocuparem essas posições dentro da rede hexagonal.

Tabela 3. Valores de energia do intervalo de bandas estimados a partir dos espectros de reflectância UV-vis e FL para o fotocatalisador.

Amostras	UV-Vis	Fotoluminescência	
	E_g (eV)	Pico NBE (nm)	E_g (eV)
ZLC00	$3,265 \pm 0,002$	$389,0 \pm 0,6$	$3,188 \pm 0,005$
ZLC31	$3,283 \pm 0,002$	$387,8 \pm 0,7$	$3,198 \pm 0,006$
ZLC33	$3,272 \pm 0,003$	$386,2 \pm 0,5$	$3,211 \pm 0,004$

Fonte: autora, 2024.

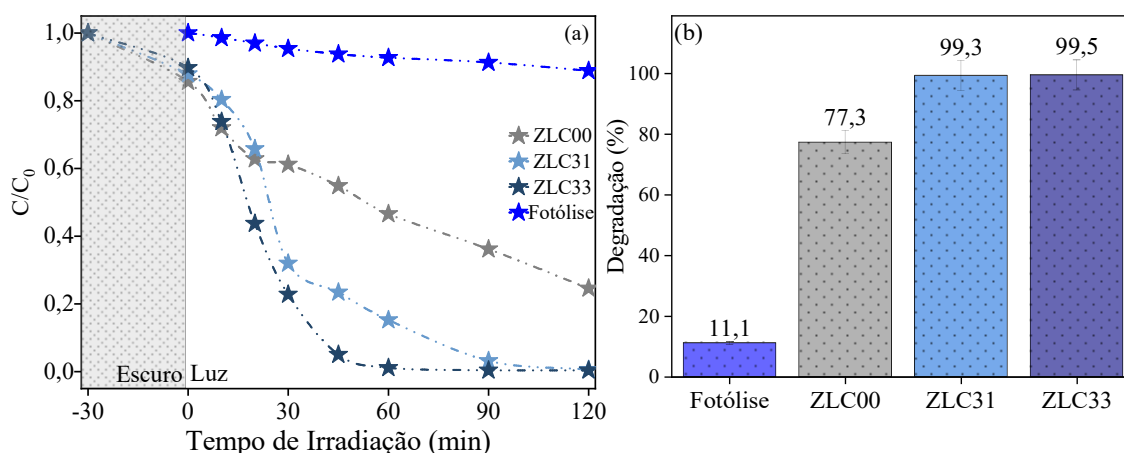
3.2 Performance Fotocatalítica do Composto $\text{Zn}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Cu}_y\text{O}$ ($x; y$) = (0.00; 0.00), (0.03; 0.01), (0.03; 0.03) para a descoloração do Azul de Metileno

Uma análise comparativa da atividade fotocatalítica para as amostras ZLC00, ZLC31 e ZLC33 foi efetuada neste trabalho. A capacidade de remoção do corante AM em função do tempo de irradiação é mostrada a partir da variação do rácio C/C_0 (**Figura. 10a**), considerando o máximo a 664 nm. Irradiando as amostras com uma fonte de UV, observou-se que a razão C/C_0 se aproxima de zero após 120 min de exposição à luz, especificamente para as amostras

ZLC31 e ZLC33. Como observado na **Figura 10b**, a taxa de degradação de 77,3, 99,3 e 99,5% foi alcançada no ensaio para as amostras ZLC00, ZLC31 e ZLC33, respectivamente.

A fotólise do corante AM também foi efetuada, tendo sido observada uma taxa de degradação de ~ 11,1%. A partir dos resultados, é evidente que a inserção dos cátions La e Cu na estrutura cristalina do ZnO contribuiu para o aumento da atividade fotocatalítica deste óxido. Com base na taxa de degradação, a eficiência fotocatalítica das amostras codopadas foi cerca de 1,28 vezes superior quando comparada com o desempenho fotocatalítico das amostras não dopadas. O processo de dopagem e codopagem do ZnO para remover contaminantes recalcitrantes através da fotocatalise têm sido relatados na literatura[120–122].

Figura 10 - a) Atividade fotocatalítica das amostras ZLC00, ZLC31, e ZLC33 e fotólise sob irradiação UV. a) C/C_0 em função do tempo de irradiação, e b) Taxa do percentual de degradação.



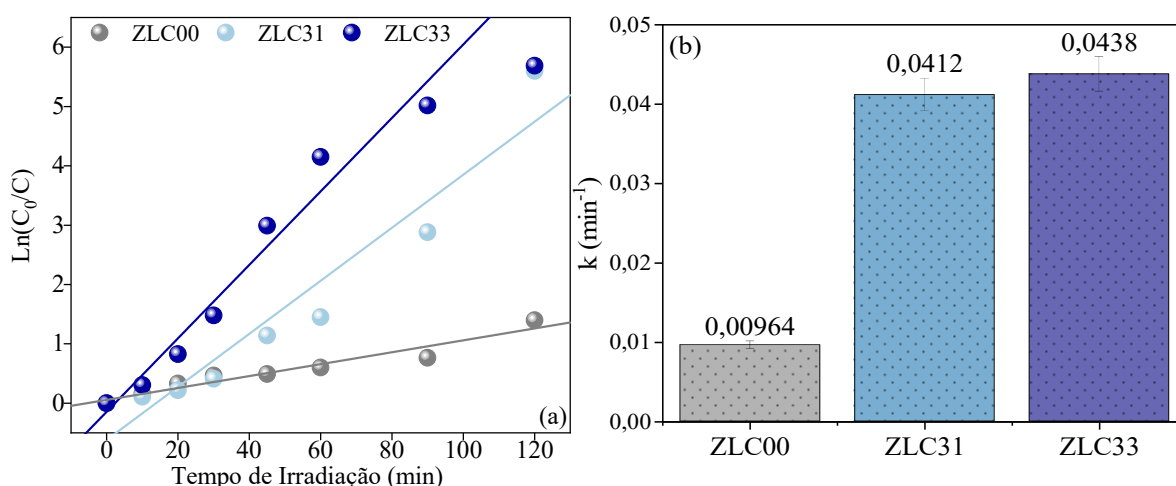
Fonte: autora,2024.

Suwanboon et al.[123] observaram a contribuição de La-ZnO em diferentes concentrações de dopante para a remoção do corante AM. Segundo os autores, a maior taxa de degradação de AM foi de ~ 80,0%. Da mesma forma, Nguyen et al. [124] sintetizaram materiais de ZnO dopados com La para fotocatalise de corantes e observaram uma capacidade de remoção máxima de ~ 86,0% após 150 min sob luz visível. González-Crisóstomo et al. [125] observaram que a taxa de degradação do corante Laranja de Metila por nanopartículas de La ZnO (em condições otimizadas) foi inferior a 80,0%. Utilizando ZnO dopado com Cu foi observada uma taxa de degradação próxima de 100% por Kadam et al. [126] para o Laranja de metila em 180 minutos sob UV e por George[127] para o azul de metileno em 240 min sob irradiação

solar. Todos os estudos mostraram que a adição de dopagem catiónica ao ZnO puro aumentou a atividade fotocatalítica.

Na **Figura 11a**, é possível observar o gráfico $\ln(C_0/C)$ e na **Figura 11b**, a constante de velocidade (k), que foi determinada para cada amostra, cujos valores foram $9,64 \times 10^{-3}$ ($R^2 = 0,9872$), $4,12 \times 10^{-2}$ ($R^2 = 0,9757$), e $4,38 \times 10^{-2}$ ($R^2 = 0,9672$) min^{-1} quando ZLC00, ZLC31 e ZLC33, respetivamente, foram utilizados como fotocatalisadores. A partir destes resultados, foi evidente que a constante de velocidade aumentou com a presença de catiões dopantes, indicando que a codopagem de ZnO com os cations La^{3+} e Cu^{2+} foi benéfica para a remoção do poluente AM nas condições investigadas.

Figura 11 -a) Gráficos de $\ln(C/C_0)$ versus tempo de irradiação (t) em diferentes sistemas fotocatalíticos investigados para a remoção de AM sob irradiação UV e b) constante de velocidade k para as amostras ZLC00, ZLC31 e ZLC33.



Fonte: autora, 2024.

A degradação do AM por vários materiais sintetizados foi modelada usando o modelo matemático cinético de pseudo-primeira ordem que descreve os processos de fotocatalise [128].

$$\ln(C_0/C) = kt \quad (8)$$

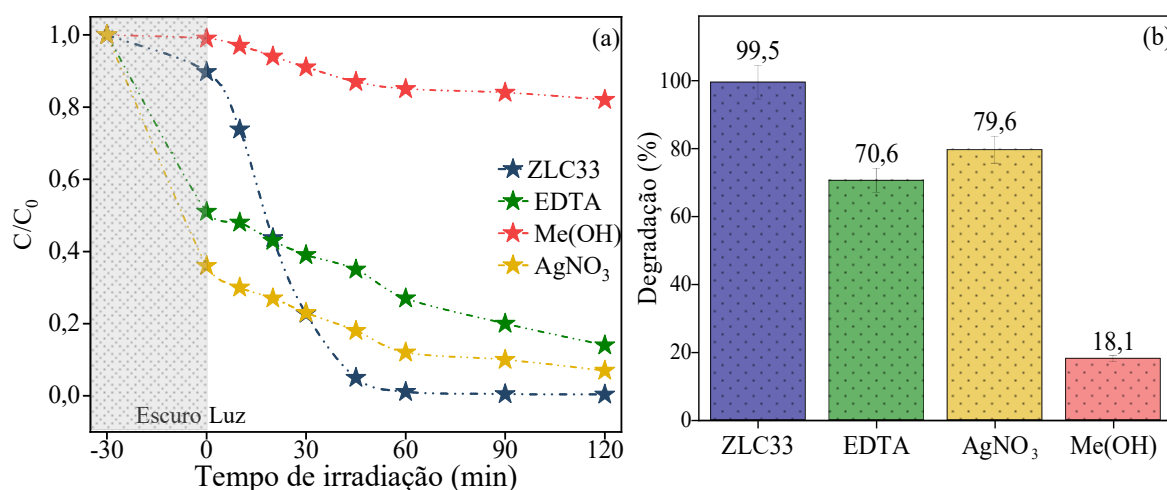
Além disso, os valores estão em boa concordância com os dados apresentados na **Figura 9**. Comparando os valores encontrados para as amostras ZLC31 e ZLC33, observou-se que o aumento da concentração de Cu^{2+} favoreceu o processo fotocatalítico, aumentando a velocidade de degradação dos poluentes. Neste caso, os cátions dopantes atuaram como mediadores dos electrões fotogerados, induzindo a formação de uma maior quantidade de espécies reativas de

oxigênio, como os radicais hidroxilas, resultando numa melhoria considerável da atividade fotocatalítica dos materiais dopados em comparação com a amostra de ZnO pura[74,129].

3.2.1 Possível mecanismo de degradação do Azul de Metileno

As espécies envolvidas na atividade fotocatalítica da amostra ZLC33 foram avaliadas através de testes de inibição utilizando o AgNO_3 , EDTA, e Álcool Metílico (CH_3OH , denominado MeOH) como reagentes. Estas substâncias são conhecidas por suprimir elétrons, buracos e radicais $\text{OH}^\cdot$, respectivamente. Em comparação com a fotocatalise original, os ensaios realizados na presença de agentes sequestrantes indicaram que a relação C/C_0 foi mais afetada quando MeOH foi adicionado ao meio de reação. A taxa de degradação foi determinada para cada caso, e os valores foram 18,1, 70,6 e 79,6% utilizando MeOH, EDTA e AgNO_3 , respectivamente (**Figura. 12**).

Figura 12. a) Razão C/C_0 dos testes de inibidores da degradação fotocatalítica do corante AM para a amostra ZLC33 e b) valores do percentual de degradação (%).



Fonte: autora, 2024.

Neste caso, a diminuição acentuada da taxa de degradação utilizando metanol sugere que os radicais $\text{OH}^\cdot$ são importantes na degradação do AM para o fotocatalisador ZLC33. De acordo com os resultados, a contribuição das espécies na atividade fotocatalítica da amostra ZLC33 segue a ordem: $\text{OH}^\cdot > h^+ > e^-$. O mecanismo de fotocatalise do ZnO através dos radicais $\text{OH}^\cdot$ está bem estabelecido na literatura. Basicamente, a partir da absorção de um fóton de

energia pelo semiconductor, os elétrons migram da banda de valência para a banda de condução, formando-se o par elétron/buraco (e^-/h^+). Uma vez formadas estas espécies, ocorrem diferentes reações na superfície do semiconductor. Por exemplo, os buracos na banda de valência reagem com moléculas de água adsorvidas, formando os radicais $OH^\bullet$ [130,131].

Por outro lado, na banda de condução, os elétrons reagem com o oxigênio adsorvido, formando ânion superóxido. A partir disto, a reação prossegue para formar peróxido de hidrogênio, que se decompõe para gerar outros radicais $OH^\bullet$ [132–135]. O radical hidroxila formado ataca primeiro a estrutura do AM, causando a degradação deste contaminante, Euqõe (9-13):



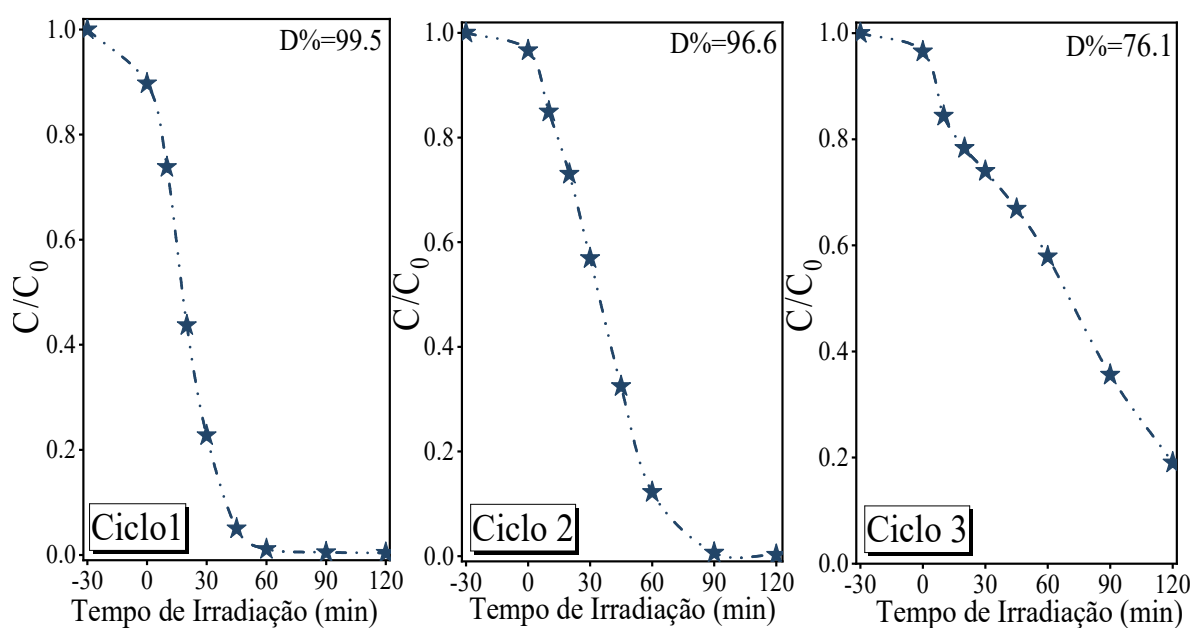
3.2.2 Reusabilidade e reciclabilidade

A possibilidade de reutilização da amostra ZLC33 também foi investigada através das suas experiências de reciclados, e os resultados são apresentados na **Figura 13**. Para cada ciclo do teste de reutilização, foi utilizada uma nova solução com a concentração inicial de corante foi utilizada. O catalisador foi utilizado durante três ciclos consecutivos. Após cada ciclo, os sólidos foram separados por centrifugação, lavados e secos antes de serem reutilizados para uma nova solução de corante.

Os testes de reuso foram efetuados nas mesmas condições que os ensaios de fototálise, utilizando 5 mg L^{-1} de catalisador, 10 mg L^{-1} de solução de corante e 120 minutos de irradiação UV. A capacidade do ZCL33 para remover o AM foi mantida em três ciclos consecutivos de reciclagem. A taxa de degradação alcançada na segunda e terceira reutilizações foi de 96,6 e 76,1%, respetivamente. A diminuição da taxa de degradação observada no terceiro ciclo de repetição pode dever-se ao processo de perda de massa durante a recuperação do fotocatalisador. É também possível que os fotoprodutos intermédiares adsorvidos na superfície

do material possam cobrir os sítios ativos, dificultando a interação com o substrato. A estabilidade dos fotocatalisadores está relacionada com a capacidade de manter o seu desempenho fotocatalítico em testes de reutilização [131,133–136].

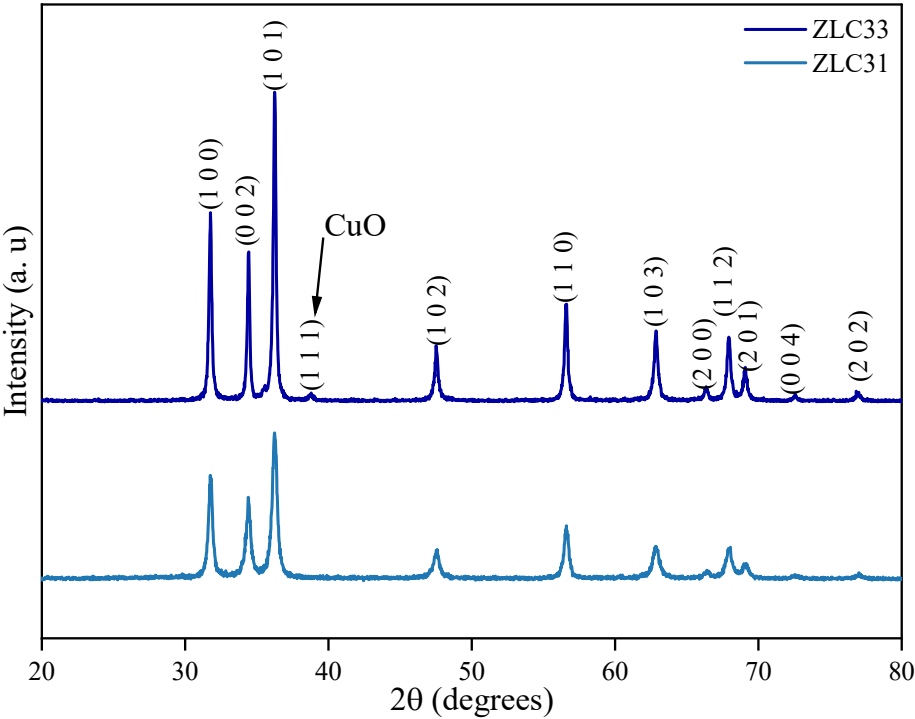
Figura 13. Reutilização do fotocatalisador da amostra ZLC33 sob irradiação UV em três ciclos consecutivos.



Fonte: autora, 2024

Com base nos resultados dos testes de reuso, é evidente que o material mostra uma estabilidade satisfatória após ser irradiado e utilizado para remover o poluente. Por fim, o estudo de DRX após o teste fotocatalítico exibido na **Figura 14**, mostrou que a estrutura cristalina dos compostos permaneceu intacta, com picos de difração de ZnO correspondentes aos planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) e (202), os quais foram verificados pela base de dados cristalográfica (Código de Referência: 01-079-0206).

Figura 14 - Padrões de DRX das amostras ZLC31 e ZCL33 após teste fotocatalítico.



Fonte: autora,2024.

4 CONCLUSÕES

Síntese bem-sucedida do composto $\text{Zn}_{1-x}\text{La}_x\text{Cu}_y\text{O}$:

- O composto foi satisfatoriamente sintetizado pelo método de coprecipitação, demonstrando que a técnica é eficiente para incorporar os dopantes La^{3+} e Cu^{2+} na matriz de ZnO . Esse resultado comprova a viabilidade do método de síntese e a possibilidade de controle sobre a incorporação dos dopantes, o que é essencial para ajustes finos das propriedades do material.

Efeitos estruturais confirmados por técnicas analíticas:

- A substituição dos cátions Zn^{2+} por La^{3+} e Cu^{2+} foi confirmada por DRX, Raman e FTIR, evidenciando alterações estruturais relacionadas aos dopantes. As alterações estruturais influenciam diretamente as propriedades funcionais do material, como o desempenho fotocatalítico, e demonstram a eficácia dos dopantes em modificar a rede cristalina.

Relação das variações estruturais com parâmetros atômicos e eletrônicos:

- As mudanças nas propriedades estruturais foram associadas à diferença entre os raios iônicos dos dopantes e o Zn^{2+} , bem como ao estado de oxidação do La^{3+} . Essa análise proporciona uma compreensão detalhada dos mecanismos que governam a modificação estrutural, facilitando o design de novos materiais.

Alterações nas propriedades texturais e morfológicas:

- As amostras codopadas apresentaram maior área de superfície, maior volume de poros e menor diâmetro dos poros. Essas características são altamente desejáveis para aplicações fotocatalíticas, pois aumentam a interação entre o material e os contaminantes na solução.

Impacto nos parâmetros ópticos (gap de energia e energia de Urbach)

- A dopagem com La^{3+} e Cu^{2+} alterou significativamente o gap de energia e a energia de Urbach, influenciados por desordem atômica, tensão e estresse na rede cristalina. Essas modificações ampliam a capacidade de absorção de luz visível, aumentando a eficiência fotocatalítica do material.

Defeitos estruturais predominantes nas amostras codopadas:

- A deconvolução dos espectros de fotoluminescência (FL) revelou que as vacâncias de zinco (V_{Zn}) são os defeitos predominantes nas amostras codopadas ZCL31 (66%) e ZCL33 (62%), em comparação com a amostra não dopada ZCL00 (43%). Esses defeitos atuam como centros ativos para a geração de espécies reativas, contribuindo para o aumento da eficiência fotocatalítica.

Aumento significativo na atividade fotocatalítica:

- As amostras codopadas apresentaram eficiência de degradação fotocatalítica superior: 77,3% para ZLC00, 99,3% para ZLC31 e 99,5% para ZLC33, com as codopadas sendo 1,28 vezes mais eficientes que a não dopada. Esse resultado demonstra o potencial do material para aplicações ambientais, especialmente na remediação de poluentes.

Contribuição relativa das espécies reativas na fotocatalítica:

- Para a amostra ZLC33, os radicais $\bullet OH$ foram os principais responsáveis pela atividade fotocatalítica, seguidos pelos buracos (h^+) e pelos elétrons (e^-). Esse entendimento fornece insights para o desenvolvimento de estratégias de otimização do processo fotocatalítico.

Estabilidade e reusabilidade do material fotocatalítico:

- A amostra ZLC33 apresentou taxas de degradação de 96,6% e 76,1% na segunda e terceira reutilização, respectivamente. Além disso, o DRX pós-teste confirmou que a estrutura cristalina permaneceu intacta. A estabilidade estrutural e a eficiência de reuso são fatores críticos para aplicações práticas e sustentáveis.

4.1 Perspectivas

Os objetivos deste estudo incluíram a síntese e caracterização do composto $Zn_{1-x-y}La_xCu_yO$ ($x = 0,00, 0,01$ 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 e explorar o potencial dos sistemas estudados, propomos as seguintes perspectivas:

- Explorar novas concentrações de dopantes:

Sintetizar o sistema $\text{Zn}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Cu}_y\text{O}$ com diferentes proporções de La^{3+} e Cu^{2+} para avaliar os efeitos dos dopantes nas propriedades estruturais, ópticas, morfológicas e fotocatalíticas. Alterar as concentrações de dopantes pode otimizar as propriedades do material e ampliar a eficiência fotocatalítica em diferentes condições.

- Adoção de técnicas avançadas de caracterização

Implementar o uso de novas técnicas de caracterização, como microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), para investigar, com mais detalhes, a influência dos dopantes e parâmetros de síntese nas propriedades dos compostos sintetizados. Essas técnicas permitem uma análise mais aprofundada dos mecanismos eletrônicos e das interações dopante-matriz, auxiliando no aprimoramento do desempenho do material.

- Estudo do efeito da temperatura de calcinação

Investigar o impacto de diferentes temperaturas de calcinação nas propriedades estruturais, ópticas, morfológicas e na atividade fotocatalítica do composto $\text{Zn}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Cu}_y\text{O}$. A temperatura de calcinação pode influenciar diretamente a cristalinidade, o tamanho de grão e a geração de defeitos no material, fatores críticos para aplicações fotocatalíticas.

- Avaliação do desempenho na degradação de fármacos emergentes

Investigar a aplicação do composto $\text{Zn}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Cu}_y\text{O}$ na degradação fotocatalítica de fármacos de difícil remoção, como antibióticos (ciprofloxacino, tetraciclina) e anti-inflamatórios (diclofenaco). A presença de fármacos em corpos hídricos representa uma ameaça significativa ao meio ambiente e à saúde pública. Demonstrar a eficiência do material na degradação desses compostos pode ampliar suas aplicações práticas e atrair interesse industrial e acadêmico.

- Estudo da estabilidade e reuso do material

Realizar testes de estabilidade e reusabilidade em ciclos prolongados para avaliar o desempenho do material em condições reais de operação. A durabilidade e a sustentabilidade do composto são fatores essenciais para a viabilidade de sua aplicação em escala industrial.

- Desenvolvimento de sistemas híbridos

Explorar a combinação do $\text{Zn}_{1-x-y}\text{La}_x\text{Cu}_y\text{O}$ com outros materiais, como óxidos metálicos, polímeros naturais ou nanotubos de carbono, para formar compósitos com propriedades sinérgicas. Sistemas híbridos podem apresentar maior eficiência na absorção de luz visível, maior estabilidade e menor taxa de recombinação de pares elétron-buraco.

REFERÊNCIAS

- [1] S. Samsami, M. Mohamadi, M.H. Sarrafzadeh, E.R. Rene, M. Firoozbahr, Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives, *Process Safety and Environmental Protection* 143 (2020) 138–163. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.05.034>.
- [2] X. Wang, J. Jiang, W. Gao, Reviewing textile wastewater produced by industries: characteristics, environmental impacts, and treatment strategies, *Water Science and Technology* 85 (2022) 2076–2096. <https://doi.org/10.2166/wst.2022.088>.
- [3] D. Chen, Y. Cheng, N. Zhou, P. Chen, Y. Wang, K. Li, S. Huo, P. Cheng, P. Peng, R. Zhang, L. Wang, H. Liu, Y. Liu, R. Ruan, Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review, *J Clean Prod* 268 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121725>.
- [4] Rania. Al-Tohamya, Alia. Sameh S, Lic. Fanghua, Okashad. Kamal M, Mahmoudb. Yehia A.-G, Elsamahya. Tamer, Jiaoa. Haixin, Fua. Yinyi, Suna. Jianzhong, A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety, *Ecotoxicol Environ Saf* 231 (2022) 113170. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.113160>.
- [5] P.O. Oladoye, T.O. Ajiboye, E.O. Omotola, O.J. Oyewola, Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater, *Results in Engineering* 16 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100678>.
- [6] F. Mashkoor, A. Nasar, Magsorbents: Potential candidates in wastewater treatment technology – A review on the removal of methylene blue dye, *J Magn Magn Mater* 500 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166408>.
- [7] I. Khan, K. Saeed, I. Zekker, B. Zhang, A.H. Hendi, A. Ahmad, S. Ahmad, N. Zada, H. Ahmad, L.A. Shah, T. Shah, I. Khan, Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation, *Water (Switzerland)* 14 (2022). <https://doi.org/10.3390/w14020242>.
- [8] D.B. Miklos, C. Remy, M. Jekel, K.G. Linden, J.E. Drewes, U. Hübner, Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review, *Water Res* 139 (2018) 118–131. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>.

- [9] J. Wang, S. Wang, Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction mechanism, *Chemical Engineering Journal* 401 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126158>.
- [10] A. Saravanan, V.C. Deivayanai, P.S. Kumar, G. Rangasamy, R. V. Hemavathy, T. Harshana, N. Gayathri, K. Alagumalai, A detailed review on advanced oxidation process in treatment of wastewater: Mechanism, challenges and future outlook, *Chemosphere* 308 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136524>.
- [11] J. Qiao, Y. Xiong, Electrochemical oxidation technology: A review of its application in high-efficiency treatment of wastewater containing persistent organic pollutants, *Journal of Water Process Engineering* 44 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102308>.
- [12] T. Su, Z. Wang, K. Zhou, X. Chen, Y. Cheng, G. Zhang, D.W. Wu, S.P. Sun, Advanced treatment of secondary effluent organic matters (EfOM) from an industrial park wastewater treatment plant by Fenton oxidation combining with biological aerated filter, *Science of the Total Environment* 784 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147204>.
- [13] J. Wang, H. Chen, Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: Recent advances and perspective, *Science of the Total Environment* 704 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135249>.
- [14] PHOTOCATALYSIS Principles and Applications, n.d.
- [15] W.S. Koe, J.W. Lee, W.C. Chong, Y.L. Pang, L.C. Sim, An overview of photocatalytic degradation: photocatalysts, mechanisms, and development of photocatalytic membrane, *Environmental Science and Pollution Research* 27 (2020) 2522–2565. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07193-5>.
- [16] D. Chen, Y. Cheng, N. Zhou, P. Chen, Y. Wang, K. Li, S. Huo, P. Cheng, P. Peng, R. Zhang, L. Wang, H. Liu, Y. Liu, R. Ruan, Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review, *J Clean Prod* 268 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121725>.
- [17] S. Goktas, A. Goktas, A comparative study on recent progress in efficient ZnO based nanocomposite and heterojunction photocatalysts: A review, *J Alloys Compd* 863 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158734>.

- [18] F. Aziz, H.M. Abo-Dief, A. zoha Warsi, M.F. Warsi, M. Shahid, T. Ahmad, G.A.M. Mersal, M.M. Ibrahim, Facile synthesis of NiO/ZnO nano-composite by Co-precipitation, characterization and photocatalytic study of colored and colorless organic pollutants by solar irradiation, *Physica B Condens Matter* 640 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2022.413858>.
- [19] 2,3,* , Lanqin Tang 1, Yin Jia 1, Zhishang Zhu 1, Yue Hua 1, Jun Wu 1, 3 Zhigang Zou 2, 3,* and Yong Zhou 2, Effects of Co Doping on the Growth and Photocatalytic Properties of ZnO Particles, *Molecules* 14 (2022) 738–754. <https://doi.org/10.3390/molecules>.
- [20] I. Ahmad, M.S. Akhtar, E. Ahmed, M. Ahmad, Facile synthesis of Pr-doped ZnO photocatalyst using sol–gel method and its visible light photocatalytic activity, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 31 (2020) 1084–1093. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02620-2>.
- [21] R.H. Waghchaure, V.A. Adole, B.S. Jagdale, Photocatalytic degradation of methylene blue, rhodamine B, methyl orange and Eriochrome black T dyes by modified ZnO nanocatalysts: A concise review, *Inorg Chem Commun* 143 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109764>.
- [22] O. Eskikaya, S. Ozdemir, G. Tollu, N. Dizge, R. Ramaraj, A. Manivannan, D. Balakrishnan, Synthesis of two different zinc oxide nanoflowers and comparison of antioxidant and photocatalytic activity, *Chemosphere* 306 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135389>.
- [23] A.D. Faisal, R.A. Ismail, W.K. Khalef, E.T. Salim, Synthesis of ZnO nanorods on a silicon substrate via hydrothermal route for optoelectronic applications, *Opt Quantum Electron* 52 (2020). <https://doi.org/10.1007/s11082-020-02329-1>.
- [24] I. Bouchoucha, M. Ben Salem, A. Othmani, M. Zouaoui, Effect on the structural, optical and electrical properties of Mn-doped ZnO nanobelts synthesized via the hydrothermal method, *Modern Physics Letters B* 34 (2020). <https://doi.org/10.1142/S0217984920501778>.
- [25] Z. Zaidi, S.I. Siddiqui, B. Fatima, S.A. Chaudhry, Synthesis of ZnO nanospheres for water treatment through adsorption and photocatalytic degradation: Modelling and

- process optimization, *Mater Res Bull* 120 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.110584>.
- [26] J.A. Osajima, A.S. Sá, R.P. Feitosa, M.B. Furtini, L.M.C. Honorio, M.G. Fonseca, P. Trigueiro, P. Caregnato, E.R. Triboni, E.C. Silva-Filho, Improved remediation of contaminated water using ZnO systems via chemical treatment: applications, implications and toxicological mitigation, *Sustain Water Resour Manag* 9 (2023).
<https://doi.org/10.1007/s40899-023-00818-1>.
- [27] P. Peerakiatkhajohn, T. Butburee, J.H. Sul, S. Thaweesak, J.H. Yun, Efficient and rapid photocatalytic degradation of methyl orange dye using al/zno nanoparticles, *Nanomaterials* 11 (2021). <https://doi.org/10.3390/nano11041059>.
- [28] P. Hemalatha, S.N. Karthick, K. V. Hemalatha, M. Yi, H.J. Kim, M. Alagar, La-doped ZnO nanoflower as photocatalyst for methylene blue dye degradation under UV irradiation, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 27 (2016) 2367–2378.
<https://doi.org/10.1007/s10854-015-4034-8>.
- [29] S. Irtiq, A. Rahman, Photocatalytic and Photoluminescence Studies of La, Ce, and Dy Co-doped ZnO Nanoflowers, *Journal of The Institution of Engineers (India): Series E* 103 (2022) 259–270. <https://doi.org/10.1007/s40034-021-00233-1>.
- [30] I. Ahmada, Muahmmad Shoaib Akhtar, Ejaz Ahmada, Mukhtar Ahmada, Valérie Kellerc, Waheed Qamar Khand, N.R. Khalide, Rare earth co-doped ZnO photocatalysts: Solution combustion synthesis and environmental applications, *Sep Purif Technol* 237 (2020). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116328>.
- [31] A.A. Renita, Sathish S., Kumar P.S., Prabu D., Manikandan N., Iqbal M. A., Rajesh G., Rangasamy G., Emerging aspects of metal ions-doped zinc oxide photocatalyst in degradation of organic dyes and pharmaceutical pollutants - A review, *J Environ Manage* 344 (2023). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.118614>.
- [32] A. Khalid, P. Ahmad, R. Memon, L.F. Gado, M.U. Khandaker, H.A. Almukhlifi, Y. Modafer, N. Bashir, O. Abida, F.A. Alshammari, A. Timoumi, Structural, Optical, and Renewable Energy-Assisted Photocatalytic Dye Degradation Studies of ZnO, CuZnO, and CoZnO Nanostructures for Wastewater Treatment, *Separations* 10 (2023) 184.
<https://doi.org/10.3390/separations10030184>.

- [33] I. Jellal, K. Nouneh, H. Toura, M. Boutamart, S. Briche, J. Naja, B.M. Soucase, M.E. Touhami, Enhanced photocatalytic activity of supported Cu-doped ZnO nanostructures prepared by SILAR method, *Opt Mater (Amst)* 111 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110669>.
- [34] K. V. Karthik, A. V. Raghu, K.R. Reddy, R. Ravishankar, M. Sangeeta, N.P. Shetti, C.V. Reddy, Green synthesis of Cu-doped ZnO nanoparticles and its application for the photocatalytic degradation of hazardous organic pollutants, *Chemosphere* 287 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132081>.
- [35] I. Ben Amor, H. Hemmami, S.E. Laouini, M.S. Mahboub, A. Barhoum, Sol-Gel Synthesis of ZnO Nanoparticles Using Different Chitosan Sources: Effects on Antibacterial Activity and Photocatalytic Degradation of AZO Dye, *Catalysts* 12 (2022). <https://doi.org/10.3390/catal12121611>.
- [36] U.T. Nakate, Y.T. Yu, S. Park, Hydrothermal synthesis of ZnO nanoflakes composed of fine nanoparticles for H₂S gas sensing application, *Ceram Int* 48 (2022) 28822–28829. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.03.017>.
- [37] A. Ramesh, D.S. Gavaskar, P. Nagaraju, S. Duvvuri, S.R.K. Vanjari, C. Subrahmanyam, Mn-doped ZnO microspheres prepared by solution combustion synthesis for room temperature NH₃ sensing, *Applied Surface Science Advances* 12 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100349>.
- [38] C. V. Manzano, L. Philippe, A. Serrà, Recent progress in the electrochemical deposition of ZnO nanowires: synthesis approaches and applications, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 47 (2022) 772–805. <https://doi.org/10.1080/10408436.2021.1989663>.
- [39] M. Al Bitar, M. Khalil, R. Awad, Pure and lanthanum-doped zinc oxide nanoparticles: synthesis, characterization, and antibacterial activity, *Appl Phys A Mater Sci Process* 128 (2022). <https://doi.org/10.1007/s00339-022-05942-x>.
- [40] A. Apostoluk, Y. Zhu, P. Gautier, A. Valette, J.M. Bluet, T. Cornier, B. Masenelli, S. Daniele, Improved Visible Emission from ZnO Nanoparticles Synthesized via the Co-Precipitation Method, *Materials* 16 (2023). <https://doi.org/10.3390/ma16155400>.
- [41] R. Amari, E. Benrezgua, B. Deghfel, Z. Abdelhalim, M. Kamil Yaakob, W. Jeffrey Basirun, A. Boukhari, S. Kheawhom, A. Azmin Mohamad, Ni doping effect on the

- electronic, structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by Co-precipitation route, *Opt Mater (Amst)* 128 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112398>.
- [42] K. Singh, Nancy, H. Kaur, P.K. Sharma, G. Singh, J. Singh, ZnO and cobalt decorated ZnO NPs: Synthesis, photocatalysis and antimicrobial applications, *Chemosphere* 313 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137322>.
- [43] H. Liyanaarachchi, C. Thambiliyagodage, C. Liyanaarachchi, U. Samarakoon, Efficient photocatalysis of Cu doped TiO₂/g-C₃N₄ for the photodegradation of methylene blue, *Arabian Journal of Chemistry* 16 (2023) 104749. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.104749>.
- [44] Haibei. Tan, Zhang. Yabin, Bowen. Li, Hao. Yang, Haitao. Hou, Qinglin. Huang, Preparation of TiO₂-coated glass flat membrane and its photocatalytic degradation of methylene blue, *Ceram Int* 49 (2023) 17236–17244. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.02.089>.
- [45] M. Malik, S.M. Ibrahim, M.A. Nazir, A.A. Tahir, M.K. Tufail, S.S.A. Shah, A. Anum, M.A. Wattoo, A. ur Rehman, Engineering of a Hybrid g-C₃N₄/ZnO-W/Cox Heterojunction Photocatalyst for the Removal of Methylene Blue Dye, *Catalysts* 13 (2023). <https://doi.org/10.3390/catal13050813>.
- [46] M.C.R. Silva, S. Castro-Lopes, A.G. Jerônimo, R. Barbosa, A. Lins, P. Trigueiro, B.C. Viana, F.P. Araujo, J.A. Osajima, R.R. Peña-Garcia, Green Synthesis of Er-Doped ZnO Nanoparticles: An Investigation on the Methylene Blue, Eosin, and Ibuprofen Removal by Photodegradation, *Molecules* 29 (2024). <https://doi.org/10.3390/molecules29020391>.
- [47] A.S. Soares, F.P. Araujo, J.A. Osajima, Y. Guerra, B.C. Viana, R. Peña-Garcia, Nanotubes/nanorods-like structures of La-doped ZnO for degradation of Methylene Blue and Ciprofloxacin, *J Photochem Photobiol A Chem* 447 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.115235>.
- [48] K.S.Ahmad. Sohaimi, Juhana. Jaafar, M.H.D. Othman, M.A. Rahman, F. Aziz, S.Budi. Kurniawan, Faizuan. Abdullah, M.F.M. Shakhiah, A novel approach of photo-charging and dark-discharging mechanisms by using V₂O₅ / g-C₃N₄ photocatalysts for ciprofloxacin degradation, *Applied Catalysis B: Environment and Energy* 357 (2024) 124233. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2024.124233>.

- [49] H. Napolitano, A. Camargo, Y. Mascarenhas, I. Vencato, C. Lariucci, Análise da difração dos Raios X, n.d.
- [50] E.S. Ameh, A review of basic crystallography and x-ray diffraction applications, *International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 105 (2019) 3289–3302. <https://doi.org/10.1007/s00170-019-04508-1>.
- [51] A. Chauhan, Powder XRD Technique and its Applications in Science and Technology, *J Anal Bioanal Tech* 5 (2014). <https://doi.org/10.4172/2155-9872.1000212>.
- [52] RAMANSPECTROSCOPY, (n.d.).
- [53] raman2, (n.d.).
- [54] raman1, (n.d.).
- [55] C. Berthomieu, R. Hienerwadel, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, *Photosynth Res* 101 (2009) 157–170. <https://doi.org/10.1007/s11120-009-9439-x>.
- [56] K. Gerwert, C. Kötting, Fourier Transform Infrared (<scp>FTIR</scp>) Spectroscopy, in: *Encyclopedia of Life Sciences*, Wiley, 2010. <https://doi.org/10.1002/9780470015902.a0003112.pub2>.
- [57] Z. Bacsik, J. Mink, G. Keresztury, FTIR spectroscopy of the atmosphere. I. Principles and methods, *Appl Spectrosc Rev* 39 (2004) 295–363. <https://doi.org/10.1081/ASR-200030192>.
- [58] B.M. Weckhuysen, R.A. Schoonheydt, Recent progress in diffuse re[−]ectance spectroscopy of supported metal oxide catalysts, 1984.
- [59] B.M.. Weckhuysen, In-situ spectroscopy of catalysts, American Scientific Publishers, 2004.
- [60] S. Landi, I.R. Segundo, E. Freitas, M. Vasilevskiy, J. Carneiro, C.J. Tavares, Use and misuse of the Kubelka-Munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements, *Solid State Commun* 341 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2021.114573>.
- [61] M.A. Reshchikov, Measurement and analysis of photoluminescence in GaN, *J Appl Phys* 129 (2021). <https://doi.org/10.1063/5.0041608>.

- [62] J. Liqiang, Q. Yichun, W. Baiqi, L. Shudan, J. Baojiang, Y. Libin, F. Wei, F. Honggang, S. Jiazhong, Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90 (2006) 1773–1787. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2005.11.007>.
- [63] K. Akhtar, S.A. Khan, S.B. Khan, A.M. Asiri, Scanning electron microscopy: Principle and applications in nanomaterials characterization, in: *Handbook of Materials Characterization*, Springer International Publishing, 2018: pp. 113–145. https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2_4.
- [64] D.E. Newbury, N.W.M. Ritchie, Performing elemental microanalysis with high accuracy and high precision by scanning electron microscopy/silicon drift detector energy-dispersive X-ray spectrometry (SEM/SDD-EDS), *J Mater Sci* 50 (2014) 493–518. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8685-2>.
- [65] W. Zhou, R.P. Apkarian, Z. Lin Wang, D. Joy, *Fundamentals of Scanning Electron Microscopy*, n.d.
- [66] D.E. Newbury, N.W.M. Ritchie, Elemental mapping of microstructures by scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectrometry (SEM-EDS): Extraordinary advances with the silicon drift detector (SDD), *J Anal At Spectrom* 28 (2013) 973–988. <https://doi.org/10.1039/c3ja50026h>.
- [67] Ilker Kara, Y. Sarikavak, S.B. Lisesivdin, M. Kasap, Evaluation of morphological and chemical differences of gunshot residues in different ammunitions using SEM/EDS technique, *Environ Forensics* 17 (2016) 68–79. <https://doi.org/10.1080/15275922.2015.1133729>.
- [68] J. Brame, C. Griggs, *Surface Area Analysis Using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) Method Scientific Operating Procedure Series: SOP-C Environmental Laboratory*, 2016. www.erd.c.usace.army.mil.
- [69] N. Hwang, A.R. Barron, OpenStax-CNX module: m38278 1 BET Surface Area Analysis of Nanoparticles * This work is produced by OpenStax-CNX and licensed under the Creative Commons Attribution License 3.0 †, n.d. <http://cnx.org/content/m38278/1.1/>.
- [70] L. Jelinek, E. Kováts, *True Surface Areas from Nitrogen Adsorption Experiments*, Wiley Interscience: NewYork, 1994. <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>.

- [71] A.M. Henaish, O.M. Hemeda, A.M. Dorgham, I.A. Weinstein, T.S. Soliman, A. V. Trukhanov, S. V. Trukhanov, D. Zhou, M.A. Darwish, Structure and optoelectronic properties of ferroelectric PVA-PZT nanocomposites, *Opt Mater (Amst)* 138 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.113402>.
- [72] K. V. Karthik, A. V. Raghu, K.R. Reddy, R. Ravishankar, M. Sangeeta, N.P. Shetti, C.V. Reddy, Green synthesis of Cu-doped ZnO nanoparticles and its application for the photocatalytic degradation of hazardous organic pollutants, *Chemosphere* 287 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132081>.
- [73] R. Peña-Garcia, Y. Guerra, R. Milani, D.M. Oliveira, A.R. Rodrigues, E. Padrón-Hernández, The role of Y on the structural, magnetic and optical properties of Fe-doped ZnO nanoparticles synthesized by sol gel method, *J Magn Magn Mater* 498 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166085>.
- [74] S. Jian, Z. Tian, J. Hu, K. Zhang, L. Zhang, G. Duan, W. Yang, S. Jiang, Enhanced visible light photocatalytic efficiency of La-doped ZnO nanofibers via electrospinning-calcination technology, *Advanced Powder Materials* 1 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.apmate.2021.09.004>.
- [75] R. Peña-Garcia, Y. Guerra, R. Milani, D.M. Oliveira, F.R. de Souza, E. Padrón-Hernández, Influence of Ni and Sr on the structural, morphological and optical properties of ZnO synthesized by sol gel, *Opt Mater (Amst)* 98 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109427>.
- [76] S. Anitha, S. Muthukumaran, Structural, optical and antibacterial investigation of La, Cu dual doped ZnO nanoparticles prepared by co-precipitation method, *Materials Science and Engineering C* 108 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110387>.
- [77] A. Guler, L. Arda, N. Dogan, C. Boyraz, E. Ozugurlu, The annealing effect on microstructure and ESR properties of (Cu/Ni) co-doped ZnO nanoparticles, *Ceram Int* 45 (2019) 1737–1745. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.056>.
- [78] A. George, S.K. Sharma, S. Chawla, M.M. Malik, M.S. Qureshi, Detailed of X-ray diffraction and photoluminescence studies of Ce doped ZnO nanocrystals, *J Alloys Compd* 509 (2011) 5942–5946. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.03.017>.
- [79] M. Rocha, F.P. Araujo, S. Castro-Lopes, I.S. de Lima, E.C. Silva-Filho, J.A. Osajima, C.S. Oliveira, B.C. Viana, L.C. Almeida, Y. Guerra, R. Peña-Garcia, Synthesis of Fe–Pr

- co-doped ZnO nanoparticles: Structural, optical and antibacterial properties, *Ceram Int* 49 (2023) 2282–2295. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.09.196>.
- [80] M. Costa-Silva, F.P. Araujo, Y. Guerra, B.C. Viana, E.C. Silva-Filho, J.A. Osajima, L.C. Almeida, E. Skovroinski, R. Peña-Garcia, Photocatalytic, structural and optical properties of Ce–Ni co-doped ZnO nanodisks-like self-assembled structures, *Mater Chem Phys* 292 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126814>.
- [81] G.R. Neupane, A. Kaphle, P. Hari, Microwave-assisted Fe-doped ZnO nanoparticles for enhancement of silicon solar cell efficiency, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 201 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.110073>.
- [82] R. Ashraf, S. Riaz, Z.N. Kayani, S. Naseem, Structural and Magnetic Properties of Iron Doped ZnO Nanoparticles, in: *Mater Today Proc*, Elsevier Ltd, 2015: pp. 5384–5389. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.11.055>.
- [83] S. Castro-Lopes, Y. Guerra, A. Silva-Sousa, D.M. Oliveira, L.A.P. Gonçalves, A. Franco, E. Padrón-Hernández, R. Peña-Garcia, Influence of pH on the structural and magnetic properties of Fe-doped ZnO nanoparticles synthesized by sol gel method, *Solid State Sci* 109 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106438>.
- [84] R. França, F.P. Araujo, L. Neves, A. Melo, A. Lins, A.S. Soares, J.A. Osajima, Y. Guerra, L.C. Almeida, R.R. Peña-Garcia, Photoresponsive Activity of the $\text{Zn}_{0.94}\text{Er}_{0.02}\text{Cr}_{0.04}\text{O}$ Compound with Hemisphere-like Structure Obtained by Co-Precipitation, *Materials* 16 (2023). <https://doi.org/10.3390/ma16041446>.
- [85] N. Tiwari, S. Doke, A. Lohar, S. Mahamuni, C. Kamal, A. Chakrabarti, R.J. Choudhary, P. Mondal, S.N. Jha, D. Bhattacharyya, Local structure investigation of (Co, Cu) co-doped ZnO nanocrystals and its correlation with magnetic properties, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 90 (2016) 100–113. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2015.11.011>.
- [86] F. Ahmed, S. Kumar, N. Arshi, M.S. Anwar, B.H. Koo, C.G. Lee, Doping effects of Co^{2+} ions on structural and magnetic properties of ZnO nanoparticles, in: *Microelectron Eng*, 2012: pp. 129–132. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2011.03.149>.
- [87] K. N’Konou, M. Haris, Y. Lare, M. Baneto, K. Napo, P. Torchio, Effect of barium doping on structural and optical properties of zinc oxide nanoparticles synthesized by microwave hydrothermal method, *Phys Status Solidi B Basic Res* 253 (2016) 260–266. <https://doi.org/10.1002/pssb.201552177>.

- [88] H. Fatima, M.R. Azhar, M. Khiadani, Y. Zhong, W. Wang, C. Su, Z. Shao, Prussian blue-conjugated ZnO nanoparticles for near-infrared light-responsive photocatalysis, *Mater Today Energy* 23 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2021.100895>.
- [89] P. Kumar, A.K. Yadav, A.G. Joshi, D. Bhattacharyya, S.N. Jha, P.C. Pandey, Influence of Li co-doping on structural property of sol-gel derived terbium doped zinc oxide nanoparticles, *Mater Charact* 142 (2018) 593–601. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.06.024>.
- [90] F. Kabir, A. Murtaza, A. Saeed, A. Ghani, A. Ali, S. Khan, K. Li, Q. Zhao, K.K. Yao, Y. Zhang, S. Yang, Structural, optical and magnetic behavior of (Pr, Fe) co-doped ZnO based dilute magnetic semiconducting nanocrystals, *Ceram Int* 48 (2022) 19606–19617. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.03.096>.
- [91] W.A. Freitas, B.E.C.F. Soares, M.S. Rodrigues, P. Trigueiro, L.M.C. Honório, R. Peña-Garcia, A.C.S. Alcântara, E.C. Silva-Filho, M.G. Fonseca, M.B. Furtini, J.A. Osajima, Facile synthesis of ZnO-clay minerals composites using an ultrasonic approach for photocatalytic performance, *J Photochem Photobiol A Chem* 429 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.113934>.
- [92] S. Akir, A. Barras, Y. Coffinier, M. Bououdina, R. Boukherroub, A.D. Omrani, Eco-friendly synthesis of ZnO nanoparticles with different morphologies and their visible light photocatalytic performance for the degradation of Rhodamine B, *Ceram Int* 42 (2016) 10259–10265. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.153>.
- [93] N. Talebian, S.M. Amininezhad, M. Doudi, Controllable synthesis of ZnO nanoparticles and their morphology-dependent antibacterial and optical properties, *J Photochem Photobiol B* 120 (2013) 66–73. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2013.01.004>.
- [94] F.P. Araujo, P. Trigueiro, L.M.C. Honório, D.M. Oliveira, L.C. Almeida, R.P. Garcia, A.O. Lobo, W. Cantanhêde, E.C. Silva-Filho, J.A. Osajima, Eco-friendly synthesis and photocatalytic application of flowers-like ZnO structures using Arabic and Karaya Gums, *Int J Biol Macromol* 165 (2020) 2813–2822. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.10.132>.
- [95] F.P. Araujo, P. Trigueiro, L.M.C. Honório, M.B. Furtini, D.M. Oliveira, L.C. Almeida, R.R.P. Garcia, B.C. Viana, E.C. Silva-Filho, J.A. Osajima, A novel green approach based

- on ZnO nanoparticles and polysaccharides for photocatalytic performance, *Dalton Transactions* 49 (2020) 16394–16403. <https://doi.org/10.1039/d0dt01128b>.
- [96] M. Costa-Silva, F.P. Araujo, Y. Guerra, B.C. Viana, E.C. Silva-Filho, J.A. Osajima, L.C. Almeida, E. Skovroinski, R. Peña-Garcia, Photocatalytic, structural and optical properties of Ce–Ni co-doped ZnO nanodisks-like self-assembled structures, *Mater Chem Phys* 292 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126814>.
- [97] M. Rocha, F.P. Araujo, S. Castro-Lopes, I.S. de Lima, E.C. Silva-Filho, J.A. Osajima, C.S. Oliveira, B.C. Viana, L.C. Almeida, Y. Guerra, R. Peña-Garcia, Synthesis of Fe–Pr co-doped ZnO nanoparticles: Structural, optical and antibacterial properties, *Ceram Int* 49 (2023) 2282–2295. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.09.196>.
- [98] A.S. Soares, F.P. Araujo, R. França, J.A. Osajima, Y. Guerra, S. Castro-Lopes, E.C. Silva-Filho, F.E. Santos, L.C. Almeida, B.C. Viana, R.R. Peña-Garcia, Effect of pH on the growth and ibuprofen photocatalytic response of $Zn_{1-x}Co_xO$ compound synthesized by the co-precipitation method, *J Mater Res* 38 (2023) 2439–2452. <https://doi.org/10.1557/s43578-023-00980-4>.
- [99] S. Anandan, S. Muthukumaran, M. Ashokkumar, Structural and optical properties of Y, Cu co-doped ZnO nanoparticles by sol-gel method, *Superlattices Microstruct* 74 (2014) 247–260. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2014.07.008>.
- [100] T. Jia, W. Wang, F. Long, Z. Fu, H. Wang, Q. Zhang, Fabrication, characterization and photocatalytic activity of La-doped ZnO nanowires, *J Alloys Compd* 484 (2009) 410–415. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.04.153>.
- [101] I. Sugihartono, S.T. Tan, A. Arkundato, R. Fahdiran, I. Isnaeni, E. Handoko, S. Budi, A.S. Budi, The Effect of Al-Cu Co-Dopants on Morphology, Structure, and Optical Properties of ZnO Nanostructures, *Materials Research* 26 (2023). <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2022-0499>.
- [102] M.K. Abdel-Latif, M. Mobarak, N. Revaprasadu, A.H. Ashraf, W. Othman, M.M. Khalefa, A.A. Aboud, M. Ismail, Effect of doping on the structural, optical and electrical properties of La-doped ZnO thin films, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 34 (2023). <https://doi.org/10.1007/s10854-022-09477-y>.
- [103] B. Khanizadeh, M. Khosravi, M.A. Behnajady, A. Shamel, B. Vahid, Mg and La Co-doped ZnO nanoparticles prepared by sol– gel method: Synthesis, characterization and

- photocatalytic activity, *Periodica Polytechnica Chemical Engineering* 64 (2020) 61–74. <https://doi.org/10.3311/PPch.12959>.
- [104] T.G. Oliveira, Y. Guerra, S. Araujo-Barbosa, S.B.S. Gusmão, A.O. Lobo, E.C. Silva-Filho, F.E.P. Santos, R. Peña-Garcia, B.C. Viana, Titanate nanotubes and their magnetic properties: Effect of ion exchange and calcination temperature, *J Mater Res* 38 (2023) 1332–1348. <https://doi.org/10.1557/s43578-023-00893-2>.
- [105] M. Gonçalves, J. Matilla-Arias, F.P. Araujo, Y. Guerra, B.C. Viana, E.C. Silva-Filho, J.A. Osajima, L.C. Almeida, A. Franco, R. Peña-Garcia, Investigation of structural, optical and magnetic properties of $Y_{3-x}Ce_xFe_5-yEr_yO_{12}$ compound, *Physica B Condens Matter* 644 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2022.414231>.
- [106] A. Fernández, F.P. Araujo, Y. Guerra, S. Castro-Lopes, J. Matilla-Arias, I.S. de Lima, E.C. Silva-Filho, J.A. Osajima, F. Guerrero, R. Peña-Garcia, Synthesis of coral-like structures of Pr–Yb co-doped YIG: Structural, optical, magnetic and antimicrobial properties, *Journal of Rare Earths* 42 (2024) 543–554. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2023.03.006>.
- [107] P. Norouzzadeh, K. Mabhouti, M.M. Golzan, R. Naderali, Investigation of structural, morphological and optical characteristics of Mn substituted Al-doped ZnO NPs: A Urbach energy and Kramers-Kronig study, *Optik (Stuttg)* 204 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164227>.
- [108] B. Choudhury, A. Choudhury, Oxygen defect dependent variation of band gap, Urbach energy and luminescence property of anatase, anatase-rutile mixed phase and of rutile phases of TiO_2 nanoparticles, *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct* 56 (2014) 364–371. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2013.10.014>.
- [109] A. Janotti, C.G. Van De Walle, Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor, *Reports on Progress in Physics* 72 (2009). <https://doi.org/10.1088/0034-4885/72/12/126501>.
- [110] N.Q. Yang, J. Li, Y.N. Wang, J. Ma, Investigation of photocatalytic properties based on Fe and Ce Co-doped ZnO via hydrothermal method and first principles, *Mater Sci Semicond Process* 131 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.105835>.
- [111] S. Kumari, D. Suthar, Himanshu, N. Kumari, M.S. Dhaka, Understanding Grain Growth Mechanism in Vacuum Evaporated CdTe Thin Films by Different Halide Treatments: An Evolution of Ion Size Impact on Physical Properties for Solar Cell Applications,

- Comments on Inorganic Chemistry 43 (2023) 429–464.
<https://doi.org/10.1080/02603594.2022.2142938>.
- [112] A. Ghosh, R.N.P. Choudhary, Optical emission and absorption spectra of Zn-ZnO core-shell nanostructures, *J Exp Nanosci* 5 (2010) 134–142.
<https://doi.org/10.1080/17458080903321829>.
- [113] K. Punia, G. Lal, S. Dalela, S.N. Dolia, P.A. Alvi, S.K. Barbar, K.B. Modi, S. Kumar, A comprehensive study on the impact of Gd substitution on structural, optical and magnetic properties of ZnO nanocrystals, *J Alloys Compd* 868 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159142>.
- [114] A.S. Sá, R.P. Feitosa, L. Honório, R. Peña-Garcia, L.C. Almeida, J.S. Dias, L.P. Brazuna, T.G. Tabuti, E.R. Triboni, J.A. Osajima, E.C. da Silva-Filho, A brief photocatalytic study of zno containing cerium towards ibuprofen degradation, *Materials* 14 (2021).
<https://doi.org/10.3390/ma14195891>.
- [115] K. Punia, G. Lal, P.A. Alvi, S.N. Dolia, S. Dalela, K.B. Modi, S. Kumar, A comparative study on the influence of monovalent, divalent and trivalent doping on the structural, optical and photoluminescence properties of Zn_{0.96}T_{0.04}O (T: Li⁺, Ca²⁺ & Gd³⁺) nanoparticles, *Ceram Int* 45 (2019) 13472–13483.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.048>.
- [116] S. Muthukumaran, R. Gopalakrishnan, Structural, FTIR and photoluminescence studies of Cu doped ZnO nanopowders by co-precipitation method, *Opt Mater (Amst)* 34 (2012) 1946–1953. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.06.004>.
- [117] P. Pascariu, I.V. Tudose, M. Sucheai, E. Koudoumas, N. Fifer, A. Airinei, Preparation and characterization of Ni, Co doped ZnO nanoparticles for photocatalytic applications, *Appl Surf Sci* 448 (2018) 481–488. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.124>.
- [118] M. Silambarasan, T. Soga, Raman and Photoluminescence Studies of Ag and Fe-doped ZnO Nanoparticles Growth and characterization of metal doped organic crystals. View project Studies on Tandem solar cells View project, 2015.
<https://www.researchgate.net/publication/275155840>.
- [119] M. Sajjad, I. Ullah, M.I. Khan, J. Khan, M.Y. Khan, M.T. Qureshi, Structural and optical properties of pure and copper doped zinc oxide nanoparticles, *Results Phys* 9 (2018) 1301–1309. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.04.010>.

- [120] P. Hemalatha, S.N. Karthick, K. V. Hemalatha, M. Yi, H.J. Kim, M. Alagar, La-doped ZnO nanoflower as photocatalyst for methylene blue dye degradation under UV irradiation, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 27 (2016) 2367–2378. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-4034-8>.
- [121] Y. Xu, S. Wu, X. Li, H. Meng, X. Zhang, Z. Wang, Y. Han, Ag nanoparticle-functionalized ZnO micro-flowers for enhanced photodegradation of herbicide derivatives, *Chem Phys Lett* 679 (2017) 119–126. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.04.091>.
- [122] S. Irtiq, A. Rahman, Photocatalytic Studies of La,Ce Co-Doped ZnO Nanoparticles, *Russian Journal of Applied Chemistry* 93 (2020) 1906–1919. <https://doi.org/10.1134/S1070427220120137>.
- [123] S. Suwanboon, P. Amornpitoksuk, A. Sukolrat, N. Muensit, Optical and photocatalytic properties of La-doped ZnO nanoparticles prepared via precipitation and mechanical milling method, *Ceram Int* 39 (2013) 2811–2819. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.09.050>.
- [124] L.T.T. Nguyen, L.T.H. Nguyen, A.T.T. Duong, B.D. Nguyen, N.Q. Hai, V.H. Chu, T.D. Nguyen, L.G. Bach, Preparation, characterization and photocatalytic activity of La-doped zinc oxide nanoparticles, *Materials* 12 (2019). <https://doi.org/10.3390/ma12081195>.
- [125] J.C. González-Crisostomo, R. López-Juárez, V. Petranovskii, Photocatalytic degradation of rhodamine B dye in aqueous suspension by ZnO and M-ZnO (M = La³⁺, Ce³⁺, Pr³⁺ and Nd³⁺) nanoparticles in the presence of UV/H₂O₂, *Processes* 9 (2021). <https://doi.org/10.3390/pr9101736>.
- [126] A.N. Kadam, T.G. Kim, D.S. Shin, K.M. Garadkar, J. Park, Morphological evolution of Cu doped ZnO for enhancement of photocatalytic activity, *J Alloys Compd* 710 (2017) 102–113. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.150>.
- [127] N.S. George, S. Anil Kadam, S. Sreehari, L. Maria Jose, Y. Ron Ma, A. Aravind, Inquest on photocatalytic and antibacterial traits of low composition Cu doped ZnO nanoparticles, *Chem Phys Lett* 815 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2023.140351>.
- [128] I. Loyola Poul Raj, A. Jegatha Christy, R. David Prabu, N. Chidhambaram, M. Shkir, S. AlFaify, A. Khan, Significance of Ni doping on structure-morphology-

- photoluminescence, optical and photocatalytic activity of CBD grown ZnO nanowires for opto-photocatalyst applications, *Inorg Chem Commun* 119 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.108082>.
- [129] L.T.T. Nguyen, L.T.H. Nguyen, A.T.T. Duong, B.D. Nguyen, N.Q. Hai, V.H. Chu, T.D. Nguyen, L.G. Bach, Preparation, characterization and photocatalytic activity of La-doped zinc oxide nanoparticles, *Materials* 12 (2019). <https://doi.org/10.3390/ma12081195>.
- [130] Q.-Y. Zhang, F.-J. Liu, P.-A. Gao, X.-M. Zhao, L. Wang, H.-X. Guo, Magnetic properties and photocatalytic mechanism of magnetic separable M-type strontium ferrite photocatalyst, *Mater Res Express* 6 (2019) 095520. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab31a0>.
- [131] I.M.A. Hasan, A.R. Tawfik, F.H. Assaf, GC/MS screening of buckthorn phytochemicals and their use to synthesize ZnO nanoparticles for photocatalytic degradation of malachite green dye in water, *Water Science and Technology* 85 (2022) 664–684. <https://doi.org/10.2166/wst.2021.638>.
- [132] T.K. Truong, T. Van Doan, H.H. Tran, H. Van Le, V.Q. Lam, H.N. Tran, T.M. Cao, V. Van Pham, Effect of Cr Doping on Visible-Light-Driven Photocatalytic Activity of ZnO Nanoparticles, *J Electron Mater* 48 (2019) 7378–7388. <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07566-z>.
- [133] F.P. Araujo, L.M.C. Honorio, I.S. Lima, P. Trigueiro, L.C. Almeida, P.B.A. Fechine, F.E.P. Santos, R. Peña-Garcia, E.C. Silva-Filho, J.A. Osajima, New composite TiO₂/natural gums for high efficiency in photodiscoloration process, *Ceram Int* 46 (2020) 15534–15543. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.100>.
- [134] W.V. de Oliveira, A.Í.S. Moraes, L.M.C. Honorio, P.A. Trigueiro, L.C. Almeida, R.R.P. Garcia, B.C. Viana, M.B. Furtini, E.C. Silva-Filho, J.A. Osajima, TiO₂ Immobilized on Fibrous Clay as Strategies to Photocatalytic Activity, *Materials Research* 23 (2020). <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2019-0463>.
- [135] M.O. Miranda, B.C. Viana, L.M. Honório, P. Trigueiro, M.G. Fonseca, F. Franco, J.A. Osajima, E.C. Silva-Filho, Oxide-Clay Mineral as Photoactive Material for Dye Discoloration, *Minerals* 10 (2020) 132. <https://doi.org/10.3390/min10020132>.

